

臭氧对水中摇蚊幼虫氧化灭活效能试验

左金龙^{1,2}, 孙兴滨^{1,3}, 崔福义¹, 侯兆超³, 岳超²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, sunxingbin1025@163.com; 2. 哈尔滨商业大学
环境工程系, 哈尔滨 150076; 3. 东北林业大学 环境科学系, 哈尔滨 150040)

摘要: 为确定臭氧对原水中摇蚊幼虫的灭活性能, 进行臭氧和液氯灭活蒸馏水中第1龄期摇蚊幼虫的对比试验, 在此基础上, 考察人工配水和天然原水中臭氧的灭活特征, 探讨原水温度和 pH 对臭氧灭活摇蚊幼虫的影响。结果表明: 与液氯相比臭氧对蒸馏水中摇蚊幼虫具有更好的灭活作用, 投加量为 1.0 mg/L, 接触 30 min 可以达到 100% 的灭活率; pH 在 5.5 ~ 7.0 范围内变化对臭氧的灭活效果不会产生影响; 在 15 ~ 30 °C 范围内温度升高能够提高臭氧的灭活效果, 当原水温度从 30 °C 降低到 15 °C 时摇蚊幼虫的灭活率下降为 77.8%。

关键词: 摇蚊幼虫; 臭氧; 杀灭

中图分类号: TU991.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2009)12-0064-05

Experimental study on the inactivation effects of chironomid larvae by ozone

ZUO Jin-long^{1,2}, SUN Xing-bin^{1,3}, CUI Fu-yi¹, HOU Zhao-chao³, YUE Chao²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, sunxingbin1025@163.com; 2. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Comparative experiments on the inactivation of the first instar larvae of chironomid in distilled water by chlorine and ozone were conducted. Then the inactivation effects of ozone on the first instar larvae of chironomid in artificial water and raw water were evaluated. Batch experiments were performed in order to analyze the influence of pH value and temperature on the inactivation efficiency of chironomid larvae with ozone. Results show that ozone possesses better inactivation effect than chlorine, and the complete inactivation of chironomid larvae can be achieved with disposal for 30 min at ozone dosage of 1.0 mg/L. The pH in the range of 5.5 ~ 7.0 has no effect on the inactivation efficiency of ozone. The inactivation efficiency of chironomid larvae is significantly improved with the increased temperature within the range of 15 ~ 30 °C. The inactivation rate is reduced to 77.8% when the temperature is lowered from 30 °C to 15 °C.

Key words: chironomid larvae; ozone; inactivation

摇蚊幼虫在水库、湖泊类水源水中大量孳生, 使营浮游生活的第1龄期幼虫在城市净水工艺中出现^[1-2], 尽管目前并没有证实它们的生物体会威胁到公众健康^[1], 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。英国的艾塞克斯城, 美国的塔科马市、洛厄尔城, 中国的广东、天津、四川、江苏、浙江等地区的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^[1]。美国一些研究人员发现苏云金杆菌对摇蚊幼虫有显著的杀灭效果^[3], 在饮用水中投加杀虫剂的方法对人体存在潜在的威胁。近年来, 国内一些自来水公司相继开展了一些防治实验, 包括喷雾驱蚊方法、化学药剂浸泡杀

收稿日期: 2007-12-29.

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20070420882, 200902408); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E200812, E200931).

作者简介: 左金龙(1970—), 男, 副教授;

崔福义(1958—), 男, 教授, 博士生导师.

灭实验等^[1],主要集中在摇蚊幼虫大规模暴发时采用的紧急防治方法,近年来,通过改变预氧化方式来彻底解决摇蚊幼虫在给水处理工艺中孳生成为研究的热点^[1-5].因此,针对水厂原水中存在的 1 龄幼虫,对比了氯气、臭氧杀灭蒸馏水中摇蚊幼虫的实际效果,在此基础上,研究了臭氧作为预氧化剂对生产原水中摇蚊幼虫的灭活效能及其影响因素,为解决给水处理工艺中摇蚊幼虫污染问题提供了参考.

1 试 验

1.1 试验虫体

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.刚从卵孵化出来到第 1 次脱皮以前的幼虫称为第 1 龄幼虫,经第 1 次脱皮后的幼虫称为第 2 龄幼虫,余类推.在相邻的两次脱皮之间所经历的时间,称为龄期.试验所用 1 龄幼虫均从实验室建立的种群中获得,采用标准方法确定龄期^[6].摇蚊幼虫的死亡标准:以玻璃棒轻压摇蚊幼虫的尾部 3 次后不做“8”运动^[7].

