

硒与氟离子对美丽猛水蚤的联合毒性*

修瑞琴 傅迎春 许永香

(中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所, 北京 100050)

摘要 为了探讨硒氟共存的毒性变化机制,按硒与氟离子 1:10、1:20 和 1:30 三个浓度配比进行硒与氟对美丽猛水蚤(*Nitocra Spinipes*)的联合毒性实验。结果表明,硒与氟对美丽猛水蚤的单一毒性:96h Se^{4+} LC_{50} 为 9.2(7.4—15)mg/L, 96h F^- LC_{50} 为 290(284—296)mg/L;硒与氟的联合毒性为拮抗作用。美丽猛水蚤是毒物联合毒性研究的优秀实验生物,毒性单位法及相加指数法都是测定水中毒物联合毒性的有效方法。

关键词 硒,氟,美丽猛水蚤,联合毒性,拮抗作用。

硒与氟都是与人体健康关系密切的微量元素,缺硒缺氟都对人体健康不利。然而过多的硒会造成硒中毒,会引起贫血,肝硬化,脱毛,消瘦,甚致死亡。氟中毒症状是氟斑牙和氟骨症^[1]。硒与氟也都是自然环境中广泛存在的天然元素,同时也会因工农业的使用和生产而造成环境的污染。水环境中往往同时存在氟与硒离子,特别是有些高氟地区同时也存在着高硒,氟硒共存对人体健康的影响是人们正在探讨的重要课题,但现在很少有报道。美丽猛水蚤(*N. Spinipes*)是国外公认的优秀实验生物,以快速、敏感、经济有效等特点受到人们的重视^[2-4]。本文以美丽猛水蚤为实验生物对硒氟离子的联合毒性进行了实验研究,为揭开硒氟共存毒性变化机制提供了科学资料。

1 材料和方法

1.1 实验用药

四价硒离子溶液用化学纯亚硒酸钠(Na_2SeO_3)配制。氟离子溶液用分析纯氟化钠(NaF)配制。用无离子水首先配制成 1000mg/L 原液,用人造海水按 10 的倍数连续稀释配制成盐度为 7‰各浓度实验液。

1.2 实验生物

实验用美丽猛水蚤(*N. Spinipes*)是笔者从瑞典引进的纯品系,在本实验室传代培养的 88Ns 生物株。

1.3 实验方法

毒性实验参照瑞典国家标准法^[5]。以死亡为指标,测定 24h、48h 和 96h 的半数致死浓度 LC_{50} 值。联合毒性实验是在硒与氟单一毒性实验基础上,按硒与氟离子浓度 1:10、1:20 和 1:30 浓度配比进行的。

1.4 联合毒性的评价方法

采用 Marking 的相加指数法和 D. Calamari 毒性单位图解法进行联合毒性大小的评价^[6-8]。

相加指数 AI(Additive Index)法:

当 $\text{AI}=0$ 时为相加作用

$\text{AI}>0$ 时为大于相加作用(协同作用)

$\text{AI}<0$ 时为小于相加作用(拮抗作用)

$$\text{公式: } S = \frac{A_m}{A_i} + \frac{B_m}{B_i}$$

S 为混合毒物生物活性, A 、 B 为实验毒物, i 及 m 分别为单一毒物 LC_{50} 值及混合毒物 LC_{50} 值。

$$\text{如果 } S \leq 1 \quad \text{AI} = \frac{1}{S} - 1$$

$$S \geq 1 \quad \text{AI} = S(-1) + 1$$

毒性单位图解法以毒物 A 的毒性单位为纵坐标,以毒物 B 的毒性单位为横坐标,绘图各以作用点所在图上的位置确定毒物 A 与 B 联合作用结果(图 1)。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-06-30

