[文章编号] 1007－7405(2025)06－0529－09 DOI:10.19715/j.jmuzr.2025.06.03

七种无机絮凝剂对大型溞的急性毒性

周 登[1]，谢钦铭[1,2]

（1. 集美大学水产学院，福建 厦门 361021；2. 农业农村部东海健康养殖重点实验室，福建 厦门 361021）

[摘要] 为考察水处理中常用的无机絮凝剂对水生态环境的影响，采用静水试验法，开展七种无机絮凝剂（硫酸亚铁、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硫酸铝、氯化铁、氯化铝）对同日龄大型溞（*Daphnia magna*）的急性毒性试验。试验结果显示硫酸亚铁、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硫酸铝、氯化铁、氯化铝对大型溞的48 h半致死质量浓度(LC_{50})分别为87.556、38.789、87.811、306.334、50.530、5.385、2.915 mg/L；其安全质量浓度(SC)分别为4.881、1.180、4.678、0.301、3.085、0.021、0.029 mg/L。由此计算得出，大型溞对这七种无机絮凝剂的敏感性从高到低依次为：氯化铁≈氯化铝＞聚合氯化铝＞硫酸铝＞聚合硫酸铝＞明矾＞硫酸亚铁。根据《化学农药环境安全评价试验准则》中毒性分级标准，判断硫酸亚铁、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硫酸铝对大型溞为低毒性，氯化铁、氯化铝对大型溞为中等毒性。

[关键词] 絮凝剂；大型溞；急性毒性；硫酸亚铁；氯化铁；氯化铝；硫酸铝；明矾

[中图分类号] X 592

Acute Toxicity of Seven Inorganic Flocculants to *Daphnia magna*

ZHOU Deng[1], XIE Qinming[1,2]

(1. Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China;
2. Key Laboratory of Healthy Mariculture for the East China Sea, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to investigate the influence of commonly used inorganic flocculants in water treatment on water ecological environment, the acute toxicity effects of seven inorganic flocculants (ferrous sulfate, aluminum sulfate, alum, polyaluminum chloride, polyaluminum sulfate, ferric chloride, and aluminum chloride) on *Daphnia magna* were analyzed using semi-static water contacting acute toxicity method. The test results showed that the 48h-LC_{50} of ferrous sulfate, aluminum sulfate, alum, polyaluminum chloride, polyaluminum sulfate, ferric chloride and aluminum chloride were 87.556, 38.789, 87.811, 306.334, 50.530, 5.385 and 2.915 mg/L, respectively. Their safe concentration(SC) were 4.881, 1.180, 4.678, 0.301, 3.085, 0.021 and 0.029 mg/L, respectively. The sensitivity of *D. magna* to the seven inorganic flocculants from high to low was: ferric chloride≈aluminum chloride > polyaluminum chloride > aluminum sulfate > polyaluminum sulfate > alum > ferrous sulfate. According to the toxicity classification criteria in *Guidelines for Environmental Safety Evaluation of Chemical Pesticides*: ferrous sulfate, aluminum sulfate, alum, polyaluminum chloride and aluminum sulfate were low toxic to *D. magna*, while ferric chloride and aluminum chloride were moderate toxic to *D. magna*.

Keywords: flocculant; *Daphnia magna*; acute toxicity; ferrous sulfate; ferric chloride; aluminum chloride; aluminum sulfate; alum

[收稿日期] 2024－07－29
[基金项目] 福建省科技重点引导项目（2021N0013）；福建省科技星火计划项目（2019S0026，2019S0039）
[通信作者] 谢钦铭（1965—），博士，副教授，从事应用生态学研究。

0 引言

现阶段水处理中普遍使用絮凝剂进行化学处理[1]，因此，对化学絮凝剂的需求量也在大幅增长。化学絮凝剂是一种通过减少胶体间的电斥力，或使其电斥力反向，以及通过聚合物架桥作用，使颗粒连接变大从而促进固液分离的化学药剂[2]。化学絮凝剂的种类很多，但无机絮凝剂因其成本低廉、见效快等优点，仍是目前用量最大的一类絮凝剂，其中铝盐类和铁盐类最为常见[3]，主要运用于给水和排水领域[4]。化学絮凝剂虽然有较好的水处理效果，但长期大量使用会在水体中残留过量的铁离子和铝离子，而且在环境迁移转化的过程中还会对微生物、动植物和人造成危害，影响生态平衡[5]。有研究[6]发现，铝离子可以改变细胞壁的结构和延展性能，进而影响植物根系的生长。Jezierska 等[7]发现在过量铝环境下生活的树蛙蝌蚪更容易被蜻蜓幼虫咬伤。医学专家[8]指出，铝在人体脑细胞及神经元细胞内积累过量时，会使人的记忆受损、思维变迟钝、失去判断力，严重时还会造成神经瘫痪。