1.2 试验材料

灭活试验在 1 L 烧杯中进行,水样体积为 1 L.水中臭氧浓度用靛蓝法测定^[8].人工配水采用腐殖酸配制.

1.3 试验过程与方法

试验中首先以蒸馏水为试验水样,通过改变氧化剂的投量来考察液氯和臭氧的灭活性能.然后通过研究腐殖酸配制溶液中臭氧的灭活特征,确定水中天然有机物等还原性物质对各种氧化剂的影响程度.在上述试验基础上,以深圳某水厂的天然原水为试验水样,确定臭氧对原水中 1 龄幼虫的灭活效果及主要影响因素.

试验在 1000 mL 烧杯中进行,试验水样中摇蚊幼虫的密度为 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 结果与分析

2.1 液氯和臭氧的灭活效果比较

以蒸馏水为试验水样,在原水温度为 25 ℃、pH 7.0 条件下,考察液氯和臭氧的灭活性能,如图 1、2 所示.两种氧化剂对 1 龄幼虫的灭活性能差异显著.液氯达到 100% 灭活率需要 24 mg/L 的投量,臭氧对 1 龄幼虫的灭活率变化主要集中在前 20 min,其后的 20 ~ 30 min 内变化幅度较

小,并且在 1.0 mg/L 的臭氧投量下,接触 30 min 的灭活率可以达到 100%;臭氧投量为 2.0 mg/L,达到 100% 灭活率的接触时间仅需要 10 min.两种氧化剂对摇蚊幼虫灭活效果存在的差别主要是由化学氧化剂本身对细胞物质氧化性能的不同所造成的.臭氧杀灭微生物的速率比氯快 300 ~ 600 倍^[1].所以,臭氧对 1 龄幼虫的灭活效果显著是由其强氧化能力决定的.

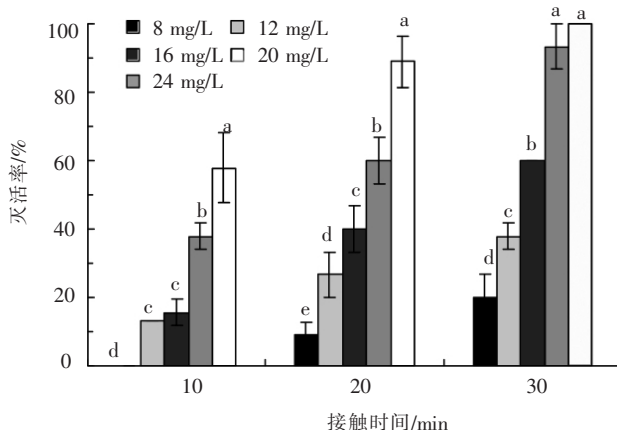


图 1 液氯对蒸馏水中 1 龄幼虫的灭活效果

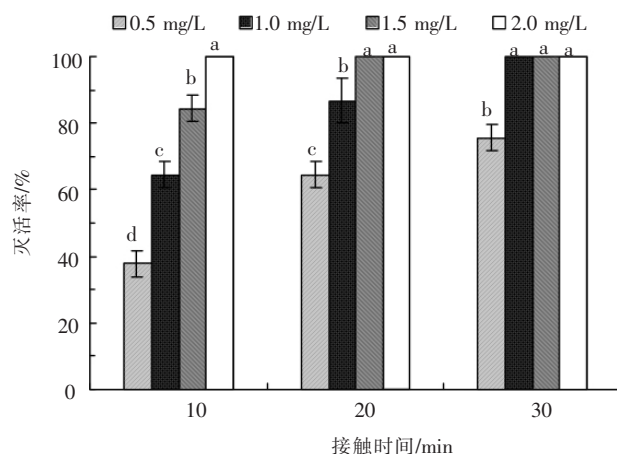


图 2 臭氧对蒸馏水中 1 龄幼虫的灭活效果

2.2 臭氧对人工配水中摇蚊幼虫的灭活效果

水样温度控制在 25 ℃、pH 为 7.0,接触时间为 30 min,试验结果如图 3 所示.可以看出,臭氧对 1 龄幼虫的灭活率随着有机物含量的增加而降低.1.0 mg/L 的臭氧投量下,TOC 从 0 mg/L 增至 2.5 mg/L 能够引起灭活率的显著降低;投量为 1.5 mg/L,TOC = 5.0 mg/L 的灭活率为 84.5%,与 TOC = 2.5 mg/L 相比差异显著;投量为 2.0 mg/L,TOC = 7.5 mg/L 的灭活率为 66.7%,显著低于 TOC = 5.0 mg/L 的 95.5%.所以,TOC 分别为 0 mg/L 和 2.5 mg/L 时,接触 30 min 达到 100% 灭活率的臭氧投量

分别为 1.0 mg/L 和 1.5 mg/L. 而当 TOC 增至 5.0 mg/L 后, 2.0 mg/L 臭氧投量仍不能达到 100% 的灭活率. 与摇蚊幼虫相比, 腐殖酸等天然有机物更易于被臭氧氧化, 生成醛类和羧酸类中间产物, 而且反应在很短的时间内完成. 所以, 水中有机物的存在会消耗掉部分臭氧, 使得作用于摇蚊幼虫上的实际浓度减小.