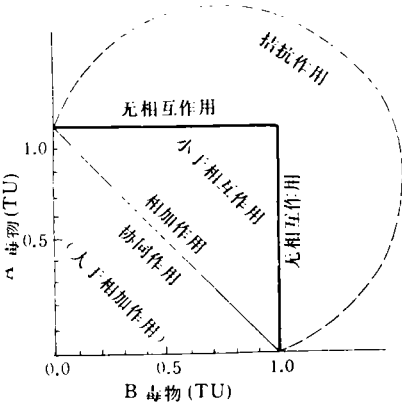


图 1 2 种毒物联合作用图解

2 结果和讨论

2.1 四价硒离子与氟离子 1 : 10 的联合毒性

联合毒性实验是在硒离子与氟离子单一毒

性实验的基础上进行的。硒与氟离子对美丽猛水蚤单一毒性实验结果见表 1。

由表 1 可知,四价硒对美丽猛水蚤的毒性明显地高于氟离子,达 10—30 倍之多。为了探讨硒与氟不同浓度配比其联合毒性是否相同,本实验同时采用硒氟离子的 3 种不同配比进行了联合毒性实验,表 2 为硒氟 1 : 10 的联合毒性实验结

表 1 硒与氟离子对美丽猛水蚤的单一毒性¹⁾

中毒时间 (h)	Se ⁴⁺ LC ₅₀ 值(范围) (mg/L)	F ⁻ LC ₅₀ 值(范围) (mg/L)
24	22.2(16.2—26.0)	313(308—320)
48	15.3(12.0—26.0)	295(280—303)
96	9.20(7.40—15.0)	290(284—296)

1) 3 次重复实验平均结果

表 2 硒与氟离子 1 : 10 的联合毒性¹⁾

中毒时 间(h)	混合 LC ₅₀ 值		相加指数		毒性单位	
	Se ⁴⁺	F ⁻	AI	作用	TU _s (Se,F)	结果
24	20.8	208	-0.60	拮抗	1.60(0.94,0.66)	小于相加
48	12.0	120	-0.19	拮抗	1.19(0.78,0.41)	小于相加
96	10.0	100	-0.43	拮抗	1.43(1.09,0.34)	拮抗

1) 3 次重复实验结果

果。由表 2 可知硒与氟 1 : 10 的联合毒性实验所得到的相加指数 24h 为 -0.60,48h 为 -0.19,96h 为 -0.43,所以 AI 值都小于零,为小于相加作用,即拮抗作用。由硒及氟毒性单位绘出图 2,

硒与氟在图 1 上的作用点,96h 点在拮抗作用区,24h 及 48h 作用点落在小于相加作用区内,表明硒氟按 1 : 10 联合实验结果未见协同作用,而是小于相加作用或拮抗作用。

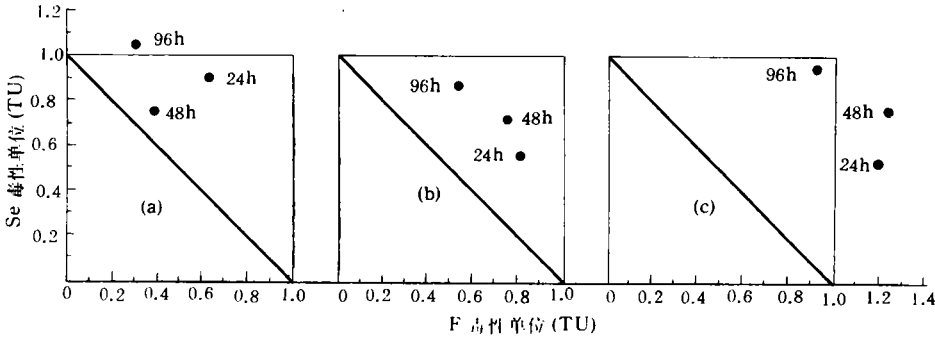


图 2 硒与氟离子对美丽猛水蚤的联合毒性

(a) Se⁴⁺ : F⁻ = 1 : 10 (b) Se⁴⁺ : F⁻ = 1 : 20 (c) Se⁴⁺ : F⁻ = 1 : 30

2.2 硒氟离子 1 : 20 的联合毒性

硒氟离子 1 : 20,相当于 48h 等毒性 1 : 1 的联合毒性实验,结果见表 3,图 2。从表 3 中看

出,硒与氟联合毒性实验所得出的相加指数 AI 也都小于零(48hAI 为 -0.51,24 及 96h AI 都为 -0.42),

表 3 硒与氟离子 1 : 20 的联合毒性¹⁾

中毒时 间(h)	混合 LC ₅₀ 值		相加指数		毒性单位	
	Se ⁺ 4	F ⁻	AI	结果	TUs(Se,F)	结果
24	13. 0	260	-0. 42	拮抗	1. 42(0. 59,0. 83)	小于相加
48	11. 3	227	-0. 51	拮抗	1. 51(0. 74,0. 22)	小于相加
96	8. 0	160	-0. 42	拮抗	1. 42(0. 87,0. 55)	小于相加

