

用溞类监测农药污染水体的初步试验

湖北省水生生物研究所六室

一、前言

枝角类(Cladocera)俗称红虫,为经济鱼类的饵料,在自然界水体中广泛分布。在近几年的调查中,我们发现受农药废水严重污染的YJ湖,此类浮游动物较正常湖泊为少,特别是溞属(*Daphnia*)更为稀少。YJ湖原与LT湖相通,溞属中有两种溞是LT湖的主要种类,全年各月数量很多^[9],直至1976年4月份,我们仍采到大量僧帽溞(*Daphnia cucullata* Sars)和蚤状溞 [*Daphnia pulex* (De Geer)],据估计YJ湖被污染前,这两种溞有可能也是该湖的主要枝角类。至今只能偶然零星采获,可能为污染影响所致^[9]。

根据文献报导^[12,14,16],溞类对许多农药很敏感。Anderson认为大型溞(*Daphnia magna* Straus)是浮游动物中主要种类对有毒物质敏感的代表^[13]。溞类能否用作农药污染水体的监测生物?我们用YJ湖主要污染毒物对硫磷(E605)、马拉硫磷(4049)、乐果和六六六单因子或复合因子分别作了毒性试验,并与鱼类的试验结果相比较,还用湖水化学分析结果与湖水毒性相比较,进行了利用溞类作为农药污染水体监测生物的初步试验。

二、材料和方法

试验用本地常见的较大型种类隆线溞(*Daphnia carinata* King),从本所试验鱼池捞获。溞养在搪瓷桶中,喂以马粪培养液、白菜汁、干酵母和马铃薯汁液。试验基本按“枝角类毒性试验方法”^[7]进行。试验前三天将个

体大、性成熟的孤雌生殖母体吸出,养在内放塑料筛的玻璃缸中,让刚生下的幼溞通过塑料筛。24小时后,将幼体单独喂养,再经48小时后用于试验。试验容器是80毫升小烧杯,装50毫升药液,每杯放溞10个。每个浓度三个平行试验,对照组亦同。试验前溞先吸到胚胎培养皿中过数,选择健康个体用于试验。试验在室温下进行。试验用水是静置两天以上的自来水。水质分析结果如下:溶解氧6.9毫克/升, pH 7.62—7.85, 电导率300~340微欧/厘米。试验用的农药列于表1。

表1 农药的生产单位、规格和含量

农药名称	生产单位	规格和含量
对硫磷	沙市农药厂	含量97.98%工业原油
马拉硫磷	武汉葛店化工厂	含量89.00%工业原油
乐果	武汉葛店化工厂	含量86.16%工业原油
六六六	武汉葛店化工厂	含丙体-666 13.90%工业原粉

农药用丙酮溶化并加5%吐温-80乳化。单种农药试验浓度按等对数间距配制。混合试验是以各自的48小时TL_m值*乘1、0.56、0.32、0.18和0.1等五个浓度,分别混合进行试验。试验后用直线内插法求得24和48小时的TL_m值。湖水毒性试验是按等对数间距进行稀释,求得48小时TL_m值的稀释倍数。试验数据是从两次重复试验求得。

三、结果与讨论

(一) 对硫磷、马拉硫磷、乐果和六六六

* TL_m值指使试验生物死亡半数(50%)的数值,或称半致死限。

单种的毒性

四种农药对蚤的急性毒性试验结果见表 2。

表 2 四种农药对蚤的急性毒性试验
(单位: ppb)

农药名称	试验水温 (°C)	24 小时 TLm	48 小时 TLm
对 硫 磷	25±2	0.46	0.21
马拉硫磷	19.5±1.5	0.58	0.29
乐 果	26.5±2	1100.00	620.00
六 六 六	26±2	400.00	400.00

从表 2 看, 对硫磷和马拉硫磷的毒性较高, 乐果和六六六的毒性较低。

1. 四种农药中, 对硫磷对蚤的毒性最高。根据全国环境保护会议讨论, 渔业水体中有害物质最高容许浓度规定, 对硫磷为 0.003 毫克/升^[10], 约高于对蚤的半致死浓度的 4—14 倍, 这对蚤是危险的。为保护渔业水体中的饵料生物, 建议考虑提高这个标准。

