

二氧化氯对摇蚊幼虫的毒效试验及影响因素

孙兴滨^{1,2}, 崔福义¹, 郭召海³

(1. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 东北林业大学环境科学系, 哈尔滨 150040; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:以水厂原水为试验水样, 研究了二氧化氯对摇蚊不同龄期幼虫的毒性效果(24 h), 并考察了温度和接触时间对二氧化氯毒性效果的影响. 结果表明, 二氧化氯对摇蚊幼虫具有极为显著的毒性作用, 25℃时二氧化氯对 4 龄幼虫的 24h 半致死浓度(LC₅₀)为 0.41 mg/L. 二氧化氯对摇蚊幼虫的毒力随幼虫龄期的增长而降低, 1 龄幼虫对二氧化氯最敏感, 其中二氧化氯对 4 龄幼虫的 LC₅₀ 是 1 龄幼虫的 1.78 倍. 二氧化氯的毒力在一定范围内符合正温度系数规律, 二氧化氯对 4 龄幼虫的毒力在 15 ~ 30℃范围内增加了 2.16 倍. 接触时间从 12 h 延长至 24 h, 二氧化氯对 4 龄幼虫的毒力增幅显著; 当接触时间至 36 h, 与接触 24 h 相比毒力增幅不明显.

关键词:摇蚊幼虫; 二氧化氯; 毒效; 温度

中图分类号: X174; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2569-05

Toxicity and Influencing Factors of Chlorine Dioxide to Chironomid Larvae

SUN Xing-bin^{1,2}, CUI Fu-yi¹, GUO Zhao-hai³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The toxic effect of chlorine dioxide to the different instar larvae of chironomid was studied using raw water as test sample. Furthermore, the effect of temperature and contact time on toxicity of chlorine dioxide was observed. It was found that chlorine dioxide possessed significantly toxic effect, and the LC₅₀ value of chlorine dioxide to the 4th instar larvae was 0.41 mg/L(24 h). The toxicity of chlorine dioxide declined with the development of instar larvae. The 1st instar larvae was most sensitive to chlorine dioxide among the four instars, and the LC₅₀ value of chlorine dioxide to the 4th instar was 1.78 times of that of the 1st instar larvae. Temperature was proved to have significant positive effect on chlorine dioxide toxicity, and the toxicity at 30℃ was 2.16 times of that at 15℃. The toxicity of chlorine dioxide was significantly improved with the contact time increasing from 12 h to 24 h, while it did not make much difference with the contact time increasing to 36 h.

Key words: chironomid larvae; chlorine dioxide; toxicity; temperature

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质急性和慢性毒性测试生物^[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, 使其可以在城市净水工艺中出现^[7,8], 尽管目前并没有被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^[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的方法对人体存在潜在的威胁. 摇蚊幼虫在水处理工艺中的大规模暴发期, 可采用液氯浸泡沉淀池来杀灭沉淀池中孳生的摇蚊幼虫^[10]. 作为液氯的有效替代消毒剂, 二氧化氯能够有效灭活致病微生物包括隐孢子虫卵囊^[11,12], 更为主要的是二氧化氯氧化天然有机物(NOM)几乎不生成有机卤代物、三卤甲烷、卤乙酸等卤化消毒副产物^[13,14]. 本试验研究了二氧化氯对摇蚊幼虫的毒性效果, 并对影响二氧化氯毒性效果的主要因素进行了考察, 以期为解决给水处理工艺中

收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2006-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(503780262); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20030213036); 黑龙江省博士后基金项目(LBH-Z06115); 东北林业大学创新基金项目

作者简介: 孙兴滨(1970 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: sunxingbin1025@163.com

摇蚊幼虫污染问题提供了理论依据.

1 材料与方法

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^[4].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 2 次脱皮之间所经历的时间,称为龄期.试验中依据各龄幼虫的头壳宽度来划分摇蚊幼虫龄期^[15].摇蚊幼虫的死亡标准:用玻璃棒轻压摇蚊幼虫的尾部 3 次后不做

“8”运动^[16].