目前，国内关于絮凝剂的研究主要集中在探究高效、安全、经济的新型絮凝剂的应用上[9-10]，而关于絮凝剂对环境生物毒性的研究却鲜有报道。大型溞（*Daphnia magna*）以藻类为食，又被鱼虾等水生生物所食，处于水生生态食物链中物质循环和能量交换的重要环节，选用大型溞作为监控水体环境质量的指示生物有重要的意义[11]。本试验通过测定七种常见的无机絮凝剂对大型溞幼溞的急性毒性效应，为评价其安全性和环境风险提供数据支撑，并为化学絮凝剂在水处理过程中的安全使用提供科学的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验动物

试验所用的大型溞采集于厦门市集美区敬贤湖，是在实验室连续培养三代以上的单克隆品系。试验所用普通小球藻原种购于中国科学院水生所淡水藻种库，并用 BG11 培养液进行日常培养。试验开始前，大型溞暂养于 1500 mL 的透明塑盒中，室内培养温度为（25 ± 1）℃，溶解氧为 6.0 mg/L，光暗周期为 16 h/8 h，每天定时喂食普通小球藻，每周换水 3 次，每次换水量为 2/3。试验用水为充分曝气 48 h 以上的自来水。

1.1.2 试验药品

七种试验药物的药品规格和生产厂家等情况详见表 1。

表 1 试验用化学絮凝剂药品基本信息

Tab. 1 Basic information of experimental chemical flocculants

药物名称	药物实际成分	有效成分质量分数/%	生产厂家
硫酸亚铁	七水合硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）	≥99.0	广东西陇科技股份有限公司
硫酸铝	十八水合硫酸铝（$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$）	≥99.0	广东西陇科技股份有限公司
明矾	十二水合硫酸铝钾（$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$）	≥99.5	广东西陇科技股份有限公司
聚合氯化铝	聚合氯化铝（$[Al_2(OH)_mCl_{6-m}]_n$）	≥98.0	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚合硫酸铝	聚合硫酸铝（$[Al_2(OH)_m(SO_4)_{3-m/2}]_n$）	≥99.0	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化铁	无水三氯化铁（$FeCl_3$）	≥97.0	国药集团化学试剂有限公司
氯化铝	结晶氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）	≥97.0	广东西陇科技股份有限公司

1.2　试验方法

1.2.1　预试验

正式试验前，应进行多次预试验确定试验质量浓度范围。将大型溞置于范围较广的质量浓度系列中，观察 24 h 后的死亡数量，通过预试验找出 0% ~100% 大型溞死亡的质量浓度范围，然后根据此质量浓度范围来设计正式试验各试剂的质量浓度梯度。

1.2.2　正式试验

每种化学絮凝剂设 6 个质量浓度梯度（见表 2），每个质量浓度设置 6 个重复组和一个空白对照组。试验在直径为 90 mm 的培养皿中进行，每个培养皿加入 20 mL 配制药液，放入出生 6 ~48 h，非头胎且大小一致、健康活泼的幼溞 5 只。对照组则把药液换成充分曝气的自来水（20 mL）。试验过程中将死亡个体及时吸出。反复转动容器，15 s 内幼溞活动距离不超过本身长度即可判断为活动受到抑制，视为死亡。试验时长为 96 h，在此期间不换水、不喂食，每隔 24 h 记录各质量浓度组幼溞死亡数量。

表 2　七种无机絮凝剂药液对大型溞试验的质量浓度组设置

Tab. 2　Concentration group setting of seven inorganic flocculant solutions for *Daphnia magna*

单位：mg/L

药液	对照组	1 组	2 组	3 组	4 组	5 组	6 组
硫酸亚铁	0	20	40	60	80	100	120
硫酸铝	0	20	40	50	60	70	80
明矾	0	5	10	50	75	100	125
聚合氯化铝	0	10	50	100	200	300	400
聚合硫酸铝	0	5	10	20	40	60	80
氯化铁	0	0.5	1	5	10	25	50
氯化铝	0	0.5	1	5	10	25	50