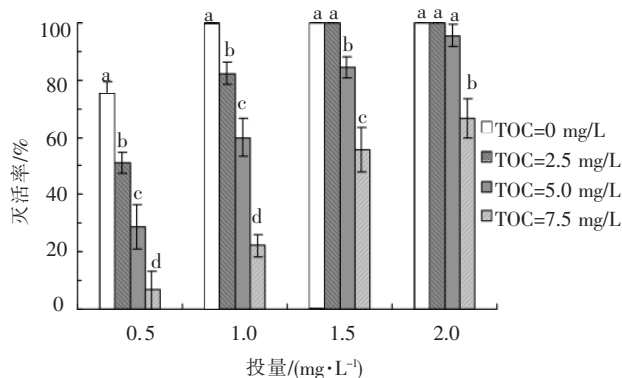


图 3 不同 TOC 条件下臭氧的灭活效果

2.3 原水中 1 龄幼虫的灭活效果

水样温度控制在 25 ℃、pH 为 7.0, 臭氧投量分别为 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 mg/L, 试验结果如图 4 所示. 1.0 mg/L 投量下原水中 1 龄幼虫的灭活率为 51.1% (30 min). 经 t 检验表明, 与以蒸馏水为底质的灭活率 (100%) 相比较差异显著 ($t = 17.054, P < 0.05$). 投量至 2.0 mg/L, 不同接触时间下原水中 1 龄幼虫的灭活率显著低于以蒸馏水为底质的灭活试验 ($P < 0.05$); 其中, 接触 30 min 的灭活率提高至 88.9%, 与蒸馏水比较差异仍显著 ($t = 5.044, P < 0.05$). 至试验的最大投量 (2.5 mg/L), 接触 25 min 原水中 1 龄幼虫的灭活率可以达到 100%. 从人工配水的试验结果可以解释上述试验结果. 一般认为, 当臭氧投到原水中之后它的消耗分两个阶段: 一是迅速消耗阶段, 其次是相对缓慢的衰减阶段. 在第一阶段臭氧消耗的数量可以用参数 ID (瞬间臭氧需求量) 来表示. 原水中含有大量天然有机物、细菌和藻类等微生物, 这些物质与微生物构成了 ID 的主要部分. 由于臭氧与它们的反应在几秒钟内完成, 这直接影响到原水中 1 龄幼虫的灭活效果, 并且在最初的接触时间内与蒸馏水相比差异非常显著. 而在其后的接触时间内, 原水中一些有机物能够加速臭氧在水体中的分解速度, 使臭氧在水体中的衰减过程缩短, 导致臭氧浓度的急剧减少, 进而显著影响到臭氧对摇蚊幼虫的杀灭进程, 所以, 原水中 1 龄幼虫全部杀灭需要 2.5 mg/L 的高臭氧投量

来完成.