1.2 试验材料

用亚氯酸钠和硫酸反应,然后经亚氯酸钠吸收得纯二氧化氯,用连续碘量法测定其浓度^[17],将自制纯二氧化氯溶于蒸馏水中,配成高浓度二氧化氯溶液,将其浓度固定为 2 500 mg/L,保存于棕色瓶中,低温密封避光保存,作为储备液.使用时准确标定并稀释至所需浓度.

以生产原水为试验水样,试验用水水质情况见表 1.

1.3 试验方法

表 1 试验用水水质情况
Table 1 Water quality of test sample

水质项目	pH 值	浊度/NTU	氨氮/mg·L ⁻¹	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	藻类/个·L ⁻¹
原水	6.5	10.5	0.32	2.98	1.5 × 10 ⁷

浸液法测定二氧化氯对摇蚊幼虫的毒效,试验在 1 000 mL 烧杯中进行,摇蚊幼虫的密度为 15 个/L,每个试验组设置 3 个平行样,并设空白对照.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,并用新复方极差法进行方差分析.二氧化氯对摇蚊幼虫的 24 h 半致死浓度(LC₅₀)采用直线回归法计算^[18].

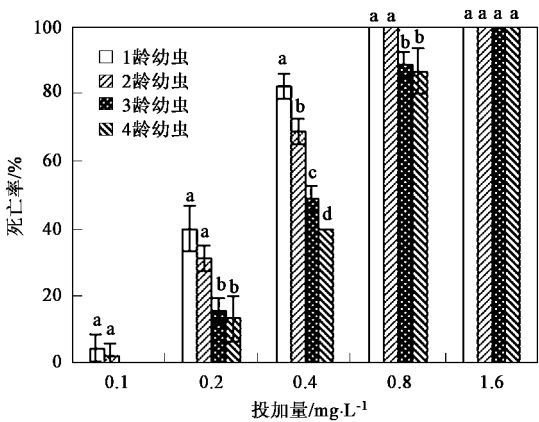
2 结果与讨论

2.1 不同龄期幼虫对二氧化氯敏感性测定

分别选择第 1、2、3 和 4 龄期的摇蚊幼虫为试验对象,接触时间为 24 h,原水温度为 25℃,二氧化氯在 0.1 ~ 1.6 mg/L 之间设定 5 个浓度梯度,考察原水中摇蚊不同龄期幼虫对氧化剂的敏感性,试验结果如图 1 所示.从图 1 看出,不同龄期幼虫对二氧化氯的敏感性差异明显($p < 0.05$).二氧化氯投量为 0.4 mg/L 时,1、2、3 和 4 龄幼虫死亡率分别为 82.2%、68.9%、48.9%和 40%,彼此差异显著,至投量为 0.8 mg/L 时,1、2 龄幼虫全部死亡,而 3、4 龄幼虫死亡率分别为 88.9%和 86.7%.在试验的最大投量(1.6 mg/L)下死亡率都能够达到 100%.

2.2 二氧化氯对摇蚊幼虫的毒力

目前,半致死浓度(LC₅₀)被作为毒效测定的常用指标.试验中用 Excel 对相关数据进行统计分析,得到二氧化氯对摇蚊不同龄期幼虫的毒力回归方程、半致死浓度(LC₅₀)和 95% 置信区间等统计结果如表 2 所示.从表 2 可以看出,二氧化氯对摇蚊 1 ~ 4



数据采用新复极差法检验,直方柱上不同字母表示在 0.05 水平上差异显著,下同
图 1 二氧化氯对不同龄期摇蚊幼虫的毒性效果
Fig. 1 Toxic effect of chlorine dioxide to the different instar larvae of chironomid

龄幼虫具有很高的毒力,以对二氧化氯耐受性最强的 4 龄幼虫为例,二氧化氯对 4 龄幼虫的 LC₅₀ 为 0.41 mg/L,而且摇蚊幼虫因龄期不同,二氧化氯对其毒力也有很大差异.二氧化氯对 1、2、3 和 4 龄幼虫的 LC₅₀ 分别为 0.23、0.28、0.39 和 0.41 mg/L,它对 1、2 和 3 龄幼虫的毒力分别是 4 龄幼虫的 1.78 倍、1.70 倍和 1.22 倍.