1.3　数据处理

试验中需要对对照组出现的死亡数据进行校正。校正公式[12]为：$P = (P' - C)/(1 - C)$。其中：P'为实验组死亡百分数；C 为对照组死亡百分数；P 为校正后的死亡百分数。安全质量浓度（mg/L）计算公式[13]为：$P_S = P_{96} \times 0.1$。其中：P_S 为安全质量浓度；P_{96}为 96 h 半致死质量浓度（96 h-LC_{50}）。

试验数据用 Excel 2016 软件进行处理。计算各絮凝剂处理组 24、48、72 和 96 h 对大型溞幼溞的存活率并用 Origin 2024 作图。采用 SPSS 22.0 进行单因素方差分析并用 Duncan 法进行组间多重比较，$P < 0.05$ 为差异具有统计学意义，$P > 0.05$ 为差异不具有统计学意义；利用 Probit 回归算法[14]，计算七种化学絮凝剂对大型溞幼溞的半致死质量浓度（LC_{50}）和 95% 置信区间，通过卡方检验确定具有良好拟合优度的回归方程。

1.4　毒性等级划分标准

依据我国环境保护总局《化学农药环境安全评价试验准则》[15]中农药对溞类的急性毒性等级划分标准（见表 3），来划分七种化学絮凝剂对大型溞的毒性等级。

表 3　农药对溞类的毒性等级划分标准

Tab. 3　The toxicity classification criteria of pesticides

毒性等级	48h-LC_{50}/（mg · L^{-1}）
低毒	$LC_{50} > 10$
中毒	$1.0 < LC_{50} \leqslant 10$
高毒	$0.1 < LC_{50} \leqslant 1.0$
剧毒	$LC_{50} \leqslant 0.1$

2　结果与分析

2.1　硫酸亚铁对大型溞的急性毒性影响

硫酸亚铁对大型溞存活率的影响见图 1。培养 24 h 时，硫酸亚铁质量浓度低于 100 mg/L 的处理

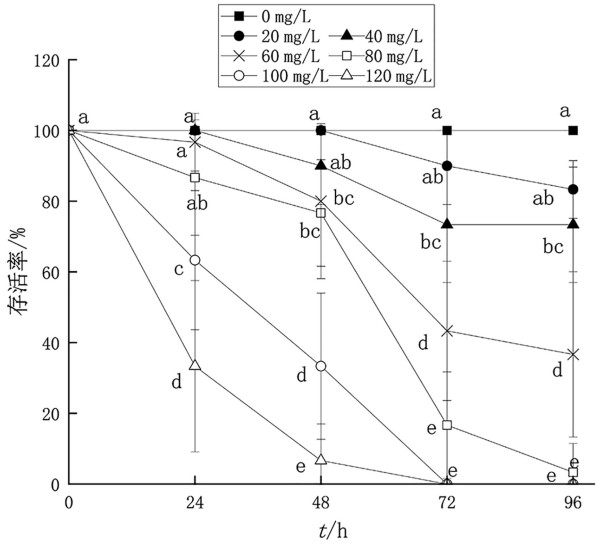
组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 h 时，硫酸亚铁质量浓度高于 40 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；72 ~ 96 h，硫酸亚铁质量浓度高于 20 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；硫酸亚铁质量浓度在 100 mg/L 和 120 mg/L时，大型溞幼溞在 72 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 以内，硫酸亚铁质量浓度高于 20 mg/L 时对大型溞幼溞的存活率影响明显。

根据图 1 所得的试验结果，对各时间段的存活率与硫酸亚铁试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出硫酸亚铁对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 87.556 mg/L、48.809 mg/L，安全质量浓度为 4.881 mg/L（见表 4）。硫酸亚铁对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}大于 10 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断硫酸亚铁为低毒性。

2.2 硫酸铝对大型溞的急性毒性影响

硫酸铝对大型溞存活率的影响见图 2。培养 24 h 时，硫酸铝质量浓度低于 70 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 ~ 96 h，硫酸铝各处理组存活率与对照组的差异均具有统计学意义（$P<0.05$）；硫酸铝的质量浓度大于 70 mg/L 时，大型溞幼溞在 48 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 内，硫酸铝各质量浓度对大型溞幼溞的存活率影响显著。