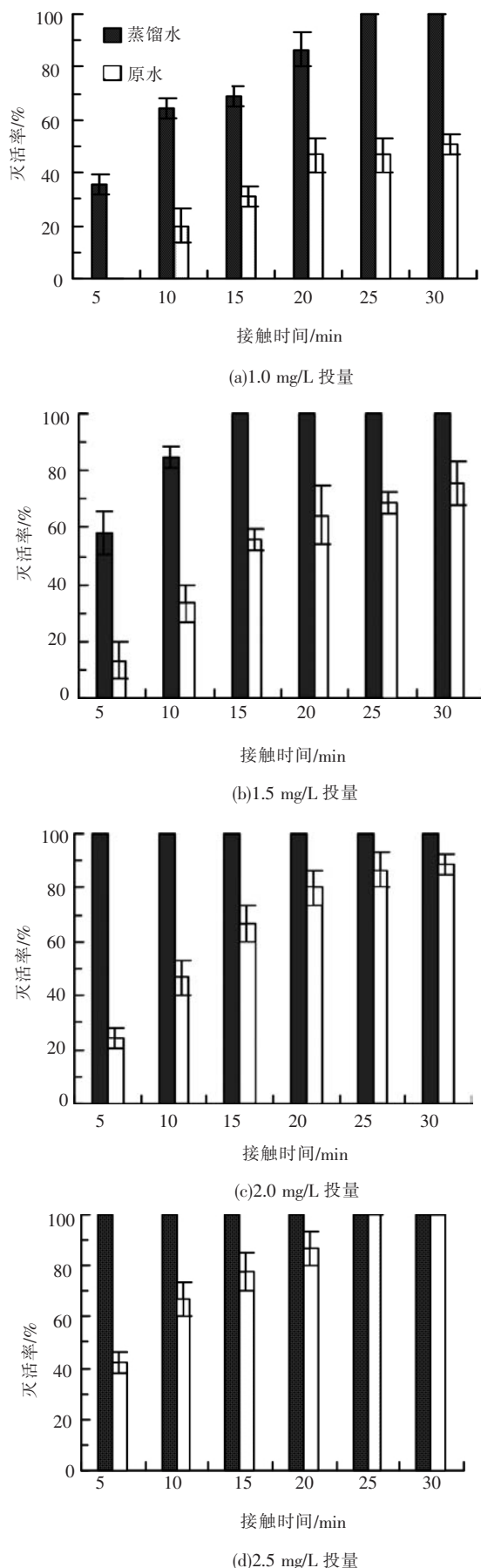


图 4 臭氧对原水中 1 龄幼虫的灭活效果

2.4 原水 pH 对灭活效果的影响

pH 对臭氧灭活效果的影响如图 5 所示. 从图中可以看出,低于 2.0 mg/L 的臭氧投量,不同 pH 下灭活率均数间差异显著 ($F_{1.0} = 45.016$ 、 $F_{1.5} = 14.507$ 和 $F_{2.0} = 12.28$, $P < 0.05$). 其中,2.0 mg/L 投量下 pH = 5.5、8.1 的灭活率分别为 100% 和 80%,二者与 pH = 7.0 的 88.9% 相比差异显著. 投量至 2.5 mg/L,在中性和酸性条件下 1 龄幼虫都能够被完全杀灭,而 pH = 8.1 的灭活率为 95.5%,显著低于其他 pH 条件. 一般认为,当 pH 大于 4 之后,pH 就成为水体中臭氧分解的重要因素,此时臭氧的分解速率随 pH 升高而加快. Westerhoff 等认为,水中的 OH^- 能够加速臭氧分子的分解,使其生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[10]. 尽管 $\cdot\text{OH}$ 是一种强的氧化剂,并且在高浓度情况下对微生物起到一定的灭活作用,但 Facile 等人的研究表明, $\cdot\text{OH}$ 对细菌芽孢的灭活作用有限^[11]. 臭氧分子比 $\text{OH}\cdot$ 的杀菌作用更有效这一结论得到一些研究者的证实^[12].

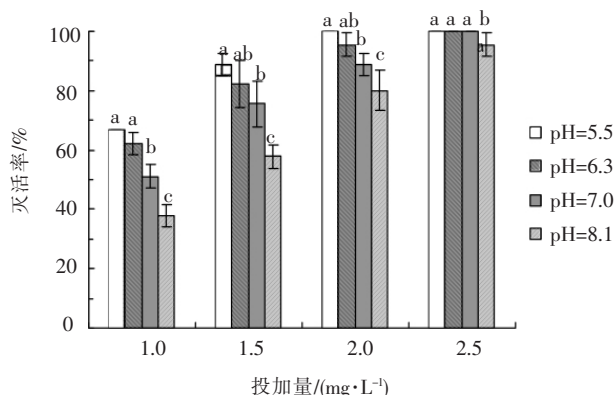


图 5 pH 对臭氧灭活效果的影响

2.5 原水温度对灭活效果的影响

调整原水 pH 为 7.0,接触时间为 30 min,不同原水温度条件下臭氧对原水中 1 龄幼虫的灭活效果如图 6 所示. 从图中可以看出,当水温从 25 °C 降至 20 °C,低于 2.0 mg/L 投量时的灭活率下降幅度不明显;投量至 2.5 mg/L,灭活率下降为 91.1%,显著低于 25 °C 的 100%. 当水温从 20 °C 降至 15 °C 时,原水中 1 龄幼虫的死亡率呈显著下降趋势(大于 1.5 mg/L). 其中,投量为 2.5 mg/L,接触 30 min 时 15 °C 的灭活率仅为 77.8%,显著低于 20 °C 的 91.1%. 当水温从 25 °C 提高至 30 °C,不同臭氧投量下灭活率的增加幅度不显著. 在 25 ~ 30 °C 范围内,2.5 mg/L 臭氧投量接触 30 min 能够保证原水中 1 龄幼虫全部死亡.

