

二氧化氯对水源水中摇蚊幼虫灭活效果的研究

孙兴滨^{1,2*}, 王树涛², 崔福义² (1.东北林业大学环境科学系, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2.哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 采用二氧化氯和液氯灭活蒸馏水中的第 1 龄期摇蚊幼虫, 在此基础上, 考察了人工配水和天然原水中二氧化氯对 1 龄摇蚊幼虫的灭活特征, 探讨了原水温度和 pH 值对二氧化氯灭活 1 龄摇蚊幼虫的影响。结果表明, 与液氯相比, 二氧化氯对 1 龄摇蚊幼虫具有更好的灭活作用, 投加量 1.5mg/L, 接触 30min 可以达到 100% 的灭活率; pH 值在 5.5~8.1 变化对二氧化氯的灭活效果不会产生影响; 二氧化氯对 1 龄摇蚊幼虫的灭活率随 TOC 的增加而降低; 在 10~30℃, 温度升高能够提高二氧化氯的灭活效果, 当原水温度从 30℃ 降低到 15℃ 时灭活率下降为 84.5%。

关键词: 摇蚊幼虫; 二氧化氯; 灭活

中图分类号: X524, TU991.25

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2009)06-0617-05

Effects of chlorine dioxide on the inactivation of the chironomid larvae. SUN Xing-bin^{1,2*}, WANG Shu-tao², CUI Fu-yi² (1. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2009, 29(6): 617~621

Abstract: Comparative experiments on the inactivation of the first instar larvae of chironomid in distilled water by chlorine and chlorine dioxide were conducted. In addition, inactivation effects of chlorine dioxide on the first instar larvae of chironomid in artificial water and raw water were evaluated. And batch experiments were performed in order to analyze the influence of pH value and temperature on the inactivation efficiency of chironomid larvae with chlorine dioxide. Chlorine dioxide possessed better inactivation effect than chlorine and complete inactivation of chironomid larvae was obtained at dose of 1.5mg/L of chlorine dioxide with 30min disposal. The pH value in range of 5.5~8.1 did not affect the inactivation efficiency of chlorine dioxide. The inactivation efficiency of chironomid larvae decreased as TOC concentration increased. With regard to the temperature, the inactivation efficiency of chironomid larvae was significantly improved with the temperature increasing within the range of 15~30℃. The inactivation rate was reduced to 84.5% when temperature reduced from 30℃ to 15℃.

Key words: chironomid larvae; chlorine dioxide; inactivation

由于天然水体污染程度的加重, 直接导致摇蚊幼虫在水库、湖泊水源水中大量孳生, 使营浮游生活的第 1 龄期幼虫出现在城市净水工艺中^[1]。尽管目前并没有证实摇蚊幼虫会威胁到公众健康^[2], 但是大多数人常常把这些生物的存在和饮用水不卫生联系起来, 引起人们对水质信心的下降。

国内外许多城市净水工艺中都相继发生过比较严重的摇蚊幼虫污染事件^[3]。国外用除虫菊酯、苏云金杆菌灭活摇蚊幼虫^[4], 但会造成二次污染, 国内一些自来水公司采用喷雾驱蚊方法、化学药剂浸泡等措施应急^[5]。

摇蚊幼虫属于底栖生物, 其 1 龄幼虫营浮游生活, 2~4 龄幼虫营底栖生活, 这使得城市水源水中 1 龄幼虫可以随原水进入饮用水处理工艺中, 因此对原水中 1 龄幼虫进行有效灭活是解决净水处理工艺中摇蚊幼虫污染问题的关键。本实验室的前期研究证实, 随着摇蚊幼虫龄期的增长, 其抗氧化性急剧增强^[6]。近年来, 一些学者研究了二

收稿日期: 2008-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(503780262); 黑龙江省自然科学基金(E200812); 中国博士后基金资助项目(20070420882)

* 责任作者, 副教授, sunxingbin1025@163.com

氧化氯对 4 龄摇蚊幼虫的灭活效果^[7-8],尚缺乏二氧化氯灭活 1 龄摇蚊幼虫的研究报道.本研究针对水厂原水中存在的 1 龄幼虫,对比了氯气、二氧化氯杀灭蒸馏水中摇蚊幼虫的实际效果,在此基础上,分析了二氧化氯作为预氧化剂对水厂原水中摇蚊幼虫的灭活效果及影响因素,为解决给水处理工艺中摇蚊幼虫污染问题提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用摇蚊幼虫接种自野外,经标准方法培养繁殖后供试验使用^[9].试验所用 1 龄幼虫均从实验室建立的种群中获得,通过测定头壳宽度确定龄期.摇蚊幼虫的死亡标准以玻璃棒轻压尾部 3 次后不做“8”运动为准^[10].