昆虫在不同发育阶段、不同生理状态,可能对相同药剂的相同浓度具有不同的忍耐能力,称之为耐药性^[19].许多研究表明,杀虫剂对不同龄期幼虫的毒力随虫龄的增加而降低^[20, 21].一般认为原因在于

表 2 二氧化氯对摇蚊不同龄期幼虫的毒力¹⁾(24 h)
Table 2 Toxicity of chlorine dioxide on different instar larvae of chironomid(24 h)

幼虫龄期/龄	毒力回归式	显著性检验 (<i>F</i>)	LC ₅₀ (95% 置信限)/mg·L ⁻¹	毒力倍数
1	$y = 3.704x + 7.382$	150.06 **	0.23(0.17 ~ 0.31)	1.78
2	$y = 4.498x + 7.487$	257.74 **	0.28(0.22 ~ 0.36)	1.46
3	$y = 3.568x + 6.464$	1 497.00 **	0.39(0.28 ~ 0.54)	1.05
4	$y = 3.581x + 6.375$	609.24 **	0.41(0.26 ~ 0.65)	1.00

1) ** 表示极显著, * 表示显著, 下同

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^[22,23]. 此外, 二氧化氯对摇蚊幼虫的毒
力随龄期的增长而降低, 还与随龄期增加幼虫表皮
增厚有关. 氧化剂在摇蚊幼虫体表附着后必须穿透
其表皮才能进入内部发挥毒性作用, 影响氧化剂穿
透最主要的因子是摇蚊幼虫的表皮结构, 尤其是上
表皮最外面的水泥层-蜡质层的组成和厚度. 理论
上, 氧化剂首先要透过蜡质层, 然后再破坏内部的
组织细胞才能达到致死效果. 随龄期增长幼虫表皮
逐渐增厚, 则上表皮对幼虫的保护作用加强, 所以导致
氧化剂的毒性效果被削弱.

2.3 原水温度对二氧化氯毒力的影响

选择对二氧化氯耐受性最强的 4 龄摇蚊幼虫为
试验对象, 接触时间为 24 h, 分别考察了在系列水温
(15、20、25 和 30℃) 下二氧化氯对原水中 4 龄幼虫
的毒性效果, 试验结果如图 2 所示. 从图 2 可以看
出, 相同氧化剂投量下随水温升高 4 龄幼虫死亡率
逐渐增加. 二氧化氯投量为 0.4 mg/L 时, 15、20、25 和
30℃ 时的死亡率分别为 17.8%、31.1%、40% 和
55.5%, 彼此之间差别显著. 投量提高至 0.8 mg/L,
30℃ 下的死亡率达到 97.8%, 而 15℃ 的死亡率只有
62.2%, 二者相差 35.6%. 投量至 1.6 mg/L, 15℃ 下
的死亡率为 91.1%, 显著低于其它水温条件下

100% 的死亡率.
不同水温下二氧化氯对 4 龄幼虫的毒力测定结
果见表 3. 二氧化氯对 4 龄幼虫的毒力在 15 ~ 30℃
范围内呈显著增加趋势. 其不同水温下的毒力如
下: 在 15℃ 时 LC₅₀ 最高, 为 0.67 mg/L; 当水温升高至
20℃ 时, LC₅₀ 为 0.46 mg/L, 毒力为 15℃ 时的 1.46 倍;
当水温升高至 25℃ 时, LC₅₀ 为 0.41 mg/L, 与 20℃ 时
的毒力几乎相当; 当水温升高至 30℃ 时, LC₅₀ 为 0.31
mg/L, 毒力是 15℃ 时的 2.16 倍. 二氧化氯对 4 龄幼
虫的毒力在一定范围内符合正温度系数规律即随温
度的升高而增加. 一般认为, 杀虫剂处理昆虫时温度
对抗性水平的影响较大, 温度影响杀虫剂对虫体的
穿透速率, 也影响虫体的解毒过程. 在适宜温度下,
昆虫对杀虫剂的抗性形成较慢. 用 DDT 点滴法处理
德国小蠊 (*Blattella germanica*), 其 LD₅₀ 值 32℃ 是 22℃
的 3.2 倍, 是 14.5℃ 的 19.4 倍^[18]. 而一些生物杀虫
剂对害虫的毒力同样与温度成正相关关系^[24]. 对于
摇蚊幼虫来说, 温度升高可以使其生长代谢加快, 因
而和外界的物质交换也加快, 此时氧化剂更容易穿
透摇蚊幼虫体表进入其内部, 所以毒性也相应增加.
此外, 温度升高时氧化剂与摇蚊幼虫体内的生命物
质的反应速率加快, 使其更容易对摇蚊幼虫发挥氧
化毒杀作用.

