

致谢 天津市环保所张琳琳、孙铁夫、李江华等同志参加了部分试验工作,特致谢忱。

参 考 文 献

[1] 吉村孝一,水質汚濁研究,5(1),19—25(1982).

[2] 吉村孝一,水質汚濁研究,5(2),63—72(1982).
[3] Sekiguchi et al.,油化学,24(3),145—148(1975).
[4] The Subcommittee on Biodegradation Test Methods of The Soap and Detergent Association, Journal of The American Oil Chemists Society, 42(11), 986—993 (1965).

(收稿日期: 1987 年 10 月 10 日)

鱼 (*Tilapia nilotica*)、蚌 (*Anodonta woodiana*) 对水中呋喃丹的吸收和排除

陈 健 陈鹤鑫 樊德方

(浙江农业大学植物保护系)

农药呋喃丹,其化学名称为 7-(N-甲基-氨基甲酰氧基)-2,2-二甲基-2,3-二氢苯并呋喃。呋喃丹防治水稻害虫非常有效,但由于呋喃丹的高毒及高水溶性使人们不得不考虑稻区使用呋喃丹对周围水体的污染情况。Koeppel^[1]、吴加伦^[2]和作者前期的工作证实了这种情况的存在。农药对水中各级生物的影响及相互作用是现行水质标准建立的重要依据。本文着重研究了鱼、蚌对水中呋喃丹的吸收和排除,目的在于为评价自然水体中鱼、蚌对呋喃丹蓄积的可能性及呋喃丹对鱼、蚌影响的持久性提供依据。

一、材料和方法

(一) 试剂

二氯甲烷 (AR), 乙酸乙酯 (AR), 正己烷 (AR)。以上试剂经全玻璃重蒸。丙酮 (AR), 无水乙醇 (AR), 弗罗里硅土 (80—100 目) Fluka 进口分装。呋喃丹纯品 (99.5%), 3-酮基呋喃丹 (98%), 3-羟基呋喃丹 (99.5%)。

(二) 仪器

带有氮-磷检测器的 SIGMA-2000 气相

色谱仪, 氢气发生器, 六孔电热恒温水浴锅, KD 浓缩器, 玻璃层析柱。

(三) 试验材料

1. 鱼购自杭州水产研究所, 尼罗丽鲷 (*Tilapia nilotica*) 是中上层鱼类, 本试验选用活泼健康、体重均匀的当年生幼鱼, 体长 $6 \pm 0.4\text{cm}$ 。所有供试鱼在试验前驯养一星期。

2. 蚌 (*Anodonta woodiana*) 是常见的淡水瓣鳃类, 取自浙江萧山。

(四) 试验设计

1. 鱼对呋喃丹的吸收和排除

本试验在浙江农业大学农药残留研究室中进行, 自制恒温装置, 使温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ 。用一个高 80cm, 直径 50cm 的瓷桶, 取经过驯化的尼罗丽鲷幼鱼 30 尾放入桶中, 水量为 20kg 其中呋喃丹的浓度为 0.1mg/kg 。整个试验过程基本隔绝光线, 每 12h 换水使呋喃丹含量保持一致, 换水时除去桶底的污物。连续用充氧机进行充氧, 分时段检测鱼中呋喃丹及代谢物 3-羟基呋喃丹和 3-酮基呋喃丹。在鱼体中呋喃丹浓度达到平衡后把鱼转入同体积的清水中分时段检测鱼中呋喃

丹及其 3-羟基呋喃丹和 3-酮基呋喃丹的浓度。

2. 蚌对水中呋喃丹的吸收和排除

蚌在试验前在清水中驯化 3 天,使其基本吐清污物。选取大小均匀的河蚌作为试验材料,体重 $200 \pm 10\text{g}$ 。试验设置和试验 1 相同,水中呋喃丹含量为 0.2 mg/kg ,加入蚌 2.25kg 。

3. 蚌对水中呋喃丹降解的影响

本试验分 A、B 两个处理,处理 A 和处理 B 中水量、试验材料及瓷桶大小与试验 2 相同,不同之处是:两处理加入呋喃丹后就不再换水,处理 B 有水无蚌作为对照,水中呋喃丹的初始含量都为 0.25 mg/kg ,温度保持在 $15^\circ\text{C} \pm 1$ 。然后分时段同时检测处理 A 和处理 B 水中呋喃丹、3-羟基呋喃丹和 3-酮基呋喃丹的含量。