1) 3 次重复实验结果

其结果为拮抗作用;TUs值也都大于 1。用毒性单位法评价结果也都为拮抗作用。在毒性单位图解(图 2)上看出,24、48 及 96h 各作用点都落在小于相加作用区域内。结果表明硒:氟离子为 1:20 联合毒性结果也为拮抗或小于相加作用。

表 4 硒与氟 1 : 30 的联合毒性¹⁾

中毒时 间(h)	混合 LC ₅₀ 值		相加指数		毒性单位	
	Se ⁺ 4	F ⁻	AI	结果	TUs(Se,F)	结果
24	12. 4	370	-0. 74	拮抗	1. 74(0. 56,1. 18)	拮抗
48	12. 2	365	-1. 04	拮抗	2. 04(0. 80,1. 24)	拮抗
96	9. 0	270	-0. 91	拮抗	1. 96(0. 98,0. 93)	小于相加

1) 重复 3 次实验结果

明显看出,除了 96h 作用点落到小于相加作用区外,24h 及 48h 两个点都落在拮抗作用区内,由此可见,硒氟按 1:30 联合毒性实验结果为拮抗及小于相加作用。

综上所述,硒与氟不同配比的联合毒性实验结果基本相同,均为拮抗作用或小于相加作用。未见协同作用。J. F. Klaverkamp 等研究了汞与硒对 2 种鲑鱼的联合毒性实验研究,其结果也都是拮抗作用^[9]。由此可见硒的存在减少了有毒离子汞与氟的毒性作用。

2. 4 水生生物联合毒性实验方法讨论

目前有关水生生物联合毒性的实验方法在国际上还没有一个统一的标准方法。本研究采用了 3 种不同配比进行了实验,其结果基本一致。因此笔者主张按单一毒性最终 LC₅₀实验结果,进行毒性 1:1 或浓度 1:1 的联合毒性实验较为简便可行。另外本实验结果表明,美丽猛水蚤(*N. Spinipes*)测试技术是进行水中毒物联合毒性研究的好方法,值得推广。

3 结论

2. 3 硒氟离子为 1 : 30 的联合毒性实验

硒氟配比 1:30 相当于硒氟 96h 毒性 1:1。由表 4 中看出,相加指数在 24、48 及 96h 分别为-0.74,-1.04 及-0.91。AI 均小于零,结果均为拮抗作用。将作用点绘到图上(图 2)可以

(1)以挠足类美丽猛水蚤做为实验生物,按硒与氟 1:10,1:20 及 1:30 三个浓度配比进行了硒与氟联合毒性实验,结果表明,水中硒与氟的联合毒性为拮抗作用及小于相加作用。

(2)实验表明,美丽猛水蚤(*N. Spinipes*)是进行毒物联合毒性研究的优秀实验生物。

(3)实验表明,毒性单位法及相加指数法都是测定水中毒物联合毒性的有效方法。

参考文献

1 耿精忠等. 环境与健康·回顾与展望. 北京:华夏出版社. 1993;95
2 Bengt-Erik Bengtsson and Birgitta bergstrom. . Ecotoxicology and Environmental Safety. 1987, 14;260
3 修瑞琴,许永香等. 卫生研究. 1993, 22(1): 22
4 修瑞琴,许永香等. 生态科学. 1992, 1(2):18
5 Statens Naturvardsverk Draft 81-10-07. . *Nilocra spinipes*48 or 96h LG₅₀test. Stockholm; EPA, 1981
6 Marking L L. ASTM STP 634. 1977. , 634;99
7 Sprague J B. Water Res. . 1970. 4(1); 3
8 Calamari D and Alabaster J S. Chemosphere. 1980, 1(9): 533
9 Klaverkamp J F et al. . Arch. Environ. Contam. Toxicol. . 1983, 12;415

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum Pb^{2+} uptake capacity was 88mg/g. *R. nigricans* can be eluted and regenerated with a 0.5mol/L HCl solution and a NaOH solution.

