

二氧化氯预氧化工艺去除饮用水 原水中摇蚊幼虫的试验

孙兴滨¹, 崔福义¹, 张金松², 徐 峰¹, 刘丽君²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 深圳水务集团水技术研究所, 广东 深圳 518001)

摘 要:目的 研究二氧化氯预氧化工艺对原水中摇蚊幼虫的去除效果, 解决目前预氯化工艺不能有效控制摇蚊幼虫在给水处理工艺中孳生的难题. 方法 进行了二氧化氯和液氯灭活第1龄期摇蚊幼虫的对比试验, 在此基础上, 对不同预氧化工艺下, 预氧化与水处理澄清过程对第1龄期摇蚊幼虫的协同去除效果进行了考察, 并对其水样的有机浓集物进行了 Ames 试验, 比较了两种饮用水的致突变性. 结果 二氧化氯与液氯相比对摇蚊幼虫具有更好的灭活作用, 投加量1.5 mg/L, 接触30 min可以达到100%的灭活率; 二氧化氯投加量0.51 mg/L, 二氧化氯预氧化与水处理澄清过程的协同作用可以完全去除原水中的第1龄期摇蚊幼虫. Ames 试验进一步表明, 采用二氧化氯作为预氧化剂可明显降低饮用水的致突变性. 结论 二氧化氯预氧化工艺是去除饮用水中摇蚊幼虫的有效方法.

关键词: 饮用水原水; 摇蚊幼虫; 二氧化氯; 预氧化; 杀灭; 协同去除

中图分类号: TU991.25 文献标识码: A

0 引 言

摇蚊幼虫是水体污染的主要指示生物^[1, 2], 国外多将其作为污染物急性慢性毒性测试生物^[3~5]. 天然水体污染程度加重, 直接导致摇蚊幼虫在水体中占优势地位^[6], 摇蚊幼虫在水库、湖泊类水源水中大量孳生, 使浮游的第1龄期幼虫可以在城市净水工艺中出现^[7, 8], 尽管目前没有证实它们的生物体会威胁到公众健康^[7], 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^[9]. 20世纪70年代英国曾用除虫菊

酯杀灭净水工艺中出现的摇蚊幼虫, 除虫菊酯当时被认为是无毒无害的杀虫剂, 但90年代之后研究发现除虫菊酯对人的神经系统有一定的损伤. 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^[9], 在饮用水中投加杀虫剂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、化学药剂浸泡杀灭实验等^[9], 主要集中在摇蚊幼虫大规模暴发时采用的紧急防治方法, 涉及到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的研究却未见报道, 且缺乏系统的理论研究^[10].

目前给水处理工艺绝大多数为预氯化、混凝沉淀、过滤、加氯消毒的传统工艺, 该工艺难以有效地杀灭原水中的摇蚊幼虫. 二氧化氯与液氯相

收稿日期: 2005-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(503780262); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601120); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20030213036)

作者简介: 孙兴滨(1970—), 男, 博士, 主要从事水污染控制研究.

比作为预氧化剂在去除水中有机物、杀灭细菌和藻类等方面效果更为显著,同时二氧化氯与水中黄腐酸(FA)等三卤甲烷(THMs)前驱物质反应几乎不产生氯仿(CHCl_3)等致突变物质^[11,12].因此,笔者对比了氯气、二氧化氯杀灭摇蚊幼虫的实际效果,在此基础上,在深圳某水厂的中试装置对比了二氧化氯预氧化和预氯化与水处理澄清工艺对1龄浮游幼虫协同去除效果,并利用 Ames 试验对不同预氧化工艺的致突变性进行了评价,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 试验方法

静态灭活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^[4].选择孵化2天的第1龄期幼虫为试验对象.试验用水取自深圳某水厂的生产原水,水质情况见表1.试验在1000 mL烧杯中进行,试验水样体积均为1000 mL,摇蚊幼虫的密度为15个/L,每一试验组设置3个平行样,并设空白对照;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”字型运动^[13].二氧化氯由亚氯酸钠和稀硫酸制备,碘量法测定液氯和臭氧质量浓度,连续碘量法测定二氧化氯质量浓度.