用亚氯酸钠和硫酸反应,经亚氯酸钠吸收得纯二氧化氯,用连续碘量法测定其浓度.采用次氯酸钠溶液代替液氯,并折算氯气浓度,用碘量法测定其有效氯的含量.

人工配水采用腐殖酸配制.腐殖酸为市售化学纯试剂,主要元素组成为碳(62.53%)、氢(4.80%)、氧(32.34%).制备过程如下:将一定量固体腐殖酸加入 2.0mol/L NaOH 溶液中,充分搅拌并超声破碎 30min,4℃避光静置数月;按一定比例稀释之后用 0.45μm 滤膜过滤 2 次(TOC 约为 800mg/L).深圳水库原水水质:温度 25℃、pH 6.5、浊度 10.5 NTU、COD_{Mn} 2.98 mg/L、藻类 1.5×10⁷ 个/L.

1.2 试验方法

首先以蒸馏水为试验水样,在温度为 25℃、pH 7.0 条件下,对液氯和二氧化氯对 1 龄摇蚊幼虫的灭活性能进行考察.然后采用不同 TOC 浓度的腐殖酸溶液作为试验水样,在水温 25℃、pH 7.0,接触时间 30min 条件下,确定水体中有机物含量对二氧化氯灭活效果的影响.

以深圳水库的水源水为对象研究原水中 1 龄幼虫的灭活效果,二氧化氯的浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mg/L.并通过改变 pH 值和水温,考察不同 pH 值和水温条件下二氧化氯的灭活效果.

试验均在 1000mL 烧杯中进行,摇蚊幼虫的

密度为 15 个/L,每一试验组设置 3 个平行样,每组均设空白对照.由于摇蚊幼虫存在自然死亡,试验中死亡率采用 Abbott 公式加以校正,并用 Duncan's 新复方极差法进行方差分析.

2 结果与讨论

2.1 液氯和二氧化氯的灭活效果比较

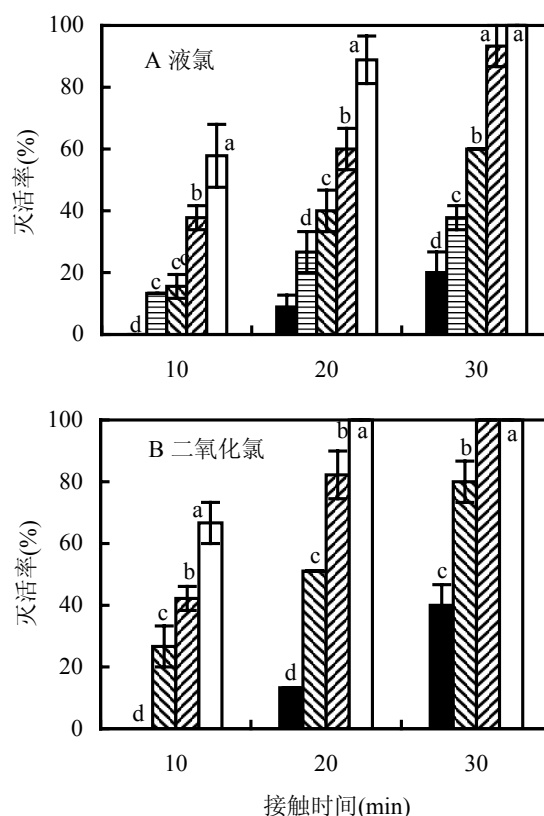


图 1 液氯和二氧化氯对蒸馏水中 1 龄幼虫的灭活效果
Fig.1 Inactivation effects of chlorine and chlorine dioxide on the 1st instar larvae of chironomid in distilled water