2. 马拉硫磷对蚤的毒性也较高。我国 1973 年《工业企业设计卫生标准》^[2] 提出马拉硫磷的最高容许浓度为 250ppb, 这个标准大大超过对蚤的半致死浓度。

3. 乐果对蚤的毒性比以上两种要低。我国 1973 年《工业企业设计卫生标准》^[2] 规定地面水中乐果的最高容许浓度为 80ppb。这个标准对蚤的存活是安全的。

4. 六六六对蚤的 24 小时和 48 小时 TLm 均为 400 ppb (以丙体计)。我国地面水的最高容许浓度和渔业水体最高容许浓度均提出 20 ppb。这对蚤的存活是安全的。

(二) 对硫磷、马拉硫磷、乐果和六六六的混合毒性

各种毒物污染水体, 一般都不是单种的, 而往往是多种成分按不同比例存在的。混合物对蚤的毒性是加强或减弱, 各种毒物是不同的。为了解以上几种毒物混合后对蚤的毒性, 作了此试验, 结果见表 3 和表 4。

从表 3 看出用对硫磷 0.1ppb 加上六六六

200 ppb, 均是各自 48 小时 TLm 值的一半。48 小时试验结果存活 73.3%, 并没有显示出这两种农药混合后毒性有所加强。

表 3 对硫磷和六六六的混合毒性试验

组 别	对硫磷+六六六	试验蚤数	48 小时存活数 %
48 小时 TLm×0.5	0.1ppb + 200ppb	30	22 73.3
48 小时 TLm×0.1	0.02ppb + 40ppb	30	25 83.3
48 小时 TLm×0.05	0.01ppb + 20ppb	30	30 100
对 照 组	0 + 0	30	30 100

表 4 对硫磷、马拉硫磷、乐果和六六六的混合毒性试验

组 别	试验蚤数	24 小时存活数 %	48 小时存活数 %
48 小时 TLm×1	30	4 13.3	0 0
48 小时 TLm×0.56	30	9 30.0	1 3.3
48 小时 TLm×0.32	30	18 60.0	13 43.3
48 小时 TLm×0.18	30	29 96.7	24 80.0
48 小时 TLm×0.1	30	30 100	27 90.0
对 照 组	30	29 96.7	29 96.7

从表 4 结果按直线内插法可求出这四种农药混合毒性为 48 小时 TLm 值乘 0.29, 重复试验的结果为 48 小时 TLm 值乘 0.32。二者平均为 48 小时 TLm 值乘 0.305。这个数字大约相当于四种农药各自毒性的总和。

按此结果, 单种农药未超过安全浓度, 但混合之后, 毒性加强, 就可能使蚤死亡。

根据 1973 年颁布的《工业三废排放试行标准》^[6], 有机磷的最高容许排放浓度为 0.5 毫克/升, 从本试验看, 标准似属偏低。

(三) YJ 湖湖水的毒性

YJ 湖 I 站靠近废水排入口, 在 1972 年 9 月至 1973 年 8 月周年调查和 1974 年 5 月和 9 月补充调查中, 均没有发现蚤属种类的存在。此站湖水对蚤的毒性, 我们用 1975 年 6 月采集的水样做了试验, 其结果见表 5。

YJ 湖 I 站湖水经冰箱保存后, 在 27.5°C ± 1 下试验, 从表 5 可以看出, 在 24 小时内稀释 560 倍就显示出毒性, 在 48 小时内稀释

1.800—3,200 倍都还有致毒作用。可见此站湖水对蚤是很毒的。用直线内插法求得 I 站湖水 48 小时的 TL_m 值为稀释 1,200—1,300 倍。

表 5 YJ 湖湖水对蚤毒性试验

稀释倍数	试验蚤数	24 小时存活数	48 小时存活数
100	30	3	0
180	30	9	0
320	30	8	0
560	30	20	4
1000	30	30	11
1800	30	30	23
3200	30	30	28
对 照	30	30	29

根据 1972 年 7 月至 1973 年 8 月 YJ 湖

I 站湖水化学测定结果：对硫磷 0.257 (0.034—1.038) 毫克/升；马拉硫磷 0.43 (0—1.13) 毫克/升；乐果 0.26 (0.05—0.48) 毫克/升。1975 年 1 月 8 日 II 站丙体六六六为 2.27 毫克/升*。