原水中摇蚊幼虫的去除试验在深圳某水厂中

试装置中进行,二氧化氯为现场制备,实测其成分见表2.试验中将二氧化氯用水射器投加到原水中,离子色谱法测定滤后水中亚氯酸盐、氯酸盐质量浓度.在原水、沉后水和滤后水3个取样口处用200目纱网截留摇蚊幼虫,观测时间24 h,统计3种水样中的摇蚊幼虫数量.

表1 原水水质情况

水质项目	水温/℃	pH	浊度/NTU	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	藻类/ (个 $\cdot\text{L}^{-1}$)
原水	24~26	6.5~7.0	10~13	1.7~2.2	1.5×10^7

表2 二氧化氯成分的质量分数/%

组分	ClO_2	Cl_2	ClO_2^-	ClO_3^-
	80.7	9.7	5.8	3.8

1.2 中试装置

二氧化氯和液氯预氧化工艺对原水中1龄摇蚊幼虫的去除试验在中试装置中完成(见图1).中试装置设计规模 $4\text{ m}^3/\text{h}$,由混凝、沉淀、砂滤等工艺构筑物组成,混凝剂为碱式氯化铝,投量为 1.5 mg/L ,使用计量泵投加;絮凝沉淀池反应时间12 min,沉淀池清水区上升流速 1.6 mm/s ,石英砂滤柱4根并联,按位置分成两组,每组2根,每根设计流量 $1.0\text{ m}^3/\text{h}$,平均滤速 $v=7\text{ m/h}$,滤料为单层石英砂滤料,粒径为 $0.8\sim1.2\text{ mm}$,砂层厚度 1.2 m ,过滤周期为48 h.

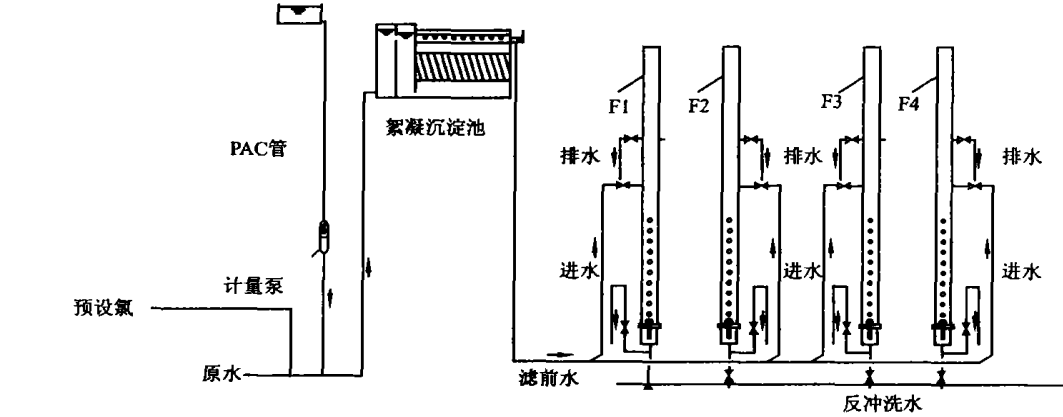


图1 中试工艺流程图

1.3 Ames 试验

Ames 试验(鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶试验)采用灵敏度较高带 R 因子的 TA98 和 TA100 两种菌株(鼠伤寒沙门氏菌突变型菌株),TA98 菌株用来测试移码型突变,TA100 菌株用来测试碱基置换型突变.每个水样分别取100 L,

经吸附、洗脱、浓缩、吹干、定容等程序后制成受试样品,每个样品分别设5个剂量组,每个剂量组设3皿平行.试验结果以诱变指数 MR(MR 为诱发回变菌落数与自发回变菌落数之比)值表示.如果 $\text{MR}>2$ 判定为阳性,对于阳性或可疑阳性结果的样品,至少重复试验一次.

2 结果与分析

2.1 原水中摇蚊幼虫的杀灭效果

对二氧化氯在 0.5 ~ 2.0 mg/L 的投加量、液氯在 2.0 ~ 10 mg/L 投加量下原水中摇蚊幼虫的灭活效果进行了比较, 试验水样为 1 000 mL. 试验结果如图 2 和图 3 所示.