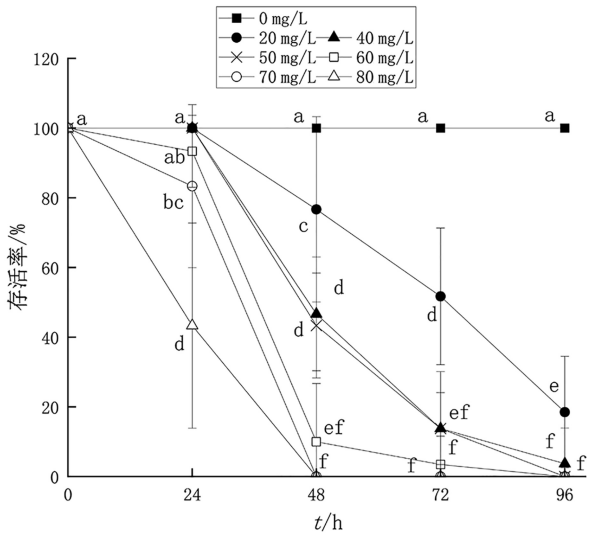
根据图 2 所得的试验结果，对各时间段的存活率与硫酸铝试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出硫酸铝对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 38.789 mg/L、11.803 mg/L，安全质量浓度为 1.180 mg/L（见表 4）。硫酸铝对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}大于 10 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断硫酸铝为低毒性。



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 1 硫酸亚铁对大型溞存活率的影响

Fig.1 Effect of ferrous sulfate on the survival rate of *Daphnia magna*



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 2 硫酸铝对大型溞存活率的影响

Fig.2 Effect of aluminum sulfate on the survival rate of *Daphnia magna*

2.3 明矾对大型溞的急性毒性影响

明矾对大型溞存活率的影响见图 3。培养 24 ~ 48 h，明矾质量浓度低于 100 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；72 ~ 96 h，明矾质量浓度高于 10 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；明矾质量浓度为 100 mg/L 时，大型溞幼溞在 48 h 内全部死亡；明矾质量浓度为 125 mg/L 时，大型溞幼溞在 72 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h

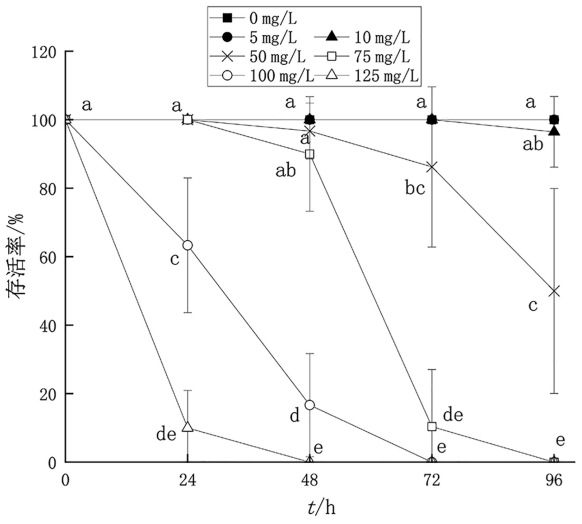
内，明矾质量浓度不高于10 mg/L时，对大型溞幼溞的存活率影响不明显。

根据图 3 所得的试验结果，对各时间段的存活率与明矾试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出明矾对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 87.811 mg/L、46.784 mg/L，安全质量浓度为4.678 mg/L（见表 4）。明矾对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}大于 10 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断明矾为低毒性。

2.4　聚合氯化铝对大型溞的急性毒性影响

聚合氯化铝对大型溞存活率的影响见图 4。培养 24 h 时，聚合氯化铝质量浓度不高于 300 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 h 时，聚合氯化铝质量浓度高于 200 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；72 ~ 96 h，聚合氯化铝各处理组存活率与对照组的差异均具有统计学意义（$P<0.05$）；聚合氯化铝质量浓度不低于 400 mg/L 时，大型溞幼溞在 48 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 内，聚合氯化铝各质量浓度对大型溞幼溞的死亡影响明显。