A: ■ 8mg/L ■ 12mg/L ■ 16mg/L ■ 20mg/L □ 24mg/L
B: ■ 0.5mg/L ■ 1.0mg/L ■ 1.5mg/L □ 2.0mg/L

不同字母表示在 0.05 水平上差异显著,下同

由图 1 可见,液氯达到 100%灭活率需要 24mg/L,而 1.5mg/L 二氧化氯,接触 30min 能够达到 100%的灭活率.摇蚊幼虫体表结构的保护作用是水体中低等生物如细菌、病毒的细胞壁或病毒衣壳所不能达到的.氧化剂通过破坏摇蚊幼虫的体壁结构,直接对其体内生命物质进行杀灭.因此氧化剂氧化能力的强弱成为对其进行有效灭活的关键所在^[11].与液氯相比,二氧化氯的有效氯含量为 263%^[12],它的氧化性理论

上是液氯的 2.6 倍,使其对 1 龄幼虫具有更强的氧化作用.此外,氯气水解后带负电荷的 OCl^- 几乎不起杀菌作用,而中性的 HOCl 可起杀菌作用^[13].与之相比,以单分子型体存在的二氧化氯容易吸附摇蚊幼虫体表,进而穿过其体壁,与其中的细胞反应.

2.2 有机物含量对二氧化氯灭活摇蚊幼虫的影响

由图 2 可见,二氧化氯对 1 龄幼虫的灭活率随着有机物含量的增加而降低.出现此情况的原因是水体中的部分还原类有机物质消耗了一部分氧化剂,导致其灭活率降低.但较高浓度的二氧化氯对摇蚊幼虫仍然可以达到很好的灭活效果.

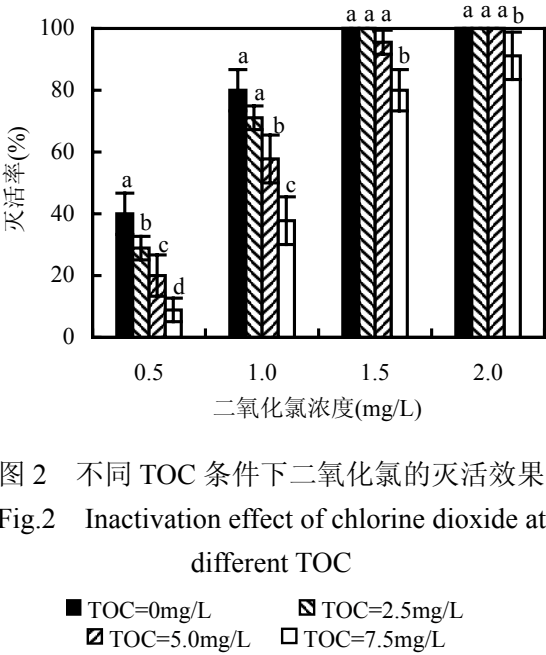


图 2 不同 TOC 条件下二氧化氯的灭活效果
Fig.2 Inactivation effect of chlorine dioxide at different TOC

2.3 原水中 1 龄幼虫的灭活效果

由图 3 可见,在二氧化氯浓度较低的情况下 (0.5,1.0mg/L),天然原水中 1 龄幼虫的灭活率显著小于以蒸馏水为底质的灭活试验,二者差异显著($t=3.656, P<0.05$).而随着二氧化氯浓度的增加,这种差距在逐渐缩小,分析其原因:一是当二氧化氯浓度增加,氧化原水中还原性物质的二氧化氯占的比例较小,因而二氧化氯的灭活过程受水体中还原性物质的影响程度减弱.此外,由于摇蚊幼虫坚硬的体表结构的保护作用,二氧化氯分子穿透摇蚊幼虫体壁进入其体内是二氧化氯灭活过程的限制步骤,它需要有足够的有效二氧化氯浓

度和作用时间.所以随着二氧化氯浓度的提高,水体中大量有效的二氧化氯剩余,实际水源水中 1 龄幼虫的灭活率迅速提高.