从上述结果看，I 站湖水对硫磷 (0.257 毫克/升) 和马拉硫磷 (0.43 毫克/升) 超过这两种农药 48 小时 TL_m 值 (分别为 0.21 微克/升和 0.29 微克/升) 上千倍，六六六亦超过 5—6 倍。惟乐果没有超过。如果暂不考虑其他成分对蚤的致毒作用，仅 YJ 湖水中的对硫磷和马拉硫磷即足以使蚤死亡。

(四) 蚤与鱼类敏感性的比较

将蚤对六种药物的敏感性与白鲢鱼种作比较，见表 6。

表 6 蚤与白鲢鱼种对六种药物敏感性的比较

药 物	隆 线 蚤		白 鲢 鱼 种	
	水 温 (°C)	TL _m 值	水 温 (°C)	TL _m 值
对 硫 磷	25±2	48 小时 TL _m 0.21 ppb	27±1	{ 48 小时 TL _m 1.75 ppm 96 小时 TL _m 1.68 ppm
马 拉 硫 磷	19.5±1.5	48 小时 TL _m 0.29 ppb	27	96 小时 TL _m 12.00 ppm
乐 果	26.5±2	48 小时 TL _m 620 ppb	29	96 小时 TL _m 158.50 ppm
六 六 六	26±2	48 小时 TL _m 400 ppb	27±1	{ 48 小时 TL _m 0.66 ppm 96 小时 TL _m 0.58 ppm
滴 滴 涕	25±1	48 小时 TL _m 3.2 ppb	27	96 小时 TL _m 0.0084 ppm
氯 化 高 汞	25	48 小时 TL _m 11.6	29±1	96 小时 TL _m 0.24 ppm

从表 6 可看出，隆线蚤对这六种药物比白鲢鱼种敏感，特别是对硫磷，要敏感数千倍。马拉硫磷亦是如此。对硫磷和马拉硫磷这两种有机磷农药对蚤的毒性大于其他四种，而六六六和滴滴涕这两种有机氯农药对白鲢鱼种的毒性显然大于其他的农药。

一般来说，有机氯农药对鱼类的毒性要大于有机磷农药，而 Sanders 等^[21]通过对蚤状蚤和锯顶低额蚤 [*Simocephalus serrulatus* (Koch)] 的试验，亦认为蚤与鱼类不同，有机磷农药对蚤的毒性要大于有机氯农药。

根据以上情况，在制订渔业水体水质标准和工业废水排放标准时，要保护鱼类的正常生长繁殖和其他水生生物不受伤害，以保

证水体通过自然净化能达到去污的目的，除考虑对鱼类的影响外，必须充分注意对其他水生生物的毒害作用，才不致影响鱼类的饵料资源和水体的自然生态平衡。

(五) 蚤用作监测生物的讨论

鉴于蚤对许多药物很敏感，在医药上很早以前就有人用它来测定缓泻药、蛇毒液、大麻、维生素 E、催欲药和刺激药等的存在与否。在污染方面，Anderson 报导了工业废水中 42 种物质加到伊利湖水中对大型蚤的毒性阈限^[13]。在农药方面，他还研究了滴滴涕对大型蚤的毒性，报告了浓度为十亿分之一

* 1972 年缺六六六测定数字，1975 年采集时 I 站水枯，故参考 II 站数据。

的滴滴涕在 32 小时内能杀死蚤^[12]。Matida 等测定了 14 种杀虫剂对隆线蚤的 TL_m 值^[20]。Gillespie 报导了马拉硫磷对蚤的致毒影响^[19]。Cope 测定了 11 种农药对蚤的毒性^[16]。Sanders 等测定了几种农药对两种枝角类的毒性^[21]。Frear 等专门介绍用大型蚤作为农药微量生物测定的方法,报导了 56 种常见农药的 LD₅₀ 值^[17]。Gaufin 等比较了 10 种杀虫剂对 9 种水生生物的毒性^[18]。Biesinger 等做了慢性试验,测定各种金属对于大型蚤存活、生长、生殖和新陈代谢的影响^[15]等等。在国内,从渔业生产实践的需要出发,用敌百虫控制渔池蚤等浮游动物,辽宁淡水水产研究所和大连水产专科学校作过一些试验^[14]。还有人利用六六六和滴滴涕对池塘鱼类害虫的防治作了试验。北京维尼纶纺丝厂测定了该厂废水对蚤的毒性^[5]。我所张甬元等做了铁矿浮选厂尾矿废水对隆线蚤的毒性试验^[8]。中国医学科学院卫生研究所进行了乙苯等四种药物对大型蚤的毒性试验^[3]。毛国良、王剑辉用赤血盐等十一种化学药品测定对蚤的毒性^[4]。随着水源保护工作广泛开展,对蚤的研究工作必将逐步深入到生态和毒理的各方面。