2.4 接触时间对二氧化氯毒力的影响

试验中选择对氧化剂耐受性最强的 4 龄摇蚊幼
虫为试验对象, 水温为 25℃, 不同接触时间下 4 龄
幼虫死亡率如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 延长接
触时间能够提高二氧化氯对 4 龄幼虫的毒性效果. 经
新复方极差检验表明, 相同二氧化氯投量下接触 24
h 的死亡率与接触 12 h 相比差异显著 ($p < 0.05$), 而
与接触 36 h 相比差异不显著 ($p > 0.05$). 当二氧化
氯投量为 0.8 mg/L 时, 接触 24 h 的死亡率为
86.7%, 显著高于接触 12 h 时的 46.7%; 但与接触
36 h 的 91.1% 相比差异不显著. 不同接触时间下二
氧化氯对 4 龄幼虫的毒力结果见表 4. 接触 12 h 的
LC₅₀ 为 0.64 mg/L; 当接触时间至 24 h, 其 LC₅₀ 为 0.41

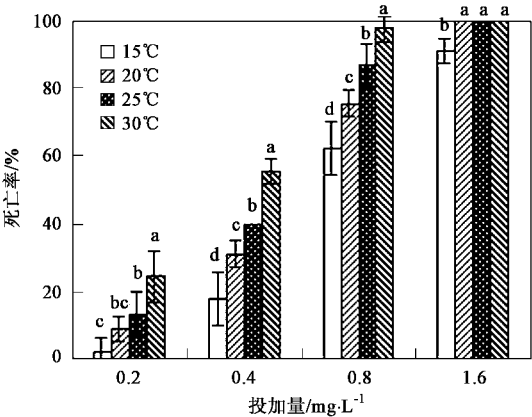


图 2 水温对 4 龄幼虫死亡率的影响

Fig. 2 Effect of water temperature on mortality of the 4th instar larvae

mg/L,毒力显著增加,为 12 h 的 1.56 倍;当接触时间至36 h,其 LC_{50} 为 0.40 mg/L,与接触 24 h 相比毒力

增幅不明显.所以在试验所选择的二氧化氯投量范围内,24 h是理想的接触时间.

表 3 不同水温下二氧化氯对 4 龄摇蚊幼虫的毒力结果(24 h)

Table 3 Toxicity of chlorine dioxide on the 4th instar larvae of chironomid at different water temperatures(24 h)				
温度/℃	毒力回归式	显著性检验(<i>F</i>)	LC_{50} (95%置信限)/mg•L ⁻¹	毒力倍数
15	$y = 3.089x + 5.541$	58.48 ^{**}	0.67(0.46 ~ 0.97)	1.00
20	$y = 3.508x + 6.168$	168.43 ^{**}	0.46(0.33 ~ 0.65)	1.46
25	$y = 3.581x + 6.375$	609.24 ^{**}	0.41(0.26 ~ 0.65)	1.63
30	$y = 3.744x + 6.789$	59.76 ^{**}	0.31(0.22 ~ 0.42)	2.16

表 4 不同接触时间下二氧化氯对 4 龄幼虫的毒力结果

Table 4 Toxicity of chlorine dioxide on the 4th instar larvae at different contact time				
时间/h	毒力回归式	显著性检验(<i>F</i>)	LC_{50} (95%置信限)/mg•L ⁻¹	毒力倍数
12	$y = 4.445x + 5.875$	42.75 ^{**}	0.64(0.49 ~ 0.83)	1.00
24	$y = 3.581x + 6.375$	609.24 ^{**}	0.41(0.26 ~ 0.65)	1.56
36	$y = 3.608x + 6.424$	150.85 ^{**}	0.40(0.29 ~ 0.56)	1.60