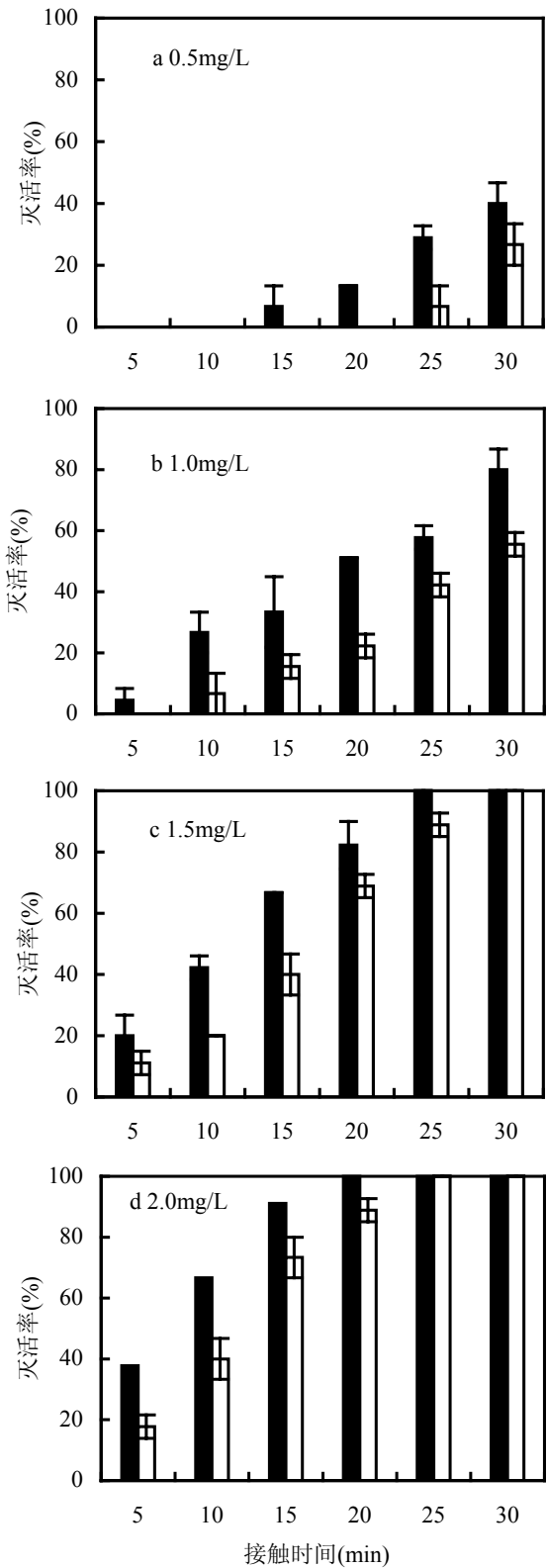


图 3 二氧化氯对蒸馏水与原水中 1 龄幼虫的灭活效果
Fig.3 Inactivation effect of chlorine dioxide on the 1st instar larvae in raw and distilled water

■ 蒸馏水 □ 原水

试验结果表明,二氧化氯浓度 1.5mg/L,接触 30min 可以完全灭活原水中的 1 龄摇蚊幼虫.武海霞等^[8]的研究证实,9mg/L 二氧化氯对 4 龄摇蚊幼虫的灭活率可达到 100%,二者差别显著.这主要由于所选摇蚊幼虫虫龄不同. Powlesland 等^[14]证明 1 龄摇蚊幼虫是最敏感的阶段,2 龄幼虫的耐受性比 1 龄幼虫高 2 倍,原因在于第 1 龄期幼虫的比表面积大,代谢活性高,与环境的关系更为密切.此外,还与随龄期增加幼虫表皮增厚有关.

2.4 原水 pH 值对灭活效果的影响

由图 4 可见,二氧化氯对原水中 1 龄幼虫的灭活效果受 pH 值影响较小.相同投量下不同 pH 值条件下的灭活率均值间差异不显著($P>0.05$).投量 1.5mg/L 时,接触 30min 不同 pH 值条件下的灭活率都可以达到 100%.Liyanage 等^[15]进行了二氧化氯灭活隐孢子虫卵囊的试验,并证实二氧化氯起主要灭活作用,而不是其自身的消毒产物(ClO_2^- 和 ClO_3^-).与液氯不同,二氧化氯在水中不水解,并在较宽的 pH 值范围内(pH 6~9)是稳定的,故在此范围内二氧化氯对病毒和孢子等多数微生物的灭活效果受水体 pH 值的影响较小^[16].