我们的工作是非常初步的,但已可以看出蚤对农药敏感,用它来进行测定是适宜的。

四、小 结

1. 四种农药对隆线蚤的毒性以对硫磷和马拉硫磷较高,其 48 小时 TL_m 值分别为 0.21 ppb 和 0.29 ppb; 六六六和乐果较低,其 48 小时 TL_m 值分别为 400 ppb 和 620 ppb。

2. 对硫磷和六六六两种农药对蚤的混合毒性,和对硫磷、马拉硫磷、乐果及六六六等四种农药对蚤的混合毒性,并未见显著加强,而是大约相当于四种农药各自毒性的总和。

3. YJ 湖 I 站湖水对隆线蚤的毒性很大,要稀释 1,200—1,300 倍才达到 48 小时的 TL_m 值。从化学分析结果看,这一站对硫磷和马拉硫磷超过这两种农药 48 小时 TL_m 值

上千倍。

4. 隆线蚤对对硫磷、马拉硫磷、乐果、六六六、滴滴涕和氯化高汞等六种毒物比白鲢鱼种敏感。这六种毒物对隆线蚤的毒性顺序是:对硫磷>马拉硫磷>滴滴涕>氯化高汞>六六六>乐果。对白鲢鱼种的顺序是:滴滴涕>氯化高汞>六六六>对硫磷>马拉硫磷>乐果。

参 考 资 料

- [1] 大连水产专科学校养殖系生物教研组:用敌百虫控制鱼池大型浮游动物的试验。内部资料(1973)。
- [2] 中华人民共和国卫生部:工业企业设计卫生标准、国标建(GBJ) 1—62 (1973)。
- [3] 中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室:乙苯、二甲苯、苯、甲苯对浮游生物的毒性试验。卫生研究 6: 479—485 (1974)。
- [4] 毛国良、王剑辉:赤血盐等十一种化学品对蚤的毒性试验。辽宁淡水渔业 1 (1975)。
- [5] 北京维尼纶纺丝厂:北京维尼纶纺丝厂废水对鱼类及水蚤的毒性试验。内部资料。
- [6] 全国环境保护会议筹备小组办公室:工业“三废”排放试行标准。GBJ A—73 (1974)。
- [7] 庄德辉:枝角类毒性试验方法。淡水生物学科技参考 3 (1975)。湖北省水生生物研究所。
- [8] 张甬元、惠嘉玉、闻根芳、黄建昭:铁矿浮选厂尾矿废水对家鱼的毒性及排放指标的探讨。水生生物学集刊 3: 345—351 (1959)。
- [9] 湖北省水生生物研究所:YE 湖污染调查报告(第三部分),农药污染对 YJ 湖浮游生物的影响,内部资料(1975)。
- [10] 渔业用水标准小组:关于讨论渔业用水标准情况的报告,内部资料(1973)。
- [11] 辽宁省淡水水产研究所:施用敌百虫灭蚤,《动物利用与防治》 6: 19 (1972)。
- [12] B. G. Anderson, The toxicity of DDT to *Daphnia*. Science, 102: 539 (1945)。
- [13] B. G. Anderson, The apparent thresholds of toxicity to *Daphnia magna* for chlorides of various metals when added to Lake Erie water. Trans. Amer. Fish. Soc., 78: 97—112 (1950)。
- [14] B. G. Anderson, The toxicity of organic insecticides to *Daphnia*. Second seminar on biological problems in water pollution. R. A. Taft San, Engr. Center Technical Report, w60-3: 94—95 (1959)。
- [15] E. E. Biesinger and G. M. Christensen, Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. J.

