

文章编号:1005-8737(2000)01-0073-04

乙醛、对苯二甲酸、乙二醇对鲢、草鱼的联合毒性

陈碧鹃¹, 袁有宪¹, 王会平²

(1. 中国水产科学研究院 增养殖环境优化与污染控制重点开放实验室, 黄海水产研究所, 山东 青岛 266071;

2. 仪征化纤股份有限公司, 江苏 仪征 211900)

摘 要: 实验按毒性单位1:1:1设计, 研究乙醛、对苯二甲酸、乙二醇等化纤污水中主要污染物对鲢、草鱼的稚鱼和幼鱼的联合毒性。实验结果表明, 乙醛+对苯二甲酸+乙二醇对鲢的稚鱼和幼鱼的96 h LC_{50} 值分别为21 300.6和27 438.8 mg/L; 对草鱼的稚鱼和幼鱼的96 h LC_{50} 值分别为27 387.3和25 606.2 mg/L。联合毒性效应均表现为相加作用。

关键词: 污染物; 化纤废水; 乙醛; 对苯二甲酸; 乙二醇; 鲢; 草鱼; 联合毒性

中图分类号: R994.6

文献标识码: A

乙醛、对苯二甲酸、乙二醇是化纤污水中的主要污染物质, 并且均属有毒物质^[1,2], 但是化纤工业废水对环境的影响在过去未受到足够的重视, 近十年未见报道。随着化纤工业的发展, 化纤废水对环境造成的影响已越来越受到重视, 特别是化纤废水的排放给周围水产养殖业产生的危害及对水生生物的危害程度, 已引起环保工作者的关注^[3~5]。

本文研究了乙醛、对苯二甲酸、乙二醇对稚鱼和幼鱼的联合毒性效应, 旨在为保护水生生物, 防止化纤废水对水生生物的危害, 同时为企业的污水处理监测, 企业的自身保护, 以及环境污染所造成的死鱼事件处理等提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 实验生物

实验采用淡水鱼常见品种鲢、草鱼的稚鱼和幼鱼。稚鱼和幼鱼取自仪征当地育苗场和养鱼场, 鲢和草鱼的体长范围分别为0.9~1.2 cm和4.5~

5.5 cm。实验选择头小体阔, 鳞片完整舒展, 体色光亮、行动活泼、反应灵敏、逆水性强、食欲好, 外观正常无病, 个体匀称的健康鱼。

在实验前, 将稚鱼置室内玻璃水族箱中驯养2~3 d, 幼鱼置室内水泥池中驯养5~8 d, 驯养条件与实验条件相似, 驯养用水为去氯自来水, 驯养期间充气, 每天换水1次, 投饵2~3次, 随时淘汰不健康鱼并及时清除鱼的粪便及残饵。实验用水为去氯自来水, 硬度为5.3德国度。

1.2 有毒物质母液的配制

1.2.1 乙醛 为分析纯试剂, 经蒸馏后标定质量分数为0.238, 用蒸馏水配制所需质量浓度。

1.2.2 对苯二甲酸 为分析纯粉剂, 先用氢氧化钠溶液将其溶解(氢氧化钠用量控制在恰好能完全溶解对苯二甲酸), 再用蒸馏水稀释至所需质量浓度。

1.2.3 乙二醇 为瓶装分析纯试剂, 纯度为99.2%, 用蒸馏水稀释至所需质量浓度。

1.3 实验方法

实验采用96 h半静水法, 稚鱼实验在盛有1 500 ml实验液的烧杯中进行, 每组各放稚鱼20尾; 幼鱼实验在盛有20 L实验液的玻璃缸中进行, 每组各放幼鱼20尾。根据单一因子的实验结果, 按等毒性单位比1:1:1制成乙醛、对苯二甲酸和乙二

收稿日期:2000-03-06

基金项目:北京师范大学环境模拟污染控制国家重点联合实验室开放基金资助项目

作者简介:陈碧鹃(1962-), 女, 黄海水产研究所副研究员, 从事生态毒理学和海洋环境生物监测研究。

醇的混合液进行联合毒性试验。按对数系列(参照毒性最大的物质设计)设置不同的浓度组和1个对照组,同时设2~3个平行组。实验开始前,选取健康的稚鱼、幼鱼先放入盛有去氯自来水的实验容器中暂养1 d,使其适应该环境条件。实验期间不充气,稚鱼每天投饵2次,幼鱼不投饵,每天定时更换实验液1次,并检查记录中毒症状及死亡数。实验水温为(25±1)℃。稚鱼和幼鱼死亡的判断标准为停止呼吸运动,用镊子或玻棒夹鱼的尾柄部,在30 s内没有产生刺激反应,鱼体浮于水面或沉于实验缸底部。