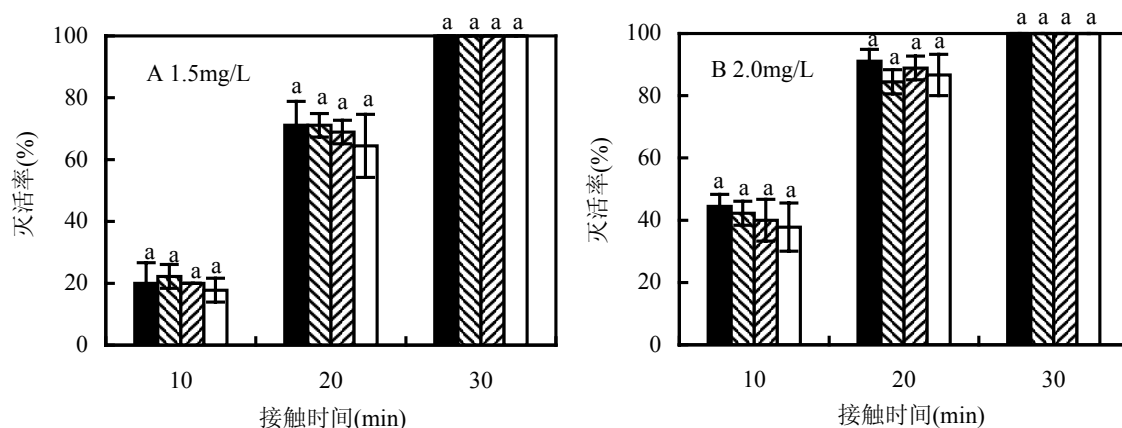


图 4 不同 pH 值条件下 1.5, 2.0mg/L 二氧化氯的灭活效果

Fig.4 Inactivation effect of 1.5, 2.0mg/L chlorine dioxide at various pH values

■ pH=5.5 ▨ pH=6.3 ▩ pH=7.0 □ pH=8.1

2.5 原水温度对灭活效果的影响

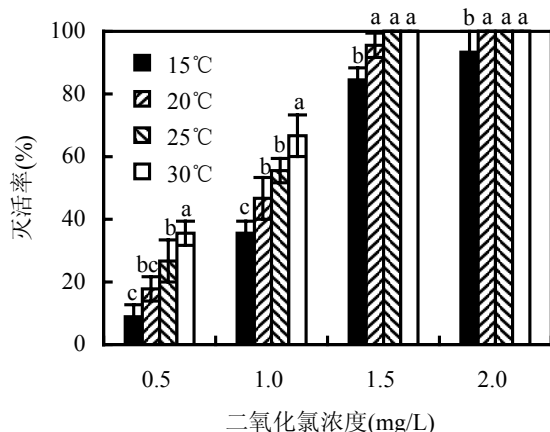


图 5 水温对二氧化氯灭活效果的影响

Fig.5 Effect of water temperature on inactivation efficiency of chlorine dioxide

由图 5 可见,当水温从 25℃ 降至 20℃ 时,灭活

率的下降幅度不明显.15℃ 时的灭活率均显著低于 20℃.当水温从 25℃ 提高至 30℃,0.5,1.0mg/L 二氧化氯对 1 龄幼虫的灭活率从 26.7%,55.5% 显著增加到 35.5%, 66.7%.上述结果表明,1.5mg/L 的二氧化氯在 25~30℃ 范围内对原水中 1 龄幼虫的灭活率可以达到 100%,但在低于 20℃ 条件下却需要相应提高二氧化氯浓度.

研究表明,温度越高化学氧化剂的消毒效果越好,低温时(<20℃)每上升 10℃,细菌死亡率成倍增长^[17],所以二氧化氯对微生物的灭活效果在一定范围内符合正温度系数规律.与微生物不同,二氧化氯对摇蚊幼虫的灭活过程可分为 2 个阶段:二氧化氯在破坏幼虫体壁的同时透过其坚硬的体壁结构进入体内;进入体内的化学氧化剂凭借其强的氧化潜能破坏幼虫的组织细胞,达到灭

活的目的.所以在整个灭活过程中二氧化氯对摇蚊幼虫组织细胞的作用效果同样受到温度的影响.温度高时二氧化氯与摇蚊幼虫组织细胞的反应速率加快,导致摇蚊幼虫的灭活率增加;温度低时二氧化氯与摇蚊幼虫组织细胞的反应速率变缓,灭活过程延长.