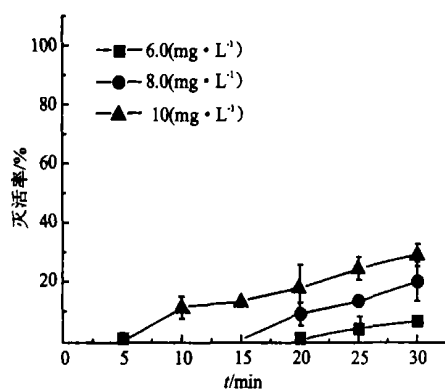


图 2 液氯对摇蚊幼虫的灭活效果

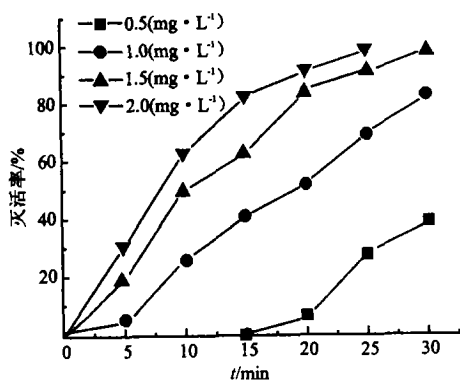


图 3 二氧化氯对摇蚊幼虫的灭活效果

图 2 和图 3 结果说明, 摇蚊幼虫对液氯的耐受性极强, 在 10 mg/L 投加量下, 接触 30 min, 只有 28.9% 的灭活率, 所以常规加氯预氧化不能完全杀灭原水中存在的摇蚊幼虫; 二氧化氯有较强的灭活作用, 投加量 1.5 mg/L, 接触 30 min 可以达到 100% 的灭活率; 投加量 2.0 mg/L, 达到 100% 的灭活率所需要的接触时间为 25 min.

2 种氧化剂对摇蚊幼虫灭活效果存在的显著差别主要由于化学氧化剂本身对细胞物质氧化性能的不同所造成的. 二氧化氯的灭活机理原则上和一般氧化剂相同, 但是也有其独特之处, 首先二氧化氯对细胞壁有较强的吸附和穿透能力, 能附

着在细胞壁上, 增加了其对生物的灭活机会; 其次, 二氧化氯可以破坏微生物的外部细胞膜, 从而增大了细胞膜的渗透性. 按氧化还原电位二氧化氯 > 氯气, 二氧化氯的氧化能力高于氯气^[4], 在对摇蚊幼虫的灭活能力方面氯气远不如二氧化氯有效.

2.2 原水中摇蚊幼虫的去除效果

在图 1 中试装置中考察预氧化与水处理澄清过程对原水中 1 龄幼虫的协同去除效果, 试验结果如图 4 所示.

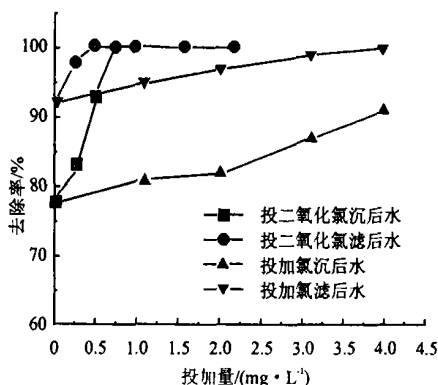


图 4 对 1 龄幼虫的协同去除效果

由图 4 可以看出: (1) 未经预氧化灭活的 1 龄摇蚊幼虫经混凝沉淀、过滤后去除率为 92%, 说明单纯依靠传统的澄清工艺难以完全除去原水中浮游的 1 龄幼虫; (2) 二氧化氯预氧化的实际效果理想, 仅需要 0.51 mg/L 的投加量, 就可以保证经混凝沉淀、过滤后, 完全去除原水中的 1 龄幼虫; 而对于传统的预氯化工艺, 投氯量较大 (3.97 mg/L). 预氧化后, 原水中一部分生命力较弱的 1 龄幼虫被氧化剂杀死, 另一部分生命力较强的 1 龄幼虫尽管未被杀死, 但生命活性得到了极大的降低, 在水处理过程中就可以通过矾花体的覆盖、携带作用和滤料的截留作用而得到有效去除.

2.3 滤后水的致突变活性

图 5、6 为二氧化氯投加量 0.51 mg/L 和投氯量 2.0 mg/L 条件下, TA98 和 TA100 两种不同菌株检样加入量与突变率 MR 之间的关系.