温度是影响氧化剂对细菌等微生物杀灭效果的重要因素. Driedger 等研究表明,在 20,10,5 和

1 °C 条件下臭氧对隐孢子虫卵囊的灭活效果随温度的降低而逐渐变差^[13]. 与微生物不同,臭氧对摇蚊幼虫的杀灭过程可分为两个阶段:臭氧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,在整个杀灭过程中臭氧对摇蚊幼虫组织细胞的作用效果同样受到温度的影响. 温度高时臭氧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;温度低时臭氧与摇蚊幼虫组织细胞的反应速率变缓,灭活过程延长,即用更长的接触时间能够达到高温条件下相同的灭活效果.

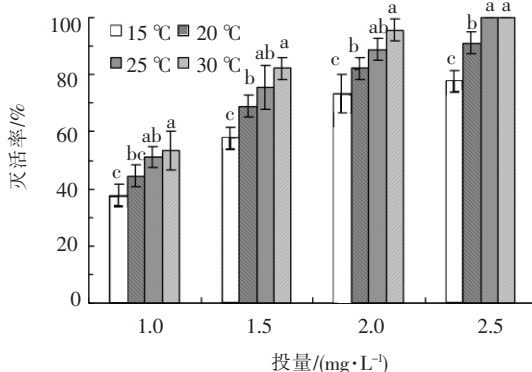


图 6 水温对臭氧灭活效果的影响

3 结 论

1) 与液氯相比,臭氧对蒸馏水中摇蚊幼虫的灭活效果更为理想,投加量 1.0 mg/L,接触 30 min 可以达到 100% 的灭活率,而液氯达到 100% 灭活率却需要 24 mg/L 的投量.

2) 与以蒸馏水为底质的灭活试验相比,臭氧对天然原水中 1 龄幼虫灭活效果显著下降,至试验的最大投量(2.5 mg/L),接触 25 min 原水中 1 龄幼虫的灭活率可以达到 100%.

3) 臭氧对原水中 1 龄幼虫的灭活效果受 pH 影响较大,低于 2.0 mg/L 的臭氧投量,不同 pH 下灭活率均数间差异显著;投量至 2.5 mg/L,在中性和酸性条件下 1 龄幼虫都能够被完全杀灭,而 pH = 8.1 的灭活率显著低于其他 pH 条件.

4) 臭氧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. 在 25 ~ 30 °C 范围内,2.5 mg/L 臭氧投量下接触 30 min 能够保证原水中 1 龄幼虫全部死亡;在 20 °C 和 15 °C 条件下的灭活率分别为 91.1% 和 77.8%.

参考文献:

- [1] LIEVERLOO van 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.
- [2] 孙兴滨, 崔福义. 二氧化氯对水源水中摇蚊幼虫灭活效果的研究 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29 (6): 617 – 621.
- [3] 周令, 张金松, 雷萍. 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] SUN Xing-bin, CUI Fu-yi. Inactivation of Chironomid larvae with chlorine and chlorine dioxide [J]. *Journal of Donghua University*, 2008, 25(4): 7 – 12.
- [5] 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.
- [6] MI – HEE H, JINHEE C. Effects of environmental contaminants on hemoglobin of larvae of aquatic midge, *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae): A potential biomarker for ecotoxicity monitoring [J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 1928 – 1936.
- [7] 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.
- [8] QI Fei, CHEN Zhongli, XU Bingbing, *et al.* Influence of surface texture and acid – base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84: 684 – 690.
- [9] CRAIK S A, SMITH D W, CHANDRAKANTH M, *et al.* Effect of turbulent gas – liquid contact in a static mixer on *Cryptosporidium parvum* Oocysts inactivation by ozone [J]. *Water Research*, 2003, 37(5): 3622 – 3631.
- [10] WESTERHOFF P, AIKEN G, AMY G, *et al.* Relationships between the structure of NOM and its reactivity molecular ozone and hydroxyl radicals [J]. *Water Research*, 1999, 33(9): 2265 – 2276.
- [11] FACILE N, BENOIT B, PREVOST M, *et al.* Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* inactivation by ozone [J]. *Water Research*, 2000, 34(6): 3238 – 3246.
- [12] LARSON M A, MARIÑAS B J. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores with ozone and monochloramine [J]. *Water Research*, 2003, 37(2): 833 – 844.
- [13] DRIEDGER A M, RENNECKER J L, MARIÑAS B J. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts with ozone and monochloramine at low temperature [J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 41 – 48.

(编辑 刘 彤)