

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究	郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)
基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究	罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)
湿地水环境健康评价方法及案例分析	李玉凤, 刘红玉, 郝敬峰, 郑因, 曹晓 (346)
北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价	单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)
漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别	徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)
黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用	安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)
沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响	李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)
沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响	王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)
长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)
洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究	张文斌, 余辉 (399)
降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析	彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)
浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响	刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)
基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演	刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)
基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究	张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)
好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化	李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响	别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)
Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究	蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)
羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究	白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)
天然菱铁矿改性及强化除砷研究	赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)
零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究	廖娣劫, 杨琦, 李俊鎔 (469)
水体中氧氟沙星的光化学降解研究	邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)
阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究	季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)
吡啶在紫外光辐射下的生物降解	方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)
蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化	朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)
ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究	曹玉娟, 张杨, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)
丝状菌污泥致密过程的强化条件研究	李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)
亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究	罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)
我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究	李东玲, 吴烨, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)
北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究	齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)
道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究	徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)
Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析	陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)
UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响	宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)
干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性	唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)
九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究	郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)
秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究	姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)
我国典型非木浆造纸二噁英排放研究	王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)
典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布	邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)
电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征	王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)
北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险	彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)
上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价	柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)
海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价	尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)
三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价	王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)
大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究	赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)
不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究	尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)
应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测	朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)
软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化	王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素	洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)
五氯酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究	金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)
建筑陶瓷碳计量与优化模型研究	彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)
《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)	

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究

蔡卫丹, 刘惠君*, 方治国

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 应用急性毒性试验方法, 在对映体水平上研究了除草剂 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 和普通核小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 的急性毒性特征及腐殖酸对除草剂毒性的影响。结果表明, *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的急性毒性与浓度及暴露时间呈正相关, *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对微藻细胞的急性毒性存在立体选择性差异。 *Rac*-异丙甲草胺对普通核小球藻和斜生栅藻的 $EC_{50, 96 h}$ 分别是 *S*-异丙甲草胺的 2.25 和 1.81 倍, *S*-异丙甲草胺对微藻细胞的生态毒性较大, 而斜生栅藻对 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的敏感性更强, 且 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的急性毒性存在一定的线性相关性。腐殖酸的加入能够改变 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对微藻细胞生态毒性, 对 *S*-异丙甲草胺的生态毒性的影响更为明显 ($P < 0.05$)。

关键词: 手性除草剂; 立体选择性; 毒性相关性; 腐殖酸; 斜生栅藻; 普通核小球藻

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0448-06

Toxicity Effects of *Rac*- and *S*-Metolachlor on Two Algae

CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo

(College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The enantioselective toxicity of the chiral herbicides *Rac*- and *S*-metolachlor to *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris* was determined, and the effect of humic acid was studied by using acute toxicity testing method. The results indicated that the toxicity of *Rac*- and *S*-metolachlor increased with increasing concentration and exposure time. The $EC_{50, 96 h}$ ratio of *Rac*-metolachlor to *S*-metolachlor was 2.25 for *C. vulgaris* and 1.81 for *S. obliquus*, indicating that *S*-metolachlor had higher effect on two algae, and *S. obliquus* was more sensitive to *Rac*- and *S*-metolachlor. Linear correlation between toxicity on *S. obliquus* and *C. vulgaris* was observed. The toxicity of *Rac*- and *S*-metolachlor changed with humic acid, with more significant change was observed in *S*-metolachlor ($P < 0.05$).

Key words: chiral herbicide; enantioselectivity; toxicity correlation; humic acid; *Scenedesmus obliquus*; *Chlorella vulgaris*

手性农药的活性往往只存在于一个或少数几个对映体中, 外消旋农药含有低效、无效甚至有毒副作用的对映异构体, 这不仅会降低药效, 而且会污染环境, 还可能产生毒副作用, 导致药害或抗药性的产生^[1]。基于手性农药在市场上的广泛使用以及手性农药对映体在环境中归趋的差异性和立体选择性毒性, 对新手性农药在环境中的选择性毒理研究正成为热点。外消旋异丙甲草胺 (*Rac*-异丙甲草胺) 已注册用于世界 70 多种作物上, 在国内广泛应用。 *Rac*-异丙甲草胺含有 2 个 *R*-异构体和 2 个 *S*-异构体, 其中除草活性主要来自 *S*-异丙甲草胺。 *S*-异丙甲草胺也已实现商品化生产, 关于 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺的环境行为^[2] 及其代谢产物的毒性研究^[3,4] 已有报道, 然而从对映体水平上研究 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺施用后产生的生态安全差异少有涉及, 关于手性农药在藻种间产生的选择性毒性差异也鲜有报道。

藻类具有对毒物敏感、易获得、个体小、繁殖快等特点, 在较短时间内可得到化学物质对藻类许多世代及种群水平的影响评价, 是较理想的测试生物^[5]。本研究拟选择斜生栅藻和普通核小球藻为毒

性指示生物, 以急性毒性法分析并比较了 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的选择性毒性差异及对 2 种藻类毒性的相关性; 研究了外来有机络合剂腐殖酸对 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺毒性的影响, 以便更准确的评估其生态风险性以及对人类健康的影响, 以期对手性农药的合理使用和生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 藻种及培养条件

斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 和普通核小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 购自中国科学院水生生物研究所。将固体培养基中的藻种在无菌条件下接种至水生 4 号 (HB-4) 人工培养液中, 于 SPX 智能型可编程光照培养箱恒温光照培养。培养条件: 用 4 层纱布封口以防污染, 培养温度为 25℃, 光照 63

收稿日期: 2011-03-22; 修订日期: 2011-05-06

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y5100376, Y5100365); 浙江省大学生创新创业孵化项目

作者简介: 蔡卫丹 (1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为手性农药的环境生态毒理, E-mail: Xiaocai19880608@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lhj@mail.zjgsu.edu.cn

$\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$,光暗比为 16 h: 8 h. 每天定时摇动 3~5 次,当进入对数生长期(大约在 $5\times 10^5\sim 6\times 10^5$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$)时,转接至下一代,镜检细胞正常.

1.2 试剂

Rac-异丙甲草胺(96%)购自杭州庆丰农药厂,*S*-异丙甲草胺(96%)由先正达(瑞士)公司提供,其对映异构体结构式见图 1;腐殖酸,购自上海试剂二厂;其他药品都为分析纯.

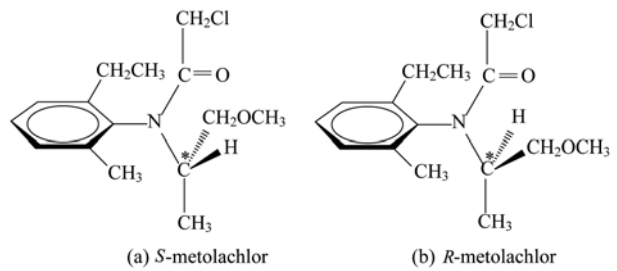


图 1 异丙甲草胺的对映异构体

Fig. 1 Isomeric forms of metolachlor

1.3 试验方法

1.3.1 急性毒性试验方法

将处于对数生长期的绿藻接种到 100 mL 的锥形瓶中,藻密度为 7.0×10^5 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$,总体积为 50 mL,*Rac*-和 *S*-异丙甲草胺的浓度设置为 0、0.02、0.1、0.3、0.4、0.7 和 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每个浓度设置 3 个平行,用岛津 UV-2401 分别测定 24、48、72 和

96 h 藻液在 680 nm 的吸光值.

1.3.2 腐殖酸对异丙甲草胺毒性的影响

研究定量腐殖酸($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对低浓度($0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、高浓度($0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)异丙甲草胺毒性的影响,每组设置 3 个平行,其余操作同 1.3.1 节.

1.4 数据统计分析

采用 SPSS 15.0 进行数据分析与处理,用 Duncun's New Multiple Test 对添加腐殖酸后的异丙甲草胺的毒性作多重比较,显著水平设置在 $\alpha=0.05$, $P<0.05$ 认为具有显著相关性;除草剂对斜生栅藻和普通核小球藻的生长抑制率表达为: $100\%\times(\text{对照 } D_{680}-\text{处理 } D_{680})/\text{对照 } D_{680}$,采用 Logistic model^[6] 计算其半数效应浓度 EC_{50} .

2 结果与讨论

2.1 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的急性毒性

通过非线性回归分析方法对试验数据进行模型拟合,表 1 和表 2 分别描述了 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的毒性进行模型拟合后的各项参数及相应的 EC_{50} .

研究结果表明随着暴露时间的延长 EC_{50} 减小,毒性增大(表 1 和表 2). *Rac*-异丙甲草胺处理的斜生栅藻的 EC_{50} 在 48 h 内明显减小,之后趋于稳定, $\text{EC}_{50,24\text{ h}}$ 是 $\text{EC}_{50,48\text{ h}}$ 和 $\text{EC}_{50,72\text{ h}}$ 的 2.67 和 3.24 倍; *S*-

表 1 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻的 Logistic 模型参数及 EC_{50} ¹⁾

Table 1 Parameters of the Logistic model and the EC_{50} values of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -metolachlor to <i>S. obliquus</i>						
时间/h	除草剂	A_1	A_2	$\text{EC}_{50}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	P	R^2
24	<i>Racmt</i>	24.350	65.155	0.503	2.873	0.941
	<i>Smt</i>	8.358	70.623	0.419	2.287	0.996
48	<i>Racmt</i>	0.634	85.013	0.188	2.835	0.994
	<i>Smt</i>	-2.024	90.992	0.153	2.966	0.975
72	<i>Racmt</i>	8.485	92.420	0.155	4.953	0.998
	<i>Smt</i>	14.725	92.236	0.079	5.117	0.986
96	<i>Racmt</i>	10.241	94.649	0.150	7.803	0.998
	<i>Smt</i>	20.700	94.405	0.083	7.728	0.997

1) Logistic 模型: $y=A_2+(A_1-A_2)/[1+(x/\text{EC}_{50})^P]$, y 是藻的生长抑制率(%), x 为除草剂浓度,所有的数据都是由 SPSS 15.0 计算; *Racmt* 表示 *Rac*-异丙甲草胺, *Smt* 表示 *S*-异丙甲草胺,下同

表 2 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对普通核小球藻的 Logistic 模型参数及 EC_{50}

Table 2 Parameters of the Logistic model and the EC_{50} values of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -metolachlor to <i>C. vulgaris</i>						
时间/h	除草剂	A_1	A_2	$\text{EC}_{50}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	P	R^2
48	<i>Racmt</i>	-0.031	0.764	0.765	3.319	0.986
	<i>Smt</i>	-0.015	0.891	0.548	1.837	0.993
72	<i>Racmt</i>	-0.039	0.874	0.492	5.777	0.996
	<i>Smt</i>	-0.019	0.984	0.327	2.870	0.999
96	<i>Racmt</i>	-0.036	0.930	0.383	5.209	0.997
	<i>Smt</i>	0.021	0.923	0.170	5.249	0.993

异丙甲草胺处理的 $EC_{50,24\text{ h}}$ 是 $EC_{50,48\text{ h}}$ 和 $EC_{50,72\text{ h}}$ 的 2.73 和 5.28 倍,但 EC_{50} 从 72 h 才开始趋于稳定,说明 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻的毒性作用时间更长。

Rac-及 *S*-异丙甲草胺对普通核小球藻的毒性较小, EC_{50} 大于相同暴露时间的斜生栅藻的 EC_{50} 。暴露初期 24 h, *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对普通核小球藻的生长抑制率较低,试验浓度范围内均小于 50%,其中 *Rac*-异丙甲草胺最大抑制率为 $11.8\% \pm 0.9\%$ ($1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), *S*-异丙甲草胺最大抑制率为 $14.9\% \pm 0.4\%$ ($1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。 *Rac*-异丙甲草胺对普通核小球藻 $EC_{50,48\text{ h}}$ 、 $EC_{50,72\text{ h}}$ 、 $EC_{50,96\text{ h}}$ 分别是对斜生栅藻 EC_{50} 的 4.07、3.18、2.55 倍,其差异性随着暴露时间延长而减小,说明 2 种绿藻对除草剂的毒性差异性在暴露初期最为明显。

不同藻类的细胞大小和形状、细胞壁结构、藻类分泌物以及酶不同,会影响藻细胞对有毒物质的亲和性,从而导致毒性的差异^[7]。不同化合物对藻的毒性也存在差异^[8]。本研究表明斜生栅藻对 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的毒性比普通核小球藻更敏感, *S*-异丙甲草胺对 2 种藻的毒性比 *Rac*-异丙甲草胺的毒性大。

2.2 异丙甲草胺的立体选择性毒性分析

手性物质进入生态环境被生物摄取后,其各个对映体潜在的生物效应大都具有对映体选择性^[9]。为了说明异丙甲草胺在 2 种藻类中表现出的对映体选择性差异,通过分析 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的半数有效浓度比值 (enantioselective toxicity, ET) 来表征异丙甲草胺的潜在立体选择性毒性,其计算方式如下:

$$ET = \frac{iEC_{50S} + jEC_{50R}}{EC_{50S}} = \frac{EC_{50Rac}}{EC_{50S}} \tag{1}$$

式中, EC_{50S} 、 EC_{50R} 和 EC_{50Rac} 分别指 *S*-异丙甲草胺、*R*-异丙甲草胺和 *Rac*-异丙甲草胺对绿藻的 EC_{50} 值, i 和 j 分别指 EC_{50S} 和 EC_{50R} 对 EC_{50Rac} 的贡献率,两者关系应满足^[10]:

$$i + j = 1 \tag{2}$$

由方程(1)和(2),可知当 $ET > 1$ 时,说明 *S*-对映体的潜在毒性较大;反之, *R*-对映体的毒性较大;当 $ET = 1$ 时,对映体间不存在毒性差异。

研究结果表明, *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的 ET 值 (见表 3) 均大于 1,说明对 2 种绿藻的急性毒性主要来自 *S*-异丙甲草胺。随着暴露时间的延长, ET 值增大,表明 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺的立体选择性毒性差异表现更为明显。研究表明,手性除草剂立体选择性毒性随时间的变化在

不同的藻种间表现不同。以斜生栅藻为受试生物时, ET 值开始增大较明显, $ET_{72\text{ h}}$ 是 $ET_{48\text{ h}}$ 的 1.59 倍 ($P < 0.05$), 随后趋于稳定。与斜生栅藻不同的是, *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对普通核小球藻的 ET 值变化在 48 ~ 72 h 并不显著, 72 ~ 96 h 显著变化, $ET_{96\text{ h}}$ 是 $ET_{72\text{ h}}$ 的 1.50 倍 ($P < 0.05$)。比较表 3 所列的 ET 值,发现 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺在普通核小球藻中的立体选择性毒性差异比较明显。不同手性农药,其 ET 值随时间变化结果并不完全一致。Zhang 等^[10] 以斜生栅藻为受试生物研究了外消旋禾草灵和其 *R*-对映体的立体选择性毒性差异,结果为 ET 值随暴露时间延长先减小后增大。

表 3 斜生栅藻和普通核小球藻的 ET 值

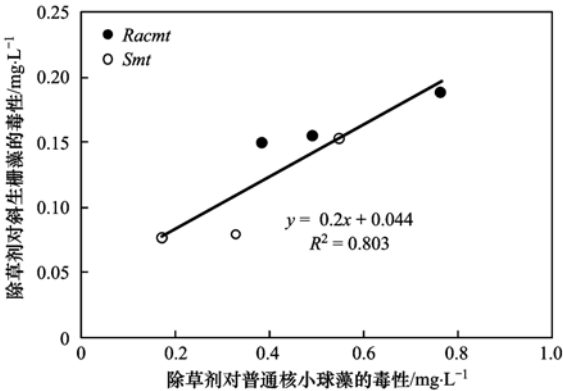
Table 3 ET value of *S. obliquus* and *C. vulgaris*

时间/h	EC_{50Rac} / EC_{50S}	
	斜生栅藻	普通核小球藻
48	1.23	1.40
72	1.96	1.50
96	1.97	2.25

2.3 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻毒性的相关性

有毒物质对不同生物之间的毒性存在一定相关性。江敏等^[11] 对含氮杂环化合物的急性毒性研究发现,受试生物发光细菌的毒性试验结果与斑马鱼和大型蚤的毒性试验结果相关系数达 0.99 以上; 3 种氯酚类化合物对青鱼 (*Mylopharyngodon piceus*) 和细鳞斜颌鲴 (*Plagiognathops microlepis*) 的急性毒性存在良好的线性相关性^[12]。

本研究比较了 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的急性毒性 (图 2), 发现 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的急性毒性存在一定的线



横纵坐标分别为 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的 $EC_{50,48\text{ h}}$ 、 $EC_{50,72\text{ h}}$ 和 $EC_{50,96\text{ h}}$

图 2 斜生栅藻与普通核小球藻之间的毒性相关性

Fig. 2 Relationship of *S. obliquus* toxicity to *C. vulgaris* toxicity

性相关性,其回归方程为 $y(\text{斜生栅藻 } EC_{50}) = 0.200x(\text{普通核小球藻 } EC_{50}) + 0.0440$ ($R^2 = 0.803$),说明 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的致毒作用具有一定的相似性.通过分别分析 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺在斜生栅藻和普通核小球藻间的毒性相关性,发现 *Rac*-异丙甲草胺处理组的相关性优于 *S*-异丙甲草胺. *Rac*-异丙甲草胺处理组的回归方程为 $y(\text{斜生栅藻 } EC_{50}) = 0.104x(\text{普通核小球藻 } EC_{50}) + 0.108$ ($R^2 = 0.975$); *S*-异丙甲草胺处理组的回归方程为 $y(\text{斜生栅藻 } EC_{50}) = 0.212x(\text{普通核小球藻 } EC_{50}) + 0.0287$ ($R^2 = 0.853$).通过比较 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对蛋白核小球藻的急性毒性结果^[13],分别分析蛋白核小球藻与斜生栅藻、普通核小球藻之间的毒性相关性,表明 *Rac*-异丙甲草胺在蛋白核小球藻与斜生栅藻 ($R^2 = 0.976$)、蛋白核小球藻与普通核小球藻 ($R^2 = 0.999$)之间的急性毒性线性关系均优于 *S*-异丙甲草胺处理组在蛋白核小球藻与斜生栅藻 ($R^2 = 0.908$)、蛋白核小球藻与普通核小球藻 ($R^2 = 0.993$)的毒性相关性,说明 *Rac*-异丙甲草胺对 2 种藻的致毒机制存在更好的相似性,这可能是手性分子在生物体内代谢途径不同导致的结果^[14,15].蛋白核小球藻与普通核小球藻的毒性相关性在 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺处理组均大于蛋白核小球藻与斜生栅藻、普通核小球藻与斜生栅藻的相关性,这可能是因为蛋白核小球藻与普通核小球藻均属小球藻科,而斜生栅藻属栅藻科.

2.4 腐殖酸对 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺毒性的影响

腐殖质是淡水水体中可溶性有机质的主要成分,一般占 50%~80%.研究证实了可溶性的腐殖质可以与有机污染物多环芳烃、杀虫剂和除草剂发生结合作用,生成稳定的络合物^[16],从而改变有机污染物的生物有效性和毒性.本研究通过分析添加 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸后 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻生长抑制率的改变,来说明腐殖酸对异丙甲草胺毒性以及立体选择性毒性的影响(图 3).

结果表明添加腐殖酸后,试验初期腐殖酸本身对两种绿藻的生长有所抑制,随着时间延长,抑制率减小.这可能是因为腐殖酸的添加改变了绿藻的生长环境,导致初期生长受到一定的抑制,之后适应了环境,表现为生长得到恢复.添加腐殖酸初期, *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻的生长抑制分别增大了 2.05 倍 (0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ *Racmt*)、2.01 倍 (0.5

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ *Racmt*)、2.29 倍 (0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ *Smt*) 和 1.09 倍 (0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ *Smt*),即毒性增大;但随着处理时间的延长,除草剂对斜生栅藻的毒性逐渐减小,并且表现为对低浓度 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的毒性影响较明显,处理 96 h 时,毒性分别减小了 86.3% 和 107%.统计分析表明添加腐殖酸和未加腐殖酸处理组的抑制率差异可达到显著水平 ($P < 0.05$) [图 3 (a) 和 3 (b)].在普通核小球藻处理组,腐殖酸作用后的 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的毒性表现为增大,同样表现为对低浓度的除草剂的毒性影响更为明显[图 3 (c) 和 3 (d)].整体而言,腐殖酸对 *S*-异丙甲草胺毒性的影响更大,说明腐殖酸对异丙甲草胺毒性的影响存在手性差异. Oravec 等^[17]研究发现土壤中的腐殖酸能在一定程度上改变手性有机污染物的对映体比 EF.腐殖酸可能导致手性除草剂异丙甲草胺的对映体比发生改变,从而使 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对绿藻的生长产生的影响不同.

不同藻细胞其细胞膜中磷脂脂肪酸种类和相对含量不同,从而影响细胞膜的流动性和选择透性^[18,19].溶解性有机质如腐殖酸具有类似表面活性剂的双极性基团,当其粘附于细胞表面时,细胞膜的相关性质将受到影响^[20,21].小球藻与栅藻因分类上不在同属, C_{18} 脂肪酸的组成有一定的差异^[22],腐殖酸对 2 种藻细胞膜的影响可能不同,造成腐殖酸在异丙甲草胺对 2 种藻毒性影响上表现不同.

3 结论

(1) *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对斜生栅藻和普通核小球藻的急性毒性与浓度和时间呈一定的正相关性;比较 2 种绿藻的敏感性, *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺处理 72 h 时普通核小球藻的 EC_{50} 分别是斜生栅藻的 3.18 倍和 4.15 倍,斜生栅藻对 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺的敏感性更强.

(2) *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的急性毒性存在立体选择性差异, *S*-异丙甲草胺的毒性较大,其急性毒性差异随着暴露时间的延长表现更为明显.普通核小球藻对 *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺的立体选择性差异更为显著.

(3) *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的急性毒性存在一定的线性相关性,毒性相关性与化合物构型及藻种有关.

(4) 添加腐殖酸后, *Rac*-和 *S*-异丙甲草胺对 2 种绿藻的生长抑制率发生改变,并且存在一定的立体选择性差异,表现为对 *S*-异丙甲草胺的毒性影响更

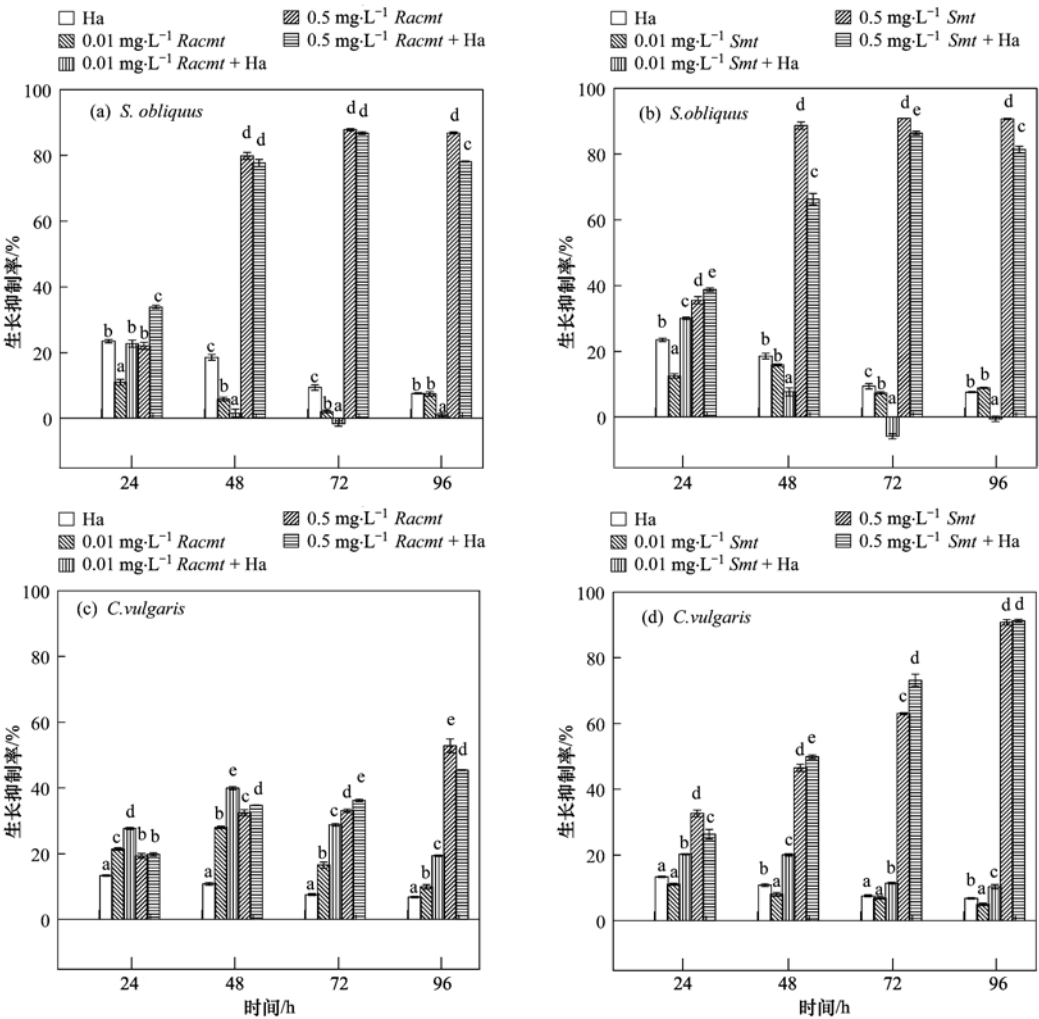


图3 腐殖酸对 *Rac*-及 *S*-异丙甲草胺的急性毒性的影响

Fig. 3 Effects of humic acid on acute toxicity of *Rac*- and *S*-metolachlor

大. 腐殖酸在异丙甲草胺对两种藻毒性影响作用上表现不同.

参考文献:

[1] Sekhon B S. Chiral pesticides [J]. Journal of Pesticide Science, 2009, **34**(1): 1-12.
[2] Ding G W, Novak J M, Herbert S, et al. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior [J]. Chemosphere, 2002, **48**(9): 897-904.
[3] Cao P Y, Wang X Y, Liu F M, et al. Dissipation and residue of *S*-metolachlor in maize and soil [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **80**(5): 391-394.
[4] Pereira S P, Fernandes M A S, Martins J D, et al. Toxicity assessment of the herbicide metolachlor comparative effects on bacterial and mitochondrial model systems [J]. Toxicology in Vitro, 2009, **23**(8): 1585-1590.
[5] 高玉荣. 杀虫剂单甲胍对绿藻的毒性研究 [J]. 环境科学学报, 1995, **15**(1): 92-97.

[6] Isnard P, Flammarion P, Roman G, et al. Statistical analysis of regulatory ecotoxicity tests [J]. Chemosphere, 2001, **45**(4-5): 659-669.
[7] 陈海柳, 潘纲, 闫海, 等. 六价铬抑制淡水蓝绿藻生长的毒性效应 [J]. 环境科学, 2003, **24**(2): 13-18.
[8] 吴石金, 俞翔, 吴尔苗, 等. 二氯甲烷和二氯乙烷对蛋白核小球藻的毒性影响研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1655-1661.
[9] Liu W P, Gan J Y, Schlenk D, et al. Enantioselectivity in environmental safety of current chiral insecticides [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, **102**(3): 701-706.
[10] Zhang A P, Xu C, Liu W P. Influence of toxicity and dissipation of *Racemic* fenoxaprop and its *R*-enantiomer in *Scenedesmus obliquus* suspension by cyclodextrins [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2008, **43**(3): 231-236.
[11] 江敏, 李咏梅, 顾国维. 含氮杂环化合物对水生生物的毒性作用研究 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(9): 1253-1258.

- [12] 金小伟, 查金苗, 许宜平, 等. 氯酚类化合物对青鱼和细鳞斜颌鲴幼鱼的毒性 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(6): 1235-1242.
- [13] Liu H J, Xiong M Y. Comparative toxicity of *Racemic* metolachlor and *S*-metolachlor to *Chlorella pyrenoidosa* [J]. Aquatic Toxicology, 2009, **93**(2-3): 100-106.
- [14] Wong C S. Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral emerging organic pollutants [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, **386**(3): 544-558.
- [15] Zhang X X, Wang S, Wang Y, *et al.* Differential enantioselectivity of quizalofop ethyl and its acidic metabolite: Direct enantiomeric separation and assessment of multiple toxicological endpoints [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 876-882.
- [16] André C, Truong T T, Robert J F, *et al.* Construction and evaluation of a humic acid column: implication for pesticide risk assessment [J]. Analytical Chemistry, 2005, **77**(13): 4201-4206.
- [17] Oravec M, Šimek Z, Holoubek I. The effect of humic acid and ash on enantiomeric fraction change of chiral pollutants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, **359**(1-3): 60-65.
- [18] 李锋民, 胡洪营, 种云霄, 等. 2-甲基乙酰乙酸酯对藻细胞膜和亚显微结构的影响 [J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1534-1538.
- [19] 洪喻, 胡洪营. 水生植物化感抑藻作用研究与应用 [J]. 科学通报, 2009, **54**(3): 287-293.
- [20] Vigneault B, Percot A, Lafleur M, *et al.* Permeability changes in model and phytoplankton membranes in the presence of aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(18): 3907-3913.
- [21] 陈蕾, 沈超峰, 陈英旭. 溶解性有机质与水生生物的直接相互作用研究进展 [J]. 湖泊科学, 2011, **23**(1): 1-8.
- [22] 陆开宏, 林霞. 海、淡水驯化对 5 种微藻脂肪酸组成的影响 [J]. 水生生物学报, 2001, **25**(2): 179-184.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ...	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium(VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG Ya-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行