

# 水体腐殖酸对甲氰菊酯的生物可利用性与急性毒性的影响\*

徐 盈 吴文忠 张甬元

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

## 提 要

本文在实验室淡水试验系统中, 研究了天然水体腐殖酸对甲氰菊酯对草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)的生物积累和急性毒性的影响。研究结果表明: 当水体中腐殖酸浓度为 5 和 10mg / L 时, 甲氰菊酯对草鱼的生物可利用性以及它对草鱼的急性毒性均呈有意义地减少趋势, 而且这种影响的程度随着水体腐殖酸浓度的增加而增大。

**关键词** 腐殖酸, 甲氰菊酯, 生物可利用性, 毒性

水体腐殖酸是水环境中溶解有机碳的主要成分, 主要来源于微生物对陆生和水生植物残体的分解产物。近年来, 水体腐殖酸对有机污染物在水环境中的转移归宿的影响, 受到国际上日益广泛的重视。例如, 水体腐殖酸能改变一些疏水有机化合物在水中的溶解度<sup>[1]</sup>, 矿化速率<sup>[2]</sup>, 光解诱导毒性<sup>[3]</sup>, 和急性毒性<sup>[4]</sup>等。许多研究者采用商品化腐殖酸进行实验, 不能直接预测天然腐殖酸对化学品在环境中行为的影响, 使获得的数据在应用中具有局限性。因此, 了解化学品在所存在的水域中与天然腐殖酸的相互作用, 对于准确评价这些化学品在水环境中的潜在危险性, 是十分必要的。本文以近年来国内广泛使用的进口拟除虫菊酯农药甲氰菊酯为研究对象, 报道了天然腐殖酸对它在草鱼体内的生物可利用性与急性毒性的影响。

## 1 材料和方法

**1.1 化学品与试剂** 商品技术级的甲氰菊酯(纯度 20%, 日本住友化学株式会社生产), 用硅胶柱净化, 苯中重结晶后, 经 GC 检查纯度达 99% 以上。石油醚, 丙酮, 无水硫酸钠和乙酸乙酯均为分析纯。天然腐殖酸标样由中国科学院生态环境研究中心按国际腐殖酸协会(IHSS)标准方法从廉江沉积物中提取。其表征参数如下:

\* 本课题系淡水生态与生物技术国家重点实验室资助。

1995 年 9 月 5 日收到。

元素分析(%)				官能团分析(meq/g)			
C	H	N	灰份	总酸度	羧基	酚基	醌基
62.66	5.07	1.21	0.80	6.57	3.70	2.87	1.80

腐殖酸储备液的配制:准确称取 500mg 腐殖酸标样,溶于 50ml MilliQ 超纯水中,搅拌下加 3—4 滴 10%NaOH 水溶液,充分溶解标样后,用 MilliQ 超纯水稀释至 1L,此溶液通过 0.45μm 孔径玻璃纤维膜过滤。

**1.2 生物积累试验** 采用本所鱼塘当年草鱼,体长 6—7cm,体重 10g 左右进行试验,用 OECD 标准法测定鱼体内类脂含量为 1% (以湿重计),试验水溶液中甲氰菊酯浓度为 1μg/L,水体腐殖酸的添加浓度分别为 0, 1 和 10mg/L,水族箱避光以防止甲氰菊酯光降解。其余按国家环保局化学品测试准则 305C<sup>[5]</sup>方法进行。

**1.3 急性毒性试验** 考虑到甲氰菊酯对水生生物的较高毒性和易发生降解<sup>[7]</sup>,因此,本研究选用 8h 暴露后的草鱼苗死亡率(%)为急性毒性试验终点。水体腐殖酸的添加浓度分别为 0, 1 和 10mg/L,甲氰菊酯浓度分别为 0, 2.1, 2.4, 2.8, 3.2 和 5.6μg/L,其余按国家环保局化学品测试准则 203C<sup>[5]</sup>方法进行。