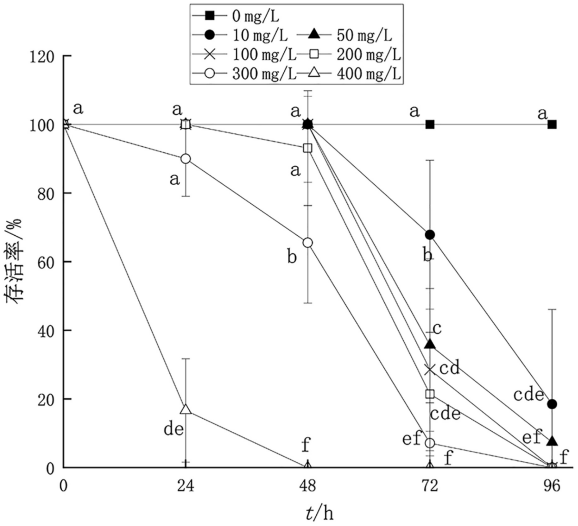
根据图 4 所得的试验结果，对各时间段的存活率与聚合氯化铝试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出聚合氯化铝对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 306.334 mg/L、3.006 mg/L，安全质量浓度为 0.301 mg/L（见表 4）。聚合氯化铝对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}大于 10 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断聚合氯化铝为低毒性。



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 3　明矾对大型溞存活率的影响

Fig.3　Effect of alum on the survival rate of *Daphnia magna*



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 4　聚合氯化铝对大型溞存活率的影响

Fig.4　Effect of polyaluminum chloride on the survival rate of *Daphnia magna*

2.5　聚合硫酸铝对大型溞的急性毒性影响

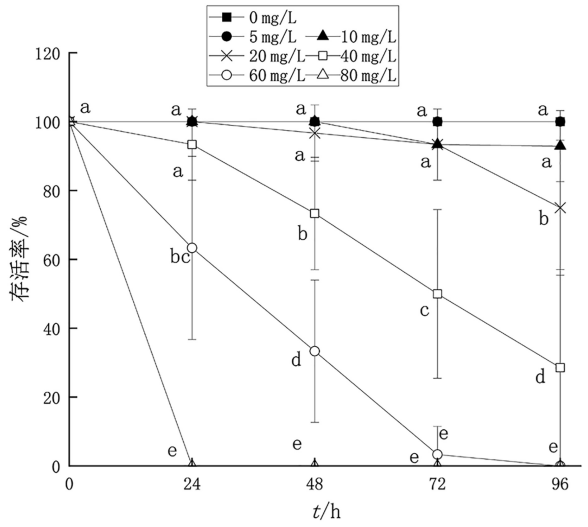
聚合硫酸铝对大型溞存活率的影响见图 5。培养 24 h 时，聚合硫酸铝质量浓度低于 60 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 ~ 72 h，聚合硫酸铝质量浓度高于 20 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；96 h 时，聚合硫酸铝质量浓度高于 10 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异具有统计学意义（$P<0.05$）；聚合硫酸铝质量浓度高于 80 mg/L 时，大型溞幼溞在 24 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 内，聚合硫酸铝质量浓度在 10 mg/L 及以下时，对大型溞幼溞的存活率影响不明显。

根据图 5 所得的试验结果，对各时间段的存活率与聚合硫酸铝试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出聚合硫酸铝对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 50.530 mg/L、30.847 mg/L，

安全质量浓度为 3.085 mg/L（见表 4）。聚合硫酸铝对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}大于 10 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断聚合硫酸铝为低毒性。

2.6 氯化铁对大型溞的急性毒性影响

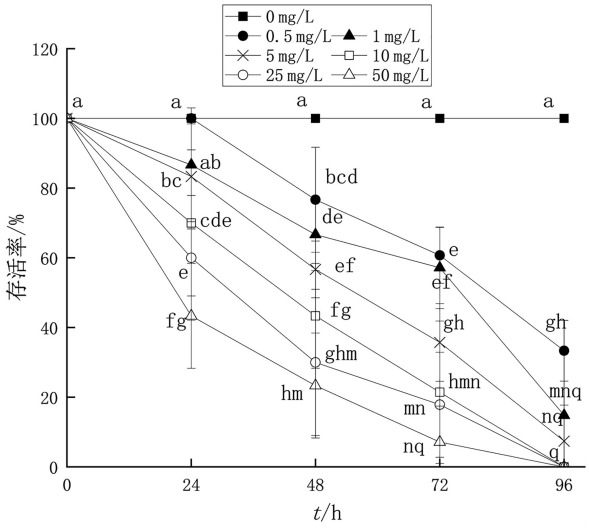
氯化铁对大型溞存活率的影响见图 6。培养 24 h 时，氯化铁质量浓度低于 5 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 ~ 96 h，氯化铁各处理组存活率与对照组的差异均具有统计学意义（$P<0.05$）；氯化铁质量浓度不低于 10 mg/L 时，大型溞幼溞在 96 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 内，氯化铁各试验质量浓度对大型溞幼溞死亡影响明显。