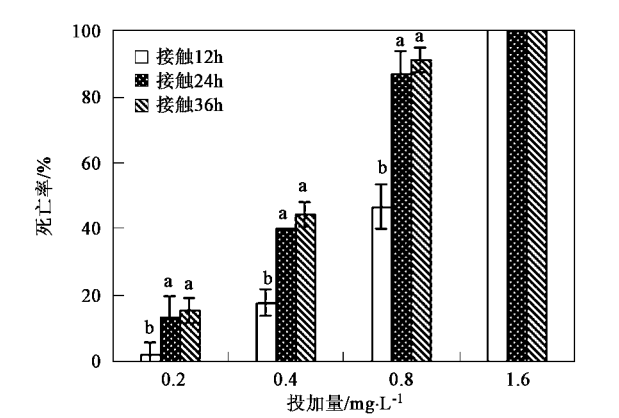


图 3 接触时间对 4 龄幼虫死亡率的影响

Fig.3 Effect of contact time on mortality of the 4th instar larvae

3 结论

(1)不同龄期摇蚊幼虫对二氧化氯的敏感性存在显著差异,且随着龄期增长耐受性不断增强.1 龄摇蚊幼虫对二氧化氯最敏感,然后依次是 2、3、4 龄幼虫.二氧化氯对 4 龄幼虫的 LC_{50} 为 0.41 mg/L.

(2)二氧化氯对摇蚊幼虫的 LC_{50} 随原水温度的升高呈逐渐下降趋势,即二氧化氯对摇蚊幼虫的毒力在一定范围内符合正温度系数规律.

(3)接触 24 h 时二氧化氯对 4 龄幼虫的 LC_{50} 与接触 12 h 相比差异显著,而与接触 36 h 相比差异不显著,所以在试验所选择的二氧化氯投量范围内,24 h 是理想的接触时间.

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]. Science of Total Environment,2003, 307(1-3): 93 ~ 110.

[3] 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.

[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] Ruffell K M, Rennecker J L, Mariñas B J. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide [J]. Water

- Research, 2000, **34**(3): 868 ~ 876.
- [12] Corona-Vasquez B, Rennecker J L, Driedge A M, *et al.* Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide followed free chlorine or monochloramine [J]. Water Research, 2002, **36**(1): 178 ~ 188.
- [13] Korn C, Andrews R C, Escobar M. Development of chlorine dioxide related by-product models for drinking water treatment [J]. Water Research, 2002, **36**(1): 330 ~ 342.
- [14] Raczyl-Stanis Awiak U, Wietlik J D, Browska A, *et al.* Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO_2 -case study [J]. Water Research, 2004, **38**(4): 1044 ~ 1054.
- [15] Naylor C, Howcroft J. Sediment bioassays with *Chironomus riparius*: understanding the influence of experimental design on test sensitivity [J]. Chemosphere, 1997, **35**(8): 1831 ~ 1845.
- [16] 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.
- [17] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范 [S]. 2001: 340 ~ 342.
- [18] 苏寿泐, 叶炳辉. 现代医学昆虫学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 185 ~ 188.
- [19] 彭梅, 邓新平. 甜菜夜蛾不同龄期幼虫药剂敏感性及酶活性差异 [J]. 西南农业大学学报, 2005, **27**(2): 173 ~ 175.
- [20] Charbonneau C S, Drobnay R D, Rabeni C F. Effects of *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis* on nontarget benthic organisms in a lentic habitat and factors affecting the efficacy of the larvicide [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1994, **13**(6): 267 ~ 279.
- [21] Williams K C, Green D W J, Pascoe D, *et al.* The acute toxicity of cadmium to different larval stages of *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) and its ecological significance for pollution regulation [J]. Oecologia, 1986, **70**(8): 362 ~ 366.
- [22] 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.
- [23] 张彤, 金洪钧. 丙烯腈、乙腈和硫酸钠对摇蚊幼虫的急性毒性 [J]. 污染防治技术, 1996, **9**(1): 12 ~ 14.
- [24] 陈焕瑜, 冯夏, 高琴. 不同温度下阿维菌素对小菜蛾的毒力测定 [J]. 广东农业科学, 1999, (5): 41 ~ 42.