**1.4 游离态甲氰菊酯的测定与计算** 由于水体腐殖酸能与甲氰菊酯分子发生络合,生成的结合态甲氰菊酯在用有机溶剂提取时会产生较大测量误差<sup>[6]</sup>,因此,通过测量游离态甲氰菊酯的含量,利用甲氰菊酯的添加总量减去游离态含量便可获得结合态含量。水样用石油醚提取后,合并浓缩有机相,随后用 GC 分析。鱼样匀浆后与无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合,丙酮提取,并加入 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,再用石油醚提取,最后将提取物浓缩至 1ml,过 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—Florisil—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多层色谱柱净化。先用石油醚—乙酸乙酯(v/v20:1)洗脱,再将洗脱液浓缩至小体积,最后加入 1ml 石油醚溶解残渣。

GC 分析条件: HP5890A GC 装有 30m × 0.32mm OV-101 石英毛细管柱。<sup>63</sup>Ni ECD 检测器,柱温 250℃,检测器和进样口温度均为 280℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲氰菊酯在草鱼体内的生物积累

图 1 列出了甲氰菊酯在试验鱼体内和水中的浓度随时间变化的过程。

在图 1A 中,对照组草鱼暴露 8h,体内积累的甲氰菊酯浓度达到最大值 40ng/g,在水体腐殖酸浓度为 1 和 10mg/L 的两试验组中,鱼体内甲氰菊酯浓度达到最大值和达到最大值所需要的时间分别为 29.5ng/g,6h 和 20ng/g,4.1h。很明显,随着水体腐殖酸浓度的增加,鱼体内甲氰菊酯浓度最大值与达到最大值所需的时间两者均呈有意义地减少趋势(P<0.05)。这表明水体腐殖酸能与甲氰菊酯分子结合,形成腐殖酸—甲氰菊酯络合大分子,而且随着水体腐殖酸浓度的增加,水体中游离态的甲氰菊酯的浓度与鱼体内甲氰菊酯的浓度也相应减少(表 1)。

从图 1B 中可以看出,水中游离态甲氰菊酯浓度在随时间而减少的同时,对照组水中的游离态甲氰菊酯浓度始终高于有腐殖酸存在两试验组,同时,水体腐殖酸浓度增加,水

表 1 在不同浓度的水体腐殖酸存在下,水中甲氰菊酯的游离态及结合态的浓度

Tab.1 Free and bound concentrations of meothrin in water in the presence  
of aquatic humic acids at different concentrations

时间 (h)	对照组		水体腐殖酸 1mg / L			水体腐殖酸 10mg / L		
	总游离量	鱼中浓度	游离态	鱼中浓度	结合态	游离态	鱼中浓度	结合态
8	500ng / L	~38ng / L	300ng / L	27ng / L	200ng / L	140ng / L	16ng / L	360ng / L
6	550ng / L	~35ng / L	400ng / L	29.5ng / L	150ng / L	210ng / L	18ng / L	340ng / L
2	670ng / L	~18ng / L	620ng / L	16ng / L	40ng / L	5000ng / L	13ng / L	170ng / L

中游离态甲氰菊酯浓度也呈现出有意义地减少( $P < 0.05$ )。这说明在水体腐殖酸存在的水体中,游离态甲氰菊酯的减少可能有两个原因:一个是来自于甲氰菊酯自身的降解,另一个更重要的原因是由于与腐殖酸分子不断地络合的缘故。尤其是在腐殖酸浓度较高的情况下,后一过程更为明显。

通过对比图 1A 和 B 的结果可见,在甲氰菊酯浓度时间变化过程中,无论是在鱼体内还是在水体中,对照组和试验组都不能达到稳定状态。根据生物浓缩因子(BCF)的定义,BCF 的计算仅适合于利用稳定状态时鱼体内化学品的浓度除以稳定状态时水中化学品的浓度,因此在这种情况下不能简单地应用 BCF 来进行试验结果的评价。

以上试验结果表明:只有溶解在水体中的游离态甲氰菊酯才是生物可利用的,而与水体腐殖酸络合的那部分甲氰菊酯,可能是由于分子太大或极性太强,不能透过生物膜而被鱼体所利用。