Key words: *Rhizopus nigricans*, adsorption, heavy metals, wastewater treatment.

Adsorption Behaviour of Herbicide Linuron in Soils. Liu Weiping et al. (Dept. of Chem. Zhejiang Univ., Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 16—18

The adsorption behaviour of herbicide linuron in four soils differing in their physico-chemical properties, has been studied using a batch technique. Adsorption data could be fitted to a Freundlich-type equation. The value of the exponent in the fitted Freundlich isotherms varied from 1.11 to 1.28, and K_f varied widely for four soils (from 3.88 to 93.84). Adsorption was found to be better correlated with five times OM% plus Clays% after dividing soil pH value ($r=0.996$). The adsorption from chloroform solution of linuron on Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and K^+ exchanged bentonite sample was also investigated. The some bonding mechanisms, hydrogen-bond, coordination bond and ionic bond, between herbicide to soil components were supposed.

Key words: linuron, soil, bentonite, humic acids, bonding mechanism.

Application of Ferrous-Hydrogen Peroxide Process for the Treatment of Wastewater from Dye Intermediate DSD Acid Manufacturing Processes. Zhu Wanpeng, Yang Zhihua et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 19—22

A pretreatment method for the biological treatment of wastewater from DSD acid manufacturing processes, a refractory dye intermediate wastewater, based on combined Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation and coagulation-flocculation, has been developed. When the wastewater was treated with Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation ($[Fe^{2+}] = 150\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 7\text{g/L}$) after a flocculation using an organic flocculant TS-1 at a dosage of 3g/L, the overall COD and colour removals were 64% and 62%, respectively. BOD_5 /COD value of the treated wastewater was 0.3. Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation treatment can reduce the solubility of organic molecules with sulfonic group and increase the efficiency of coagulation treatment. The COD and colour removals were both more than 90% when $FeCl_3$ was used as a coagulant which dosages of two stages coagulation were 5g/L and 2g/L after a Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation pretreatment at a H_2O_2 dosage of 2g/L.

Key words: ferrous-hydrogen peroxide, DSD acid,

dye intermediate, wastewater treatment.

Study on the Interaction between *Chlorella pyrenoidosa* Chick and Diethyl Phthalate. Yan Hai, Ye Changming et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 23—25

The standard method of algal bioassay for evaluating toxicity of toxic chemicals was applied and the 96h- EC_{50} of diethyl phthalate (DEP) inhibiting the growth of *Chlorella pyrenoidosa* was calculated as 80mg/L. It was found that *C. pyrenoidosa* was able to accumulate and biodegrade DEP. Accumulated amount of DEP and biological concentration factors (BCF) reached maximum values (9.83 mg/g, 205) at 12 h. As time went on afterward, accumulated amount declined gradually with time and reached a minimum value (1.8 mg/g) at 96 h, and BCF also decreased gradually with time before 72 h and reached minimum (80) at 72 h, but after 72 h, BCF increased gradually with time and reached 91 at 96h. Average biodegraded amount of DEP per day was 7.3 mg/L and average biodegradation rate per day was 14.6%. If using kinetic equation of $-dc/dt = K N r$ to fit the biodegradation process, the average relative deviation between calculated values and observed values was 4.0%.

Key words: *chlorella pyrenoidosa* chick, diethyl phthalate, algal bioassay, accumulation, biodegradation.

Joint Toxicity of Selenium and Fluoride ions to Harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environ. Health and Eng., Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing 100050); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 26—28

The toxicity of selenium and fluoride ions were determined on bioassay of harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Median lethal concentration (96h LC_{50}) of selenium and fluoride were 9.2 (7.4—15) mg/L and 290 (284—296) mg/L, respectively. Three combinations of selenium and fluoride were tested (1:10, 1:20, 1:30 ratio of selenium to fluoride). The methods of toxic unit analysis and Marking's additive index were used to evaluate the joint toxicity. The results showed that the joint toxicity of selenium with fluoride ions were antagonism on the harpacticoida copepod.

Key words: selenium, fluoride, joint toxicity, *Nitocra spinipes*.

Treatment of Spent Tetracycline Liquor by Using an