由图可知, (1) 无论是 TA98 还是 TA100 菌株, 都可以清楚地表明原水显示致突变阴性结果, 即使是检样加入量达到 9 L, MR 值分别为 1.86 和 1.96, 均 < 2; (2) 对于预投加氯水样, 5 L 水浓

集物诱导 TA98 和 TA100 菌株致突变阳性;预投加二氧化氯水样只在9 L水浓集物时,表现出对 TA98 和 TA100 菌株致突变阳性结果.

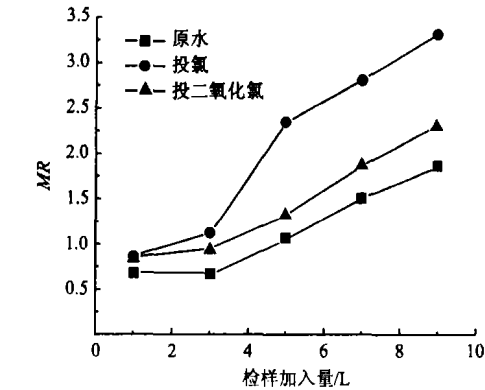


图 5 TA-98 不同水样剂量反应关系曲线

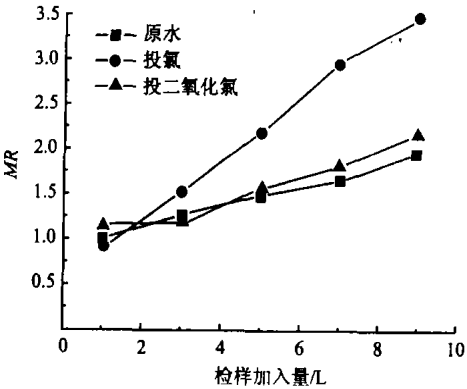


图 6 TA-100 不同水样剂量反应关系曲线

两种菌株 TA98 和 TA100 的 Ames 试验结果均表明,采用二氧化氯作为预氧化剂可以明显减少水体中由于氯化作用产生的致突变物质含量.以往研究认为,使用二氧化氯不会使水的致突变性显阳性^[15].然而本研究中,二氧化氯水样在检样量为9 L时也表现出一定的致突变性(尽管突变程度低于加氯水样).分析其原因主要是所采用二氧化氯产品中杂质造成的(见表 2),其中 9.7%的氯气可能是导致出厂水中出现卤代烃成为产生致突变性的主要原因.因此,进一步提高二氧化氯产品的纯度,就能很好地控制水样的致突变性.

2.4 二氧化氯预氧化的无机副产物

目前在评价二氧化氯作为饮用水氧化剂的安全性时主要考虑 ClO_2^- 或 ClO_3^- 的生成情况,二氧化氯的氧化过程伴随着 ClO_2^- 或 ClO_3^- 的生成,试验中测定了不同二氧化氯投加量下滤后水中亚氯

酸盐、氯酸盐质量浓度,试验结果如图 7 所示.

我国的《生活饮用水卫生规范》中(参照世界卫生组织标准),规定水中亚氯酸盐 $\leq 0.2\text{ mg/L}$.从图 7 可以看出,二氧化氯投加量 0.51 mg/L 时,沉后水中 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的生成量分别为 0.187 mg/L 和 0.076 mg/L ,可以保证饮用水的化学安全性.

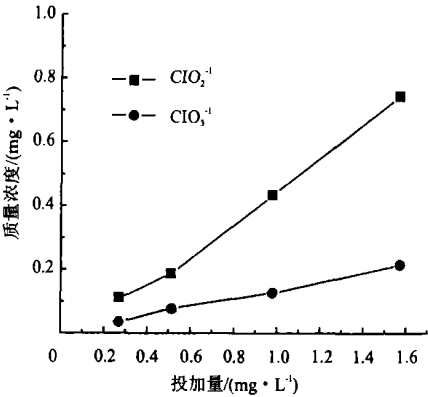


图 7 滤后水中亚氯酸盐和氯酸盐质量浓度变化图

3 结 论

(1)静态试验条件下,二氧化氯与液氯相比对原水中的低龄期摇蚊幼虫具有更显著的灭活作用,投加量 1.5 mg/L ,接触 30 min 可以达到 100% 的灭活率.