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 5 聚合硫酸铝对大型溞存活率的影响

Fig.5 Effect of polyaluminum sulfate on the survival rate of *Daphnia magna*



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

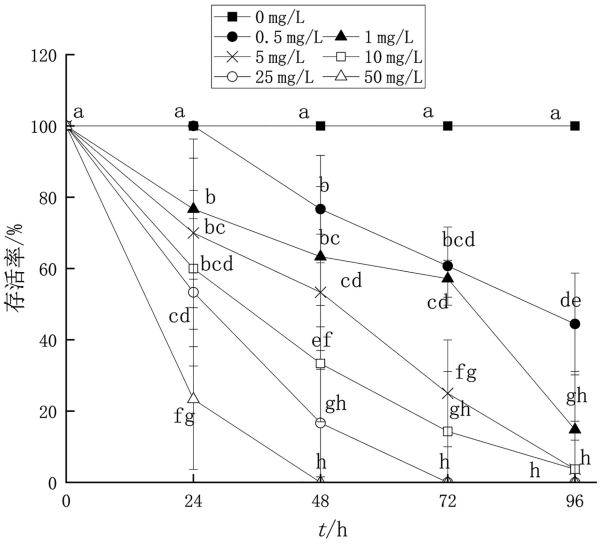
图 6 氯化铁对大型溞存活率的影响

Fig.6 Effect of ferric chloride on the survival rate of *Daphnia magna*

根据图 6 所得的试验结果，对各时间段的存活率与氯化铁试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出氯化铁对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 5.385 mg/L、0.214 mg/L，安全质量浓度为 0.021 mg/L（见表 4）。氯化铁对大型溞幼溞的48 h-LC_{50}小于 10 mg/L 而大于 1 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断氯化铁为中等毒性。

2.7 氯化铝对大型溞的急性毒性影响

氯化铝对大型溞存活率的影响见图 7。培养 24 h 时，氯化铝质量浓度低于 1 mg/L 的处理组存活率与对照组的差异不具有统计学意义（$P>0.05$）；48 ~ 72 h，氯化铝各处理组的存活率与对照组的差异均具有统计学意义（$P<0.05$）；氯化铝浓度为 50 mg/L 时，大型溞幼溞在 48 h 内全部死亡。这些结果表明，在 96 h 内，氯化铝各试验质量浓度对大型溞幼溞死亡影响明显。



同一时间不同组间，字母相同表示差异不具有统计学意义（$P>0.05$），字母不同表示差异具有统计学意义（$P<0.05$）；$n=6$。

图 7 氯化铝对大型溞存活率的影响

Fig.7 Effect of aluminum chloride on the survival rate of *Daphnia magna*

根据图 7 所得的试验结果，对各时间段的存活率与氯化铝试验质量浓度进行拟合回归分析，可以算出氯化铝对大型溞幼溞的 48 h 和 96 h 半致死质量浓度分别为 2.915 mg/L、0.289 mg/L，安全质量浓度为 0.029 mg/L（见表 4）。氯化铝对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}小于 10 mg/L 而大于 1 mg/L，根据农药对溞类的毒性等级划分标准（见表 3），判断氯化铝为中等毒性。

表 4　七种絮凝剂对大型溞幼溞的半致死质量浓度和安全质量浓度

Tab. 4　Median lethal concentration and safe concentration of the seven flocculants for *Daphnia magna*

试剂	试验时间/h	LC_{50}/(mg·L^{-1})及 95% 置信区间	回归方程	卡方检验(Sig.)	安全质量浓度/(mg·L^{-1})
硫酸亚铁	48	87.556（80.930～95.014）	$y=0.035x-3.096$	0.242	4.881
	96	48.809（43.215～54.481）	$y=0.470x-2.313$	0.415	
硫酸铝	48	38.789