3 结论

3.1 与液氯相比,二氧化氯对蒸馏水中摇蚊幼虫的灭活效果更为理想,1.5mg/L 二氧化氯,接触 30min 可以达到 100%的灭活率,而 24mg/L 液氯才能达到同样的效果.二氧化氯对 1 龄幼虫的灭活率随着有机物含量的增加而降低.

3.2 在二氧化氯浓度较低的条件(0.5,1.0mg/L),天然原水中 1 龄幼虫的灭活率显著小于以蒸馏水为底质的灭活试验.而随着二氧化氯投量的增加,这种差距逐渐缩小,当浓度为 1.5mg/L 时,接触 30min,原水中 1 龄幼虫的灭活率同样可以达到 100%.

3.3 二氧化氯对原水中 1 龄幼虫的灭活效果受 pH 值影响较小.二氧化氯对摇蚊幼虫的灭活效果在一定范围内符合正温度系数规律.1.5mg/L 的二氧化氯在 25~30℃时,对原水中 1 龄幼虫的灭活率可以达到 100%,但在低于 20℃条件下需要相应提高二氧化氯投量.

参考文献:

- [1] Osano O, Admiraal W, Klamer H J C, et al. Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius* [J]. Environmental Pollution, 2002,119(2):195-202.
- [2] Van Lieverloo J H M, Bosboom D W, Bakker G L, et al. Sampling and quantifying invertebrates from drinking water distribution mains [J]. Water Research, 2004,38(3):1101-1112.
- [3] 周 令,张金松,雷萍等.净水工艺中红虫污染治理的研究动态 [J]. 给水排水, 2003,29(1):25-28.
- [4] Alexander M K. New strategies for the control of the parthenogenetic chironomid [J]. Journal of the American Mosquito Control Association, 1997,13(2):189-192.
- [5] 崔福义,安 东,孙兴滨,等.水体中摇蚊幼虫的孳生规律及其控制途径 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004,5(7):1-4.
- [6] 孙兴滨,崔福义.给水处理过程中摇蚊幼虫的氧化杀灭与去除 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007,39(2):242-245.
- [7] 黄廷林,武海霞,宋李桐.饮用水中摇蚊幼虫生长习性与灭活实验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2006,38(3):420-424.
- [8] 武海霞,黄廷林,陈千皎.二氧化氯灭活供水系统中摇蚊幼虫的实验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2006,38(1):42-46.
- [9] Crane M, Sildanchandra W, Kheir R, et al. Relationship between biomarker activity and developmental endpoints in *Chironomus riparius* Meigen exposed to an organophosphate insecticide [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002,53(3):19-24.
- [10] 宋志慧,陈天乙,刘如冰.三丁基锡对摇蚊幼虫的毒性作用 [J]. 环境科学, 1998,19(2):87-88.
- [11] Driedger A M, Rennecker J L, Mariñas B J. Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine [J]. Water Research, 2000,34(14):3591-3597.
- [12] Huang J L, Wang L, Ren N Q. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water [J]. Water Research, 1997,31(3):607-613.
- [13] 黄君礼.新型水处理剂—二氧化氯技术及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2002:186-188.
- [14] Powlesland C, George J. Acute and chronic toxicity of nickel to *Chironomus riparis* (Meigen) [J]. Environmental Pollution Series A: Ecological and Biological, 1986,42(1):47-64.
- [15] Liyanage L R J, Finch G R, Belosevic M. Sequential disinfection of *Cryptosporidium parvum* by ozone and chlorine dioxide [J]. Ozone Science and Engineering, 1997,58(19):409-423.
- [16] Hoigné J, Bader H. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water—I. rate constants for inorganic and organic compounds [J]. Water Research, 1994,28(1):45-55.
- [17] Hsu B M, Yen H H. Removal of *Giardia* and *Cryptosporidium* in drinking water Treatment: a pilot-scale study [J]. Water Research, 2003,37(8):1111-1117.

作者简介: 孙兴滨(1970-),男,黑龙江哈尔滨人,副教授,博士,主要从事水污染控制技术与原理研究.发表论文 20 余篇.