(2)二氧化氯和液氯预氧化对比试验表明, 0.51 mg/L 的二氧化氯投加量,通过预氧化与混凝沉淀、过滤的协同作用,可以完全去除原水中的 1 龄幼虫.所以采用更为有效的二氧化氯预氧化工艺,是解决目前给水处理工艺中摇蚊幼虫污染的有效途径.

(3)二氧化氯作为预氧化剂可有效减少致突变物质含量,其主要无机副产物 ClO_2^- 在滤后水中质量浓度 $\leq 0.2\text{ mg/L}$,符合《生活饮用水卫生规范》.

参考文献:

[1] 王俊才,鞠复华.摇蚊幼虫的水生态研究进展[J].辽宁城乡环境科技,1998,18(3):83-84.
[2] Mousavi S K, Primicerio R, Amundsen P A. Diversity and structure of Chironomidae (Diptera) communities along a gradient of heavy metal contamination in a subarctic watercourse[J]. The Science of The Total Environment, 2003, 307(1-3):93-110.
[3] Crane M, Sildanchandra W, Kheir R, et al. Relation-

ship 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.

[4] Watts M M, Pascoe D. Use of the freshwater macroinvertebrate *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) in the assessment of sediment toxicity[J] . *Water Science and Technology*, 1996, 34(7): 101—107.

[5] Osano O, Admiraal W, Klammer 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.

[6] 熊金林, 梅兴国, 胡传林. 不同污染程度湖泊底栖动物群落结构及多样性比较[J] . *湖泊科学*, 2003, 15(2): 161—168.

[7] 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.

[8] 卢靖华. 自来水中塞氏摇蚊幼虫的生长规律及防治对策[J] . *中国给水排水*, 2001, 17(6): 53—54.

[9] 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.

[10] 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] . *环境污染治理技术及设备*, 2004, 5(7): 1—4.

[11] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术[M] . 北京: 化学工业出版社, 2002. 44—46.

[12] 张杰, 熊必永. 创建城市水系统健康循环促进水资源可持续利用[J] . *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2004, 20(3): 204—206.

[13] 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.

[14] 乔勇, 张玉先. 给水处理中二氧化氯与臭氧的应用比较[J] . *化工标准·计量·质量*, 2001, (8): 21—25.

[15] 黄君礼, 李百祥. 二氧化氯和液氯消毒饮用水致突变性的比较[J] . *环境化学*, 1998, 17(4): 34—38.

Study on Removing Chironomid Larvae from Raw Water
Using Chlorine Dioxide Pre-oxidation Process

SUN Xing-bin¹, CUI Fu-yi¹, ZHANG Jin-song², XU Feng¹, LIU Li-jun²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, China 150090;
2. Water Research Institute, Shenzhen Water Group, Shenzhen, Guangdong, China 518001)

Abstract: The excessive propagation of Chironomid larvae in the water treatment system is a difficult problem for the normal operation of waterworks. Since the prechlorination process could not solve effectively this problem, the removal effect of chlorine dioxide pre-oxidation process on the Chironomid larvae was studied. The bench scale experiments were conducted to investigate the inactivation effects of chlorine and chlorine dioxide on the first instar larvae of Chironomid. Furthermore, synergic removal effect of different pre-oxidation processes combined with clarification process on the first instar larvae of Chironomid was evaluated. In order to compare the mutagenic activities of water samples treated with different oxidants pre-oxidation processes, the mutagenicities of organic extracts from the water samples were tested by using Ames test. The results showed that chlorine dioxide possessed better inactivation effect than chlorine. Complete inactivation rate could be reached under the condition of 1.5 mg/L of chlorine dioxide with 30 min disposal. The cooperation effect of pre-oxidation and clarification process could increase the removal efficiency of the first instar larvae of Chironomid and entirely remove the first instar larvae of Chironomid at the 0.51 mg/L of chlorine dioxide. The Ames tests suggested that the mutagenicity of drinking water was considerably reduced by chlorine dioxide preoxidation compared with prechlorination.

Key Words: raw water, Chironomid larvae, chlorine dioxide, pre-oxidation, inactivation, synergic remove