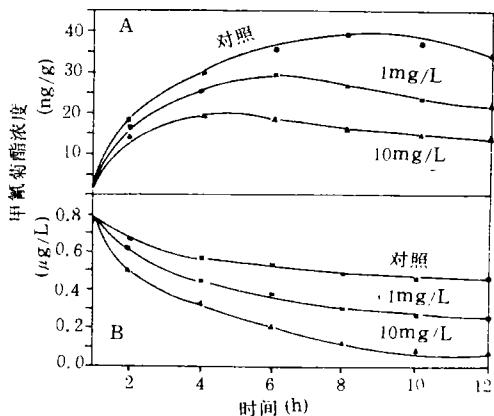


图 1 甲氰菊酯浓度随时间变化曲线

Fig.1 Time course of meothrin decline

A 在草鱼体内 In fish:B 在水体中 In water

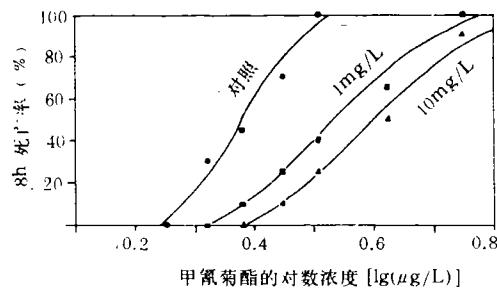


图 1 甲氰菊酯浓度随时间变化曲线

Fig.1 Time course of meothrin decline

A 在草鱼体内 In fish:B 在水体中 In water

## 2.2 甲氰菊酯对草鱼的急性毒性

图 2 为甲氰菊酯急性试验的浓度效应关系曲线,从这三条累加正态分布曲线可测出草鱼 8h 半致死浓度( $LC_{50}$ )的值分别为 2.2, 3.5 和 4.3 $\mu\text{g} / \text{L}$ 。这表明:水体腐殖酸的存在

图 2 甲氰菊酯毒性试验浓度效应关系曲线

Fig.2 Concentration response relationship curve  
for meothrin in toxicity test

减小了甲氰菊酯对草鱼的毒性,而且随着水体腐殖酸浓度的增加,这种毒性减小的幅度增大。当水体腐殖酸浓度为10mg/L时,此时甲氰菊酯对草鱼的急性毒性要比对照组低2倍。这意味着水体腐殖酸对甲氰菊酯来讲是一种减毒剂,这种减毒机理的解释是水体腐殖酸的存在降低了水中游离态甲氰菊酯的浓度,因而表现出毒性的降低。水体腐殖酸存在的浓度愈高,水中游离态甲氰菊酯的浓度就愈低,表现出甲氰菊酯对草鱼的毒性也愈低。这说明水体中溶解的甲氰菊酯只有处于游离态时才会对生物体产生急性毒性作用。

## 参 考 文 献

- [1] Chiou C T, Malcolm R. L. Water solubility enhancements of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* 1986, **20**:502—507.
- [2] Hasseff J P, Milicic E. Determination of equilibrium and rate constants for binding of a polychlorinated biphenyl congener by dissolved humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 1985, **19**:638—648.
- [3] James T, Hall T, Tylka D J. Humic acids reduce the photoinduced toxicity of anthracene to fish and Daphnia. *Environ. Toxicol. Chemistry*, 1990, **9**:575—583.
- [4] Lee S K, Freitag, Effect of dissolved humic materials on acute toxicity of some organic chemicals to aquatic organisms. *Water Research*, 1993, **27**:199—204.
- [5] 国家环境保护局化学品测试准则.北京:化学工业出版社.1990.
- [6] Peter F. et al. Reverse phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 1984, **18**:187—192.
- [7] Coats J R, O' Donnell-Jeffery. Toxicity of synthetic pyrethroid insecticides to rainbow trout. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1979, **23**:250—255.

## EFFECT OF AQUATIC HUMIC ACIDS ON BIOAVAILABILITY AND ACUTE TOXICITY OF MEOTHRIN

Xu Ying, Wu Wenzhong and Zhang Yongyuan

(Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

### Abstract

The effects of aquatic humic acids on the bioconcentration and acute toxicity of meothrin were evaluated using a freshwater grass carp, *Ctenopharyngodon idellus* in laboratory freshwater systems. The results demonstrated that both the bioavailability and acute toxicity were decreased significantly by the presence of aquatic humic acid at the concentration of 5 and 10mg/L. In addition, the extents of the influences were increased with increasing concentration of aquatic humic acids.

**Key words** Humic acids, Meothrin, Bioavailability, Toxicity