4. 呋喃丹在模拟生态体系中的分布

本试验在浙江农业大学,浙江医科大学萧山杜湖农药生态毒理试验基地中进行。用一个 1m^3 的池,放入 0.5m^3 的水。在底部置入 30kg 塘泥使其均匀铺在池底。水中呋喃丹的初始浓度为 0.2 mg/kg ,然后置入河蚌 2.5kg ,鱼 1.5kg ,菱 10kg 。以日光灯作为光源(40 瓦,两支灯管,距水面 20cm)照射池面。然后分时段同时检测水、土、菱、鱼和蚌中呋喃丹及代谢物 3-羟基呋喃丹及 3-酮基呋喃丹。

(五) 测定方法

1. 样品处理

水样直接用二氯甲烷提取,提取物浓缩后加无水乙醇及盐酸在水浴锅上加热回流进行 3-羟基呋喃丹的乙氧化,经浓缩后再转入 0.25 mol 浓度的盐酸中用二氯甲烷再次进行提取,然后再转入乙酸乙酯,浓缩至预定体积,定容待测。

鱼、蚌样品用丙酮直接提取,用填充有弗罗里硅土,助滤剂和活性炭混和物的层析柱纯化。乙氧化过程和水样相同。

2. 仪器分析

本试验色谱条件如下:色谱柱: $0.2 \times 125 \text{ cm}$ 玻璃柱, $30\% \text{ OV-101/80-100}$ 目 Chromosorb W DMCS。工作温度:柱温 175°C ,气化温度 250°C ,检测器温度 280°C 。气体流量:载气(高纯氮) 40ml/min ,氢气 14 ml/min ,空气 14ml/min 。

本试验中采用外标法进行定量。本方法水中呋喃丹最小检知浓度为 0.001mg/kg ,其他样品为 0.01mg/kg 。水中 3-羟基呋喃丹最小检知浓度为 0.0093 mg/kg ,其他样品为 0.047mg/kg 。水中 3-酮基呋喃丹最小检知浓度为 0.0027mg/kg ,其他样品为 0.027mg/kg 。本方法各样品呋喃丹及 3-酮基呋喃丹

表 1 呋喃丹回收率

样品	呋喃丹添加浓度 (mg/kg)	检知浓度 (mg/kg)	呋喃丹回收率 (%) ($\bar{x} \pm S_e$)	变异系数 (%)
鱼	0.05	0.0388	77.62 ± 3.06	6.8
	0.5	0.425	84.94 ± 1.43	2.9
蚌	0.05	0.0448	89.69 ± 1.46	2.8
	0.5	0.407	81.39 ± 0.24	0.52

表 2 3-O-呋喃丹回收率

样品	3-O-呋喃丹添加浓度 (mg/kg)	检知浓度 (mg/kg)	3-O-呋喃丹回收率 (%) ($\bar{x} \pm S_e$)	变异系数 (%)
鱼	0.1	0.0864	86.42 ± 0.42	0.83
	0.5	0.545	109.13 ± 5.11	3.1
蚌	0.1	0.086	85.52 ± 0.83	1.6
	0.5	0.449	89.99 ± 3.05	5.9

表 3 3-OH-呋喃丹回收率

样品	3-OH-呋喃丹添加浓度 (mg/kg)	检知浓度 (mg/kg)	3-OH-呋喃丹回收率 (%) ($\bar{x} \pm S_e$)	变异系数 (%)
鱼	0.1	0.0895	89.52 ± 1.52	3.0
	0.5	0.494	98.77 ± 2.37	4.7
蚌	0.1	0.0787	78.51 ± 0.43	0.9
	0.5	0.442	88.47 ± 5.32	10.42

表 4 水体呋喃丹,3-酮基呋喃丹, 3-羟基呋喃丹回收率

药剂	添加浓度 (mg/kg)	检出浓度 (mg/kg)	回收率(%) ($\bar{x} \pm S_e$)	变异系数 (%)
呋喃丹	0.01	0.0085	84.50 ± 2.16	4.4
	0.05	0.045	89.70 ± 2.99	5.8
	0.2	0.195	97.61 ± 5.02	8
3-酮基呋喃丹	0.004	0.0031	76.51 ± 6.06	13.73
	0.015	0.017	111.33 ± 3.16	4.9
	0.05	0.0497	99.33 ± 1.77	3.08
3-羟基呋喃丹	0.011	0.011	100.49 ± 1.33	2.2
	0.022	0.0221	100.29 ± 2.36	4.07
	0.3	0.235	78.41 ± 2.47	5.46

和 3-羟基呋喃丹的回收率见表 1—4。土样提取方法和回收率参照浙江农业大学农残室同期进行的呋喃丹与土壤微生物间的相互效应试验。

二、试验结果和分析

1. 鱼对呋喃丹的吸收和排除

在试验的 17 小时后,鱼体中呋喃丹浓度基本达到平衡,根据平衡浓度 0.09mg/kg,用最小二乘法按 $C_t = C_{eq}(1 - e^{-kt})$ [3] 进行拟合。其中, C_t 为接触时间 t 时的鱼体中呋喃丹浓度; C_{eq} 为平衡状态下鱼体中呋喃丹的浓度; t 为时间(小时); k 为累积常数(小时⁻¹)。得出: $C_t = 0.09(1 - e^{-0.31t})$, 相关系数 $r = 0.891$, 如图 1 所示。转入清水后,呋喃丹在鱼体中的消失速度是比较快的。转入清水后 1 小时,鱼体中呋喃丹含量为 0.04

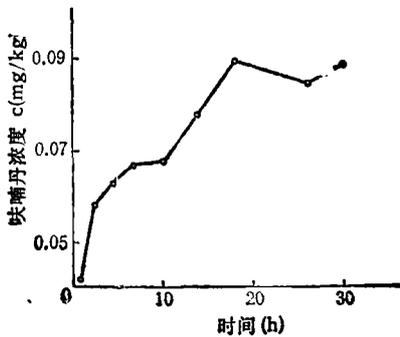


图 1 鱼对呋喃丹的吸收

mg/kg, 占原来呋喃丹含量 44%。转入清水 2 小时后,鱼体中没有检测到呋喃丹。本试验没有在鱼体中检测到 3-羟基呋喃丹和 3-酮基呋喃丹。

2. 蚌对水中呋喃丹的吸收、代谢和排除

在试验的 7 天后,蚌体中呋喃丹浓度基本达到平衡。根据平衡浓度 0.39mg/kg; 用最小二乘法按 $C_t = C_{eq}(1 - e^{-kt})$ 进行拟合。其中: C_t 为接触时间 t 时的蚌体中呋喃丹浓度; C_{eq} 为平衡状态下蚌体中呋喃丹的浓度; t 为时间(天); k 为累积常数(天⁻¹)。得出: $C_t = 0.39(1 - e^{-0.257t})$, 相关系数 $r = 0.991$ (见图 2)。

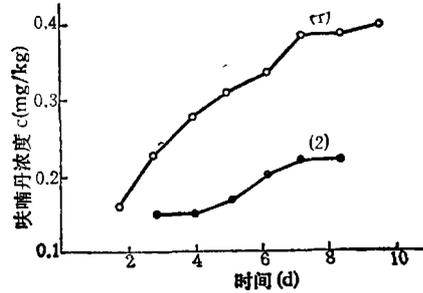


图 2 蚌对呋喃丹的吸收和代谢 (1) 呋喃丹 (2) 3-酮基呋喃丹

蚌对呋喃丹的吸收和鱼对呋喃丹的吸收有较大差异。蚌达到最大平衡浓度比鱼要慢,但蚌有微弱的蓄积作用。

蚌中 3-酮基呋喃丹最高浓度能达到 0.22 mg/kg, 可见,蚌体呋喃丹残留物中, 3-酮基呋喃丹占了相当的比例(见图 2)。

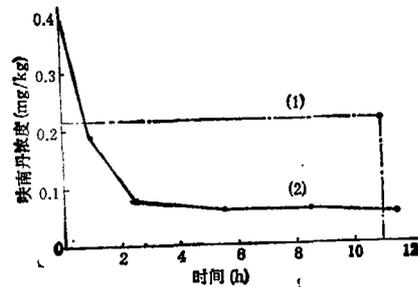


图 3 蚌体中呋喃丹的排除 (1) 死蚌体 (2) 活蚌体

3-酮基呋喃丹在蚌体转入无呋喃丹的清水 2.5 小时内就消失了。呋喃丹从蚌体消失的情况见图 3。把死蚌体转入清水后 11 小时,呋喃丹含量仍高达 0.22mg/kg,可见呋喃丹在死蚌中的消失速度要比活蚌中慢得多。

3. 蚌对水中呋喃丹消解的影响

在试验期间对照组的水体 pH 值基本不变,而处理组的水体 pH 值从 7.6 降至 7.2。酸度的增大应减缓呋喃丹的降解。然而,在有蚌存在的情况下还是大大地促进了水中呋喃丹的消解(见图 4)。

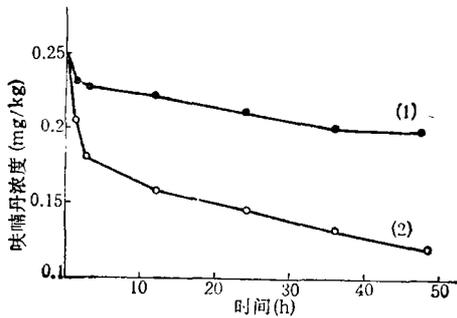


图 4 蚌对水中呋喃丹降解的影响
(1) 水中有蚌 (2) 水中无蚌

4. 呋喃丹在模拟生态体系中的分布

蚌对呋喃丹有微弱的蓄积作用,鱼几乎没有。但试验期间两者呋喃丹含量都比底泥高,可见,底泥吸附呋喃丹的量并不大。呋喃丹在模拟生态体系中的分布情况见图 5。

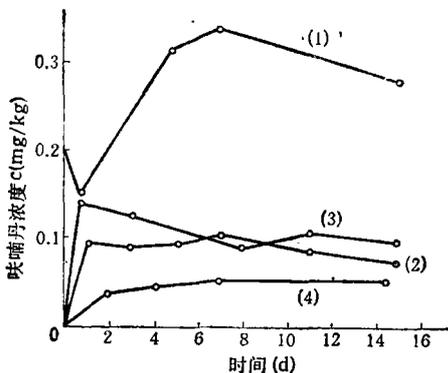


图 5 呋喃丹在模拟生态体系中的分布
(1) 蚌 (2) 鱼 (3) 水体 (4) 底泥

三、讨 论

一般认为呋喃丹在动物体中代谢,消失很快;本试验又一次证明了这一点。但是印度的 Jash^[4]报道,转入不含呋喃丹的清水后,低浓度呋喃丹处理的鱼脑胆碱酯酶的活性比用高浓度呋喃丹处理的样品更不容易恢复。可见,虽然呋喃丹在鱼中没有什么积蓄作用,但是水体中低浓度的呋喃丹对鱼可能仍有其特殊作用。这就要求我们在低残留水平时对生物效应的特殊性方面加强研究。

呋喃丹从鱼、蚌体中的排除速度都很快,可以推测,稻田使用呋喃丹后,随着周围水体中呋喃丹的降解和消失,鱼、蚌体中的呋喃丹的浓度也很快下降,不会有一个滞后累积的现象。

死蚌中呋喃丹消失速度变慢的主要原因可能是死蚌丧失了对呋喃丹的代谢能力。在本试验中,蚌的存在使水体的 pH 值下降。呋喃丹在酸性环境中更稳定^[5],水体 pH 值的下降不利于呋喃丹的降解,但水中蚌的存在还是加快了水中呋喃丹的降解。这说明蚌对呋喃丹的吸收和生物降解的综合作用要大于试验水体 pH 值变小对呋喃丹降解的抑制。

Koeppe^[6]报道在 ¹⁴C-呋喃丹小生态试验中,水体中大约有 3/4 的放射性核素是和底泥结合在一起,但并没有说明水体底泥对呋喃丹亲体及代谢物各自的吸附作用。关于呋喃丹降解因子的研究工作说明,在实验室条件下的水环境中,水解和光解是呋喃丹消失的主要因子^[6]。从本试验可以看出底泥对呋喃丹亲体的吸附并不显著,参考 Koeppe 的工作,可以认为,底泥对呋喃丹的吸收或许要在呋喃丹充分代谢之后。因此,水解和光解可能是水体中呋喃丹消失的限速因子。

致谢 在工作中得到了浙江农业大学植保系吴加伦、戎念杭先生,杭州水产研究所李忠全先生的热心帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Koeppe, M. K and E. P. Lichtenstein. *J. Agri. Food-chem.*, 30, 116 (1982).
- [2] 吴家伦 樊德方, 环境科学学报, 6(2), 141(1986).
- [3] Katsura Sugiura, *Chemosphere*, 9, 731 (1978).

- [4] Jash, N. B. and S. Bhattacharya, *Water, Air and Soil Pollution*, 19, 209(1963).
- [5] 吴家伦 樊德方, 浙江农业大学学报, 13(1), 78 (1987).
- [6] Seiber, J. N. et al., *J. Environ. Sci. Health*, B13 (2), 131 (1978).

(收稿日期: 1987年9月22日)

北京大气环境中的重金属元素

汪安璞 黄衍初 杨淑兰

(中国科学院生态环境研究中心)

重金属进入环境后会广泛分布于大气、水体、土壤和生物体中。它会长期积累、长程迁移或与其它物质发生化学反应生成有害物质。大气环境中的重金属元素有来自工业生产中的排放物, 机动车的排气, 燃煤燃油的产物; 也有来自天然来源, 如风砂、土壤或扬尘。这些重金属一般以颗粒状态分散于大气中, 会进入人体呼吸系统, 被血液吸收而危害健康。某些重金属如铁、锰等会将二氧化硫催化氧化, 加速降水的酸化, 影响生态环境。为此, 了解特定地区大气环境中重金属元素的污染状况、时空变化规律及其来源等问题, 可为防止重金属的污染, 提供科学依据。

本文对北京地区有代表性的地点, 在获得近五年的大气颗粒物中重金属元素浓度数据的基础上, 对重金属元素浓度变化的趋势及其特征、富集状况及其主要来源进行了研究。

一、实验方法——采样与分析方法

选取北京不同功能区: 工业区(首钢、焦化厂、北辛安)、市区(东单、天安门、有色院)、郊区(中关村、原环化所、南苑、怀柔、廊坊), 从1980年至1984年期间分别在其中各采样点采集了大气颗粒物。用粒度分级颗粒物采样

器采集了粗粒($>2.3\mu\text{m}$)和细粒($<2.3\mu\text{m}$)的样品。所得样品用X射线荧光光谱、质子荧光发射光谱等分析了Cu、Pb、Zn、Fe、Mn、Co、Ni、V和Cr等重金属元素的含量。

二、结果与讨论

1. 某些重金属在不同地区大气中的分布特征。

北京大气环境中重金属元素在不同地区、不同时期(采暖期与非采暖期)的浓度水平有较大差异。表1中列出了九个地点在采暖期与非采暖期九种重金属元素及总悬浮颗粒物的浓度。

从表中数据可知, 除个别地点(南苑、廊坊)的个别元素(Fe、Zn)外, 其它各地点重金属元素及总颗粒物的浓度都是采暖期高于非采暖期。其中Fe、Mn、Zn尤为明显; 但不同地区高出的倍数各不相同。这些元素均为亲石元素, 它们大量存在于土壤、扬尘及煤飞灰中。北京采暖期燃煤量的剧增, 冬季经常出现逆温, 西北风较大, 造成这时期总颗粒物浓度及与此有关元素(如Fe和Zn等)浓度明显地增高, 一般在1.6倍以上。但是, 另一些元素, 如Pb、Cu和V等采暖期与非采暖

Studies on the Bio-treatment Possibility of LAS and the Toxicity of LAS toward *Daphnia magna*

Fan Fengshen and Zhang Zhongxiang (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection); Sun Xiaoran (Tianjin Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

The results of this work indicate that the removal of LAS (linear alkyl benzene sulfonate) in the municipal sewage plant is due to absorption of activated sludge and biodegradation. LAS in the wastewater will not have great effect on respiration of activated sludge and TOC as well as total nitrogen removal when its below 20 to 40 mg/L. The toxicity of wastewater containing LAS toward *Daphnia magna* will decrease greatly after the biological treatment. The 96h-LC₅₀ of LAS to *D. magna* is 6.2mg/L. Thus, when LAS concentration in fishery water is below 1.0mg/L, it may be considered safety. (See pp. 2—8)

Uptake and Depuration of Carbofuran by the Fish and Clam in Water

Chen Jian, Chen Hexin and Fan Defang (Department of Plant Protection, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

There was no significant accumulation of carbofuran in the fish *Tilapia nilotica*, but a slight accumulation occurred in the clam *Anodonta woodiana*. Depuration of carbofuran in the fish and clam after being transferred to carbofuran-free water was rapid. Depuration of carbofuran from dead clam was much slower than living ones. This indicated that physiological and biochemical processes had a significant effect on the depuration of carbofuran from the clams. It was shown that clams could reduce the pH value in water. Because of biodegradation by the clams, the degradation of carbofuran in water was enhanced. In a simulation experiment, it was shown that absorption of carbofuran by bottom mud was not significant. (See pp. 8—12)

Heavy Metals in the Beijing Atmosphere

Wang Anpu, Huang Yanchu and Yan Shulan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Variations in concentrations of some heavy metals have been observed in different seasons for four years in Beijing area. The results showed that in general the concentrations of heavy metals in particulates were higher in winter than in summer and autumn. The heavy metals Pb, Zn and Cr in fine particles (<2.3 μ m) were found to be high at all sampling sites. The enrichment factor (EF) of some heavy metals were calculated. The EF values of metal Fe and Mn at the district of steel industry were higher than those of other sites, but metals Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co and Mo had high EF values in all sites. This

might be due to pollution of anthropogenic sources. The increasing coal combustion in winter and automobile exhaust would be one of important anthropogenic sources of air pollution in Beijing. (See pp. 12—17).

Hazardous Characteristics and Leaching Behaviour of Waste Lead and Zinc Slags

Yang Jinglian, Su Xinjie, Wu Tsingjen and Yun Guichun (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing)

Basic emphasis of this work is to analyse and to measure the main physical, chemical and mechanical properties of waste slags from lead and zinc refining processes. Their hazardous characteristics are searched according to "The Pollution Control Standard of Solid Waste in Non-ferrous Metals Industry". The results show that both waste slags are harmless.

The factors affecting water-leachable behaviour of both slags are temperature, pH and precipitation strength. Leaching concentration and amount of most toxic pollutants in the waste slags are increasing as temperature is getting high. So temperature is a significant factor. Leaching of the heavy metals in the waste slags is negatively relative to pH of leach liquor, but positively relative to the anions of fluorine and arsenic. In addition, leaching amount of all pollutants in the waste slags is decreased as rainfall strength increased. In each case arsenic is one of the most hazardous element that pollutes the environment, the next is fluorine. The maximal leaching concentrations of arsenic and fluorine are 1075 μ g/L and 8.48 mg/L respectively in the experiment. (See pp. 17—22)

A Method for Establishing Urban Ecosystem Information Data Base

Wu Shishan, Li Da and Yu Renyuan (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this paper, how to establish and use environmental information data base has been discussed. There has been a large number of precious data which were accumulated in the research of environmental problems in Beijing for past years. It is necessary for us to manage them scientifically with advanced techniques. We have established environmental information data base in microcomputer by applying DBASE-II data arrangement system for research of Beijing urban ecosystem and of Beijing district planning evaluation (DONGCHENG). The effect is satisfactory. The method is appropriate to DBASE-III too. (See pp. 27—29)

Background Values of Zinc in the Waters of Xiangjiang River and of the Rivers in Beijing-Tianjin Area

Chen Xibao and Zhang Shen (Institute of Geography,