(下转第 64 页)

* LD₅₀ 指致死中量。

用硝酸吸收法治理硝酸工厂尾气的研究工作进展

在硝酸工厂放出的尾气中,一般尚含有 0.2—0.5% 的氧化氮,由于其中有二氧化氮,呈黄棕色,俗称“黄龙”,对厂区附近的空气污染非常严重。所以,硝酸工厂尾气的治理就成为环境保护的重要课题之一。现在已经提出了一些消除方法,例如:碱液吸收法、催化还原法、分子筛吸附法……等等,虽各有其特点,但也都存在一定的问题。近年来,出现了一种趋势,即通过改进吸收和加强吸收本身来达到控制污染的目的,并且可以回收硝酸,这引起了人们的极大重视。据报道,这个流程在国外建成和正在兴建的工厂已有十七家。据有些国家统计,目前新建硝酸工厂已有三分之一采用强化吸收法处理尾气。

中国科学院环境化学研究所与北京化工研究院协作自一九七四年六月开始了该方法的实验室研究工作。一般认为采用较低压力或常压法生产的工厂,在原硝酸生产流程后面增加一个水吸收塔,效果不够理想。必须用漂白的稀硝酸代替水的方法,因为氧化氮在漂白酸中的溶解度比水中高。我们先后与陕西省兴平化肥厂和吉林化肥厂实行科研和生产相结合,进行试验,并于一九七五年与兴平化肥厂协作,在该厂硝酸车间现场,用直径 200 毫米填料吸收塔,用尾气进行常压和加压吸收及其影响因素的实验。

实验结果:用直径 200 毫米填料吸收塔,采用漂白硝酸吸收硝酸生产尾气中残余的氧化氮,在表

压为 2 公斤/厘米²,吸收温度为 20℃,气液比为 450:1 和空塔线速度为 0.9 米/秒(按常压计算)条件下,可使尾气中氧化氮浓度降到 400 ppm 左右。实验结果表明:采用硝酸吸收法治理硝酸工厂尾气,可以达到减少污染、保护环境的目的。

采用稀硝酸吸收硝酸工厂尾气中残余氧化氮主要以物理吸收为主。吸收后的酸,借硝酸流程中补充到吸收塔去的二次空气或尾气本身吹除物理吸收下来的氧化氮(漂白),漂白出来的增浓氧化氮送回硝酸生产流程的吸收塔回收。漂白的硝酸循环使用。这个方法不用增添其他原料,吸收过程又是硝酸流程中原有工艺,并且可以变害为利,回收硝酸,增加产量,降低成本,是一个经济合理的治理硝酸尾气的好方法。

目前,硝酸吸收法治理硝酸工厂尾气中氧化氮的研究工作,各有关的生产、设计单位都给以极大的重视。在各有关单位的领导和支持下,研究工作正在进一步展开。在反击右倾翻案风斗争取得伟大胜利的大好形势下,参加此项工作的同志,正在齐心协力、积极紧张地为改进吸收条件进行实验工作,为争取早日实现工业化而奋斗。

(中国科学院环境化学研究所
硝酸尾气治理研究组供稿)

(上接第 56 页)

- Fish. Res. Bd. Canada*, **29**: 1691—1700 (1972).
- [16] O. P. Cope, Contamination of the fresh water ecosystem by pesticides. *Jour. Appl. Ecol.*, **3** (Suppl.): 33—34 (1966).
- [17] D. E. H. Frear and J. E. Boyd, Use of *Daphnia magna* for the microbioassay of pesticides. I. Development of standardized techniques for rearing *Daphnia* and preparation of dosage mortality curves for pesticides. *J. Econ. Entomol.*, **60** (5): 1228—1236 (1967).
- [18] A. R. Gaufin, L. D. Jensen, A. V. Nebeken, T. Nelson and R. W. Teel, The toxicity of ten organic insecticides to various aquatic invertebrates. *Wat. Sew. Wks.*, **112** (7), 276—279 (1965).
- [19] D. M. Gillespie, Some toxic effects of malathion on *Daphnia*. *Proc. Montana Acad. Sci.* **24**: 11—17 (1965).
- [20] Y. Matida and N. Kawasaki, Study on the toxicity of agricultural control chemicals in relation to freshwater fisheries management, No. 2. Toxicity of agricultural insecticides to *Daphnia carinata*, *King. Bull. Freshw. Fish. Res. Lab. (Tokyo)*, **8**, 16, (1958).
- [21] H. O. Sanders and B. C. Oliver, Toxicities of several pesticides to two species of cladocerans. *Trans. Amer. Fish. Soc.*, **95** (2): 165—169 (1966).