1.4 联合毒性的评价方法

实验数据处理按移动平均角法进行,计算得出96 h半数致死浓度^[6]。为判断混合物的联合毒性作用特征,先假设为相加作用,根据公式(1)计算混合物的预测半数致死浓度 PLC_{50} ,采用 Keytingen 法,判断联合毒性作用特征^[7]。

$$\frac{1}{PLC_{50}(\text{混})} = \frac{\pi(a)}{LC_{50}(a)} + \frac{\pi(b)}{LC_{50}(b)} + \dots +$$

$$\frac{\pi(n)}{LC_{50}(n)} \quad (1)$$

式中: $LC_{50}(a)$ —混合物中a物质的半数致死浓度;

$LC_{50}(b)$ —混合物中b物质的半数致死浓度;

$\pi(a)$ —混合物中a物质所占比例;

$\pi(n)$ —混合物中n物质所占比例。

根据公式(2)计算出Q值,判断混合物的联合毒性的特性。

$$Q = PLC_{50}/OLC_{50} \quad (2)$$

式中: PLC_{50} —混合物的预测半数致死浓度;

OLC_{50} —混合物的实测半数致死浓度。

当 $Q < 0.57$ 时,为拮抗作用; $0.75 < Q < 0.57$ 时,为相加作用; $Q > 1.75$ 时,为协同作用。

2 实验结果

3种污染物对鲢、草鱼稚鱼和幼鱼的实验结果见表1。

表1 乙醛、对苯二甲酸、乙二醇对鲢鱼、草鱼稚鱼和幼鱼的单一毒性 LC_{50} 值

Table 1 Toxicity of acetadehyde, p-phthalic acid and ethylene glycol on larval and juvenile silver carp and grass carp (Single effect) mg/L

实验动物 Test animal	毒性效应 Toxic effect	乙醛 Acetadehyde	对苯二甲酸 P-phthalic acid	乙二醇 Ethylene glycol
鲢稚鱼 Silver carp juvenile	24 h LC_{50}	98.0(49.0~197.6)	6261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	48 h LC_{50}	74.8(69.0~81.1)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	96 h LC_{50}	72.8(63.5~77.9)	6 261.1(6 067.4~64 59.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
鲢幼鱼 Silver carp larvae	24 h LC_{50}	279.2(273.2~285.7)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	48 h LC_{50}	279.2(273.2~285.7)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	96 h LC_{50}	208.3(193.8~220.2)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
草鱼稚鱼 Grass carp juvenile	24 h LC_{50}	113.9(104.4~123.5)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	48 h LC_{50}	102.1(92.9~111.3)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	96 h LC_{50}	92.3(77.6~113.2)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
草鱼幼鱼 Grass carp larvae	24 h LC_{50}	286.3(267.1~308.0)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	48 h LC_{50}	282.7(263.7~303.9)	6 261.1(6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)
	96 h LC_{50}	214.3(202.2~225.6)	6 261.1 (6 067.4~6 459.5)	62 610.9(60 674.0~64 595.0)

注:括号内数据为95%可信限区间。Data in brackets have confidence intervals of 95%.

2.1 3种污染物对鲢稚鱼的联合毒性效应

根据表1的结果,按等毒性单位比进行3种物质对鲢稚鱼联合毒性实验(质量浓度比为乙醛:对苯二甲酸:乙二醇=1:86:860)。当混合物质量浓度低于17 046 mg/L时,96 h后,稚鱼的死亡率较低,不超过20%;当升高到53 032 mg/L时,24 h后,80%

左右的稚鱼死亡,且存活的个体出现严重中毒的现象,48 h后稚鱼全部死亡;当质量浓度达到66 290 mg/L时,实验2 h内,稚鱼全部死亡。根据实验结果计算混合物对鲢稚鱼的24 h、48 h、96 h的 LC_{50} 值及其联合毒性效应见表2。

表 2 乙醛、对苯二甲酸、乙二醇对鲢、草鱼稚鱼和幼鱼的联合毒性

Table 2 Joint effect of acetadehyde, p-phthalic acid and ethylene glycol on larval and juvenile silver carp and grass carp

种类 Species	毒性效应 Toxic effect	质量浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration			毒性单位 Toxic unit	PLC ₅₀	Q
		乙醛 AA	对苯二甲酸 PTA	乙二醇 EG			
鲢稚鱼 Silver carp juvenile	24 h LC ₅₀	46.2	3 970.5	39 705.3	0.63	25 135.8	0.575
	48 h LC ₅₀	23.6	2 033.5	20 335.2	0.32	23 187.9	1.036
	96 h LC ₅₀	22.5	1 934.3	19 343.2	0.31	22 981.3	1.079
草鱼稚鱼 Grass carp juvenile	24 h LC ₅₀	41.7	2 838.1	28 381.0	0.45	24 556.5	0.786
	48 h LC ₅₀	23.6	2 483.3	24 832.9	0.26	23 765.9	0.869
	96 h LC ₅₀	22.5	2 483.3	24 832.9	0.24	23 006.7	0.841
鲢幼鱼 Silver carp larvae	24 h LC ₅₀	194.2	5 825.0	58 249.7	0.93	25 143.1	0.391
	48 h LC ₅₀	133.5	4 004.1	40 041.4	0.64	25 143.1	0.569
	96 h LC ₅₀	82.7	2 482.2	24 822.3	0.40	23 012.1	0.840
草鱼幼鱼 Grass carp larvae	24 h LC ₅₀	189.1	5 484.3	54 843.3	0.88	25 179.2	0.413
	48 h LC ₅₀	114.6	3 322.2	33 221.5	0.53	25 091.9	0.680
	96 h LC ₅₀	79.5	2 306.2	23 061.5	0.37	23 062.8	0.901

2.2 3 种污染物对草鱼稚鱼的联合毒性效应

根据表 1 的实验结果,按等毒性单位比进行 3 种物质对草鱼稚鱼的联合毒性实验(质量浓度比为乙醛:对苯二甲酸:乙二醇=1:64:640)。当混合物质量浓度低于 12 690 mg/L 时,在实验期间稚鱼全部存活,且运动能力正常,反应灵敏,无中毒现象;当升高到 22 560 mg/L 时,实验 96 h 后,仅有 15% 的稚鱼死亡;当达到 39 480 mg/L 时,草鱼稚鱼暴露实验液 2 h 内全部死亡。根据实验结果计算混合物对草鱼稚鱼的 24 h、48 h、96 h 的 LC₅₀ 值及其联合毒性效应见表 2。

2.3 3 种污染物对鲢幼鱼的联合毒性效应

根据表 1 的实验结果,按等毒性单位比进行 3 种物质对鲢幼鱼的联合毒性实验(质量浓度比为乙醛:对苯二甲酸:乙二醇=1:30:300)。当质量浓度低于 10 592 mg/L 时,实验期间,幼鱼没有发生死亡现象,当升高到 18 536 mg/L 时,实验 96 h 后,幼鱼的死亡率低于 20%;随着混合物质量浓度的升高和实验时间的延长,幼鱼的死亡率也逐渐提高;当升高到 59 580 mg/L 时,幼鱼的死亡率亦有较大幅度的提高;实验 96 h 后,死亡率达到 75.6%;当质量浓度达到 67 855 mg/L 时,鲢幼鱼一接触到实验液,就显得极度不安,上下翻滚、冲撞,继而无力的侧卧于水面,丧失游泳能力,实验 6 h 内,鲢幼鱼全部死亡。根据实验结果计算混合物对鲢幼鱼 24 h、48 h、96 h 的 LC₅₀ 值及其联合毒性效应见表 2。

2.4 3 种污染物对草鱼幼鱼的联合毒性效应

根据表 1 的实验结果,按等毒性单位比进行 3 种物质对草鱼稚鱼的联合毒性实验(质量浓度比为

乙醛:对苯二甲酸:乙二醇=1:29:292)。混合物质量浓度低于 10 304 mg/L 时,实验期间没有发现幼鱼死亡;在 18 032 mg/L 组,96 h 后幼鱼的死亡率较低仅为 15%;在混合物质量浓度为 32 200 mg/L 和 57 960 mg/L 的实验组,虽然毒物的质量浓度升高幅度较大,但幼鱼的死亡率差异却不大,96 h LC₅₀ 分别为 70% 和 75%,当质量浓度达到 661 010 mg/L 时,幼鱼一接触到实验液的反应与鲢幼鱼一样,实验 6 h 内,幼鱼全部死亡。根据实验结果计算混合物对草鱼幼鱼的 24 h、48 h、96 h 的 LC₅₀ 值及其联合毒性效应见表 2。

3 讨论

(1)目前水生生物联合毒性实验在国际上还没有统一的标准方法,国内学者在这方面曾作过研究,张毓琪等^[8]提出,在进行混合物的生物监测时,为了便于计算和将实验结果进行比较,一般还可采用毒性单位这一概念。修瑞琴^[9]等的研究表明,按单一毒性最终 LC₅₀ 值进行毒性 1:1 或质量浓度 1:1 的联合毒性实验是较为简便的。因此本文采用了毒性单位 1:1:1 进行联合毒性实验研究。

(2)根据化纤工业生产的工艺特点,化纤废水中的污染物主要由乙醛、对苯二甲酸和乙二醇组成,化纤污水对水生生物的危害,实际是多种污染物联合作用的结果。因此,在评价化纤污水对水生生物影响时,研究 3 种物质共存对水生生物的毒性机制进行联合毒性效应研究是非常必要的。按毒性单位 1:1:1 的配比进行 3 种污染物联合毒性实验,结果表明,根据 Keytingen 法^[7],稚鱼实验的 Q 值均为 0.57

$< Q < 1.75$ 。因此混合物对稚鱼的毒性作用为相加作用,而幼鱼的实验则随着实验时间的不同,毒性作用效应亦不相同。实验 24 h 后,混合物对鲢、草鱼幼鱼的 Q 值分别为 0.391 和 0.413,毒性效应为拮抗作用,48 h 后,混合物对草鱼幼鱼的毒性作用为相加作用(Q 值为 0.680),对鲢幼鱼的 Q 值为 0.569,为拮抗作用,但已非常接近相加作用,实验 96 h 后,混合物对幼鱼的毒性效应均表现为相加作用。

参考文献:

- [1] 国家环保局. 国际化学品安全卡手册(第 1 卷)[M]. 北京: 化工出版社, 1995. 538.
- [2] 罗明泉, 俞平. 常见有毒和危险化学品手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992. 145.
- [3] 袁有亮, 王会平. 化纤废水中污染物对大型蚤繁殖的影响[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 117-120.
- [4] 曲克明, 袁有亮, 陈民山, 等. 化纤废水中主要污染物对大型蚤的急性毒性及联合毒性作用[J]. 中国水产科学, 2000, 7(1): 78-81.
- [5] 陈碧腾, 袁有亮, 曲克明, 等. 乙醛、对苯二甲酸、乙二醇对四链藻生长的联合毒性[J]. 中国水产科学, 2000, 7(2): 82-85.
- [6] OECD. Guidelines for testing of chemicals[J]. OECD France, 1981, 202: 1-16.
- [7] 林琼芳, 刘筱炯, 梁浩材, 等. 环境医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989. 267.
- [8] 张毓琪, 陈叙龙. 环境生物毒理学. 天津: 天津大学出版社, 1990. 99-102.
- [9] 修瑞琴, 傅迎春, 许永香. 硒与氟离子对美丽猛水蚤的联合毒性[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 26-28.

Joint effects of acetadehyde, p - phthalic acid and ethylene glycol on growth of silver carp and grass carp

CHEN Bi-juan¹, YUAN You-xian¹, WANG Hui-ping²

(1. Aquacultrual Environment Quality Optimization & Pollution Control Key Laboratory,
Chinese Academy of Fishery Sciences, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Qingdao 266071, China;
2. Yizheng Chemical Fibre Co. Ltd., Yizheng 211900, China)

Abstract: Acetadehyde(AA), p - phthalic acid(PTA) and ethylene glycol(EG) are the main toxic substances in fibre waste water. According to the result of a single factor toxic test, the 3 chemicals were mixed on toxic unit ratio 1:1:1 basis (Mixture), and the test groups were designed on the basis of the Mixture concentration logarithmic series. The silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and the grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) larvae and juveniles were collected at body length 0.9~1.2 cm and 4.5~5.5 cm, respectively. A semi - static test was employed. The results show that the 96 h LC_{50} of the Mixture to silver carp larvae and juveniles are 21 300.6 mg/L and 27 438.8 mg/L, respectively, and to grass carp larvae and juveniles are 27 387.3 mg/L and 25 606.2 mg/L, respectively. The combined toxicity indicates additional action.

Key words: pollutant; fibre waste water; acetadehyde; p - phthalic acid; ethylene glycol; silver carp, grass carp; joint effect