

水中天然有机溶解物对速灭菊酯毒性的影响

韩 朔 葵

(南京大学环境科学系)

B. K. Burnison

(加拿大国家水研究所)

G. T. Fan

(加拿大 Guelph 大学环境生物系)

摘要 水中天然有机溶解物 (DOM) 按分子大小分成 4 个组分。杀虫剂速灭菊酯对大型溞的毒性因加入 10 倍天然浓度的 DOM 的 $1\mu-0.2\mu$ 组分而显著增大, 速灭菊酯的 EC_{50} 由 $0.76\mu\text{g/L}$ 降低到 $0.29\mu\text{g/L}$ 。DOM 的其它组分 ($0.2\mu-30\text{ kM. W.}$, $30\text{ k}-10\text{ kM. W.}$, $10\text{ k}-1\text{ kM. W.}$) 不影响其毒性或稍有降低但不显著。发现粘附大型溞的程度与速灭菊酯的浓度成比例, 但是粘附与所用的 DOM 的大小组分无关。

关键词 天然有机溶解物; 速灭菊酯; 大型溞; 毒性。

存在于水体中的天然有机溶解物 (DOM) 组成十分复杂, 含量以总有机碳计一般在 $0.5-4\text{ mg/L}$ 范围内, 在某些水域里可达 $10-50\text{ mg/L}$, 甚至更高。DOM 的主要成分是腐殖质、蛋白质、氨基酸、碳水化合物、树脂酸及一些低分子量的化合物。这些成分尽管结构不同, 分子量大小相差甚远, 但却有一共同特点即分子中都含有亲脂部位。进入水体的疏水性有机污染物一旦吸附, 键合或分配到 DOM 的亲脂部位上, 其原有的生物活性和化学活性就有可能发生变化^[1,2]。本课题用超滤法将 DOM 从天然水中分离出来并按分子量大小分成若干等级。从分子大小的角度来研究不同分子量等级的 DOM 对高效广谱杀虫剂速灭菊酯的毒性影响, 以期探索农业上广泛使用的杀虫剂在流失到水环境中后毒性的变化。

一、材料和方法

(一) 材料

1. DOM 的采集和分级

从加拿大安大略省中部森林湖泊 Jack 湖表水层中采集了 150 L 天然水样。在现场用氮气加压将水样通过孔径为 1μ 的玻璃纤维滤膜, 除去水中的颗粒物。粗滤后的水样再用超滤器过滤。选用不同孔径的高分子滤板, 把水中的 DOM 按分子大小分成 $1-0.2\mu$, $0.2\mu-30\text{ kM. W.}$, $30\text{ k}-10\text{ kM. W.}$ 及 $10\text{ k}-1\text{ kM. W.}$ 四个组分。用少量纯水把富集在滤板上的 DOM 分级组分冲洗下来, 定容, DOM 浓缩了 300 倍。样品冷冻后, 运回实验室备用。经测定, DOM 的四个分级组分在天然水中的总有机碳含量依次为: $14.14, 4.77, 5.93, 4.13\text{ mg/L}$ 。

2. 速灭菊酯储备液

速灭菊酯 [α -氰基-3-苯氧基苄基 (RS)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸酯] 用丙酮配制成浓度为 10 mg/L 的样品储备液。

3. 大型溞 *Daphnia magna*

以衣藻 *Chlamydomonas reinhardtii* 为

表 1 DOM 分级组分对速灭菊酯 EC_{50} 的影响

速灭菊酯 ($\mu\text{g/L}$) 运动受抑制(%) DOM 分级组分	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0	EC_{50} (95%置信区间) $\mu\text{g/L}$
对照组 (无 DOM)	0	10	29	64	91	0.76(0.54—1.06)
1 μ —0.2 μ	4	44	78	80	100	0.29(0.16—0.53)
0.2 μ —30kM.W.	4	16	44	70	93	0.60(0.37—0.97)
30k—10kM.W.	0	0	44	64	88	0.68(0.49—0.96)
10k—1kM.W.	0	2	22	41	96	1.04(0.81—1.34)

饵,在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$, 日光照控制 8 h 的人工培养室中培养大型蚤。取无性繁殖, 48 h 内出生的幼蚤作为浮游生物急性中毒试验的试验材料。

4. 实验用水

深井水 ($\text{pH} = 7.5$), 鼓气充氧, 经 0.2 μ 滤膜过滤后使用。

(二) 方法

1. 速灭菊酯对大型蚤毒性的测定

取一定量的速灭菊酯储备液用深井水配制浓度为 0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的速灭菊酯溶液系列。将该系列溶液分别倾入 25 个 100 mL 试验杯中, 每杯倾入 80 mL 溶液, 每个浓度 5 个试验杯。向每个试验杯里放入 5—10 个幼蚤, 然后置于人工培养室中培养。不喂食, 48 h 后观察大型蚤运动受抑制的情况, 计算蚤在各种浓度下的运动受抑制(即不能自由运动)的百分数。

2. DOM-速灭菊酯对大型蚤毒性的测定

取一定量的速灭菊酯储备液和 DOM 的四个分子量分级组分, 用深井水配制四组 DOM-速灭菊酯混合溶液。在每组混合液中, 速灭菊酯的浓度系列同上, 而 DOM 各组分在每一速灭菊酯浓度中的含量都是天然浓度的 10 倍。按上述毒性试验方法, 测定 DOM-速灭菊酯对大型蚤毒性的影响。

二、结果与讨论

(一) DOM 分级组分对速灭菊酯毒性的影响

以不含 DOM 的速灭菊酯溶液对大型蚤的毒性作为 DOM-速灭菊酯溶液对大型蚤毒性试验的对照组。各试验组中速灭菊酯不同浓度下的大型蚤 48 h 运动受抑制的百分数及用 Dragstedt-Behrens 法^[3]计算的半数运动受抑制浓度 EC_{50} 和其 95% 的置信区间都列在表 1 中。

由表 1 中的 EC_{50} 值可以看出: 在没有 DOM 存在时, 速灭菊酯对大型蚤的 48 h 半数运动受抑制浓度为 0.76 $\mu\text{g/L}$ (即表中对照组的 EC_{50} 值)。但是, 在有 DOM 存在时, 速灭菊酯对大型蚤的毒性有了变化, 这种变化是与加在速灭菊酯试验液中的 DOM 分级组分的分子大小有关。 EC_{50} 值愈低, 大型蚤愈易中毒。从 DOM-速灭菊酯对大型蚤毒性变化趋势上来看, DOM 中分子量大的组分有增强速灭菊酯毒性的倾向, 而分子量小的组分有降低速灭菊酯毒性的倾向。DOM 各分级组分对速灭菊酯毒性的影响是否显著, 可应用统计检验^[4]确定。检验结果列于表 2。表 2 中,

$$f_{1,2} = \text{antilog} \sqrt{(\log f_1)^2 + (\log f_2)^2}$$

表 2 DOM 分级组分对速灭菊酯毒性影响的判断

DOM 分级组分	$f_{1,2}$	F	显著性检验
1 μ —0.2 μ	1.997	2.60	+
0.2 μ —30kM.W.	1.790	1.25	—
30k—10kM.W.	1.607	1.10	—
10k—1kM.W.	1.520	1.38	—

+表示影响显著, —表示不显著

表 3 大型蚤运动受抑差异显著性检验(t 检验)

速灭菊酯 ($\mu\text{g/L}$)	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
DOM 分级组分					
1 μ —0.2 μ	0.0192	2.370*	3.190*	1.146	0.932
0.2 μ —30kM.W.	0.815	0.622	0.808	1.045	—0.370
30k—10kM.W.	— ∞	1.551	1.315	—0.301	—0.812
10k—1kM.W.	— ∞	1.366	1.051	2.344*	0.076

* 表示差异显著。

f_1 是对照组的 $\log EC_{50}$ 的标准差的 1.96 倍的反对数, f_2 是 DOM 各分级组分 $\log EC_{50}$ 的标准差的 1.96 倍的反对数。 F 是对照组的 EC_{50} 与 DOM 分级组分-速灭菊酯 EC_{50} 的比值, 以较大的 EC_{50} 值为分子。

DOM-速灭菊酯各组的 EC_{50} 的置信区间与对照组 EC_{50} 的置信区间彼此有重叠 (见表 1)。在这种情况下比较 F 与 $f_{1,2}$ 的大小可以较为准确地检验出 DOM-速灭菊酯各组与对照组 EC_{50} 值之间的差异是否显著。检验结果表明 1 μ —0.2 μ 的 DOM 分级组分、显著地增强了速灭菊酯的毒性 ($F=2.60 > f_{1,2}=1.997$), EC_{50} 值由 0.76 $\mu\text{g/L}$ 降低到了 0.29 $\mu\text{g/L}$ 。其余三个 DOM 的分级组分对速灭菊酯的毒性影响不明显或稍有影响但不显著 ($F < f_{1,2}$)。例如, DOM 的 10k—1kM.W. 的分级组分虽然使 EC_{50} 值由 0.76 $\mu\text{g/L}$ 升高到 1.04 $\mu\text{g/L}$, 似降低了速灭菊酯的毒性, 但却未能在统计学上达到显著的影响。

(二) DOM 的作用与速灭菊酯的浓度影响

本文除了对 EC_{50} 值间的差异作了统计

检验, 还对 DOM-速灭菊酯各组与对照组 在同一速灭菊酯浓度下的大型蚤运动受抑制的百分数的差别作了成数差异显著性检验^[4], 结果见表 3。

检验的显著水平取 0.05, $t=1.96$ (对非连续性的二项分布作了连续性校正)。

根据表 3 第一列所列出的 t 值可以判断 DOM 各分级组分本身对大型蚤无毒性作用。尽管 1 μ —0.2 μ 的 DOM-速灭菊酯试验组与 0.2 μ —30kM.W. 试验组在速灭菊酯浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 时, 大型蚤运动受抑的百分数都为 4% (见表 1), 但是该浓度下这二个试验组与对照组差异显著性检验的 t 值分别为 0.0192 和 0.815, 均小于显著性水平(0.05)下的 t 值 1.96, 故可以判断这二个 DOM 试验组在速灭菊酯浓度为 0 时与对照组的试验结果无显著性差异。30k—10kM.W. 试验组和 10k—1kM.W. 组在此浓度下与对照组的试验结果完全相同 (见表 1)。换句话说, 由于试验液中速灭菊酯浓度为 0, 试验结果反映的是 DOM 对大型蚤的影响, 成数差异显著性检验表明 DOM 的分子大小对大型蚤无毒性作用。

从表 3 中还可看到, 速灭菊酯浓度为 0.1

$\mu\text{g/L}$ 和 $0.5\mu\text{g/L}$ 时, $1\mu-0.2\mu\text{DOM}$ 试验组比对照组明显地抑制了大型蚤的运动。速灭菊酯浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 时, $10\text{k}-1\text{kM.W. DOM}$ 试验组比对照组显著地减轻了对大型蚤运动的抑制程度。由此可以推测大分子的 DOM 在较低速灭菊酯浓度下增强了速灭菊酯对大型蚤的毒性, 而小分子的 DOM 在较高的速灭菊酯浓度下有减轻速灭菊酯对大型蚤毒性的作用。但是, DOM 分子大小对速灭菊酯的毒性影响只在速灭菊酯的一定浓度范围内起作用。

(三) DOM 作用的探讨

在显微镜下可以观察到运动受抑制的水蚤身上都有粘附物。用二氧化碳临界点干燥法将带有粘附物的大型蚤制成观察样品, 置于扫描电镜下观察。荧光屏上清楚地显示出这些粘附物是一种无定形的絮状物, 多集中在蚤的运动部位上。这些絮状物紧紧地粘附在蚤的身上, 就是用超声振荡法也无法将其从蚤体上分离下来。在探索絮状物的由来时, 注意到试验用的 DOM 的浓度是天然浓度的 10 倍, 而且 $1\mu-0.2\mu$ 的 DOM 组分在天然水体中的总有机碳含量还是其它分级组分的 3 倍, 都未曾观察到过 DOM 本身对大型蚤有任何粘附作用。但是, 速灭菊酯试验液中无论有无 DOM 都会发生粘附现象。大型蚤被粘附的程度与速灭菊酯的浓度有关, 浓度愈高, 粘附现象愈严重。由于从大型蚤身上分离粘附物在技术上尚有困难, 难以定量比较 DOM 对粘附程度的贡献, 只能推测这种絮状粘附物是速灭菊酯对大型蚤毒性作用的产物, 不能肯定大分子的 DOM 是否会在大型蚤中毒后, 由于蚤运动困难而粘附在其

身上, 增加了粘附物的量。有关 DOM 的作用有待今后进一步的研究。

三、小 结

综上所述, 水中天然存在的有机溶解物 DOM 对杀虫剂速灭菊酯的毒性影响与 DOM 的分子大小有关。

1. 当 DOM 的试验浓度是天然浓度 10 倍时, $1\mu-0.2\mu$ 的大分子 DOM 组分对速灭菊酯的毒性有显著的影响。速灭菊酯对大型蚤的 EC_{50} 值由原有的 $0.76\mu\text{g/L}$ 降低到 $0.29\mu\text{g/L}$, 毒性明显增强。其余的 DOM 分级组分则无显著影响。

2. 统计分析指出了 DOM 对速灭菊酯毒性影响的浓度范围。 $1\mu-0.2\mu$ 的 DOM 组分在速灭菊酯浓度为 $0.1, 0.5\mu\text{g/L}$ 时显著地提高了大型蚤运动受抑百分数, 导致 EC_{50} 的下降。而 $10\text{k}-1\text{kM.W.}$ 的 DOM 组分在速灭菊酯浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 时显著地降低了大型蚤运动受抑百分数, 导致 EC_{50} 值的提高。

3. DOM 本身对大型蚤无毒性作用。

参 考 文 献

- [1] Chiou, C. T. and Malcolm, R. L., et al., *Environ. Sci. and Technol.*, 20, 502(1986).
- [2] McCarthy, J. F. and Jimenez, B. D., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 4, 511(1985).
- [3] Hubert, J. J., *Bioassay*, Keneall Huert Publishing Co., Dubugue Iowa, 1989.
- [4] 美国公共卫生协会等编著, 宋仁元等译, 水和废水标准检验法, 第 591 页, 15 版, 中国建筑工业出版社, 1985 年。
- [5] 范廉编著, 农业试验统计方法, 第 116—119 页, 河南科学技术出版社, 1984 年。

(收稿日期: 1991 年 2 月 8 日)

(上接第 24 页)

- [4] 狄平宽, 中国矿业大学北京研究生部硕士论文集, 第 103—104 页, 1987.
- [5] Fuersenau, M.C., Palmer B. R., *Flotation*, p 148, AIME Inc., New York, 1976.
- [6] Jame, R.O. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, 42

(1), 401(1972).

- [7] Brij M. Moudgil, P. Somasandarn (edited), *Flocculation Sedimentation and Consolidation*, pp161—165, United Eng. Trustees Inc., New York, 1986.

(收稿日期 1991 年 1 月 7 日)

Inhibition of Chromium to the Anaerobic Digestion. Wang Jusi, Zhao Libui, Jia Zhiping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica), Wang Zhenglan, Guo Yue (Beijing Solar Energy Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 2—7

The inhibition of Chromium ion to anaerobic digestion process was studied. The major toxicity to the anaerobic system was caused by the dissolved Chromium ion in the digestion system. When the daily addition dosage of Cr^{+3} to the digestion system was less than 20mg/L, between 36-109mg/L and higher than 141mg/L, gas production would be reduced by less than 20%, 20—40% or higher than 40%, corresponding to light, significant, and serious inhibition effects, respectively. There was no inhibition observed when the daily addition dosage of Cr^{+6} was less than 14mg/L, while the daily addition of Cr^{+6} was reached to 36mg/L and more than 70mg/L, the inhibition effects were significant and serious, respectively. When the percentages of daily addition amount of Cr^{+3} and Cr^{+6} in active sludge (dry weight) were less than 0.1% and 0.04%, it did not show any effect on the digestion process. In order to keep good running of the anaerobic digestion system, the concentration of dissolved Cr^{+3} in digestion solution should be less than 0.5mg/L. When the concentration of Cr^{+3} was more than 2.5mg/L, the inhibition effect was serious, while for Cr^{+6} , the corresponding levels were 0.4mg/L and 2.8mg/L, respectively.

Key Words: anaerobic inhibition; chromium.

Prediction Model of Groundwater Pollution by Nitrogen. Liu Xiang, Liu Zhaochang, Zhu Kun (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, P. R. C): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 8—11

In the paper, the transport and transformation of ammonia-N and nitrate-N and ways of ground water contamination by the nitrogens were studied through a method of simulation tests by dividing the soil into profiles. Based on the research results, prediction models of subsoil and ground water pollution by nitrogen were deduced and then verified and improved through field observations.

The modeling output indicates that the most effective means to protect soil and ground water from nitrogen pollution is to remove nitrate. It is necessary to keep an anaerobic soil zone with a certain thickness, for nitrate can be eliminated easily by denitrification reactions in the zone.

Key Words: nitrogen; groundwater pollution; modelling; denitrification.

Levels of Urinary 1-Hydroxypyrene of Road Cleaning Workers in Beijing. Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 12—15

Levels of 1-hydroxypyrene in urine were analysed by HPLC for 29 road cleaning workers in Beijing city and 21 herdsmen in Inner-Mongolian grassland where the atmosphere is not polluted by industry and coal burning. Mean urinary 1-hydroxypyrene of road cleaning workers was 0.97($\mu\text{mol/mol}$ creatinine) in winter and 0.14($\mu\text{mol/mol}$ creatinine) in summer. The levels of 1-hydroxypyrene in the urine of herdsmen were very similar as compared with those for workers in summer. Statistical treatment shows that there is a very significant difference between the samples collected in winter and in summer ($n=29$, $t=5.422$, $p<0.001$).

Key Words: 1-hydroxypyrene; polynuclear aromatic hydrocarbons.

Effect of Natural Aquatic Dissolved Organic Matter on Fen-valerate Toxicity. Han Shuokui (Dept. of Environmental Sciences, Nanjing University) G. T. Fan (Dept. of Environmental Biology, University of Guelph, Canada) B. K. Burnison (National Water Research Institute, Canada): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 16—17

Natural aquatic dissolved organic matter (DOM) was separated into four fractions on the basis of molecular size. The toxicity of insecticide fenvalerate to *Daphnia magna* was significantly increased by the addition of ten times the natural concentration of 1 μ —0.2 μ size fraction of DOM and, as a result, the EC_{50} of the insecticide reduced from 0.76 $\mu\text{g/L}$ to 0.29 $\mu\text{g/L}$. Other fractions (0.2—30k M. W., 30k—10k M. W.) of DOM did not affect or very slightly decreased the toxicity. The extent of adhesion to *Daphnia* was found to be proportional to the concentration of fenvalerate, but showed no correlation to the size fraction of DOM under consideration.

Key Words: natural dissolved organic matter; fenvalerate; *Daphnia magna*; toxicity.

Effects of Calcium and Aluminium Ions on Flocculating Process of Kaolin Using Polyacrylamide as Flocculant. Di Pingkuan, Shan Zhongjian (Beijing Graduate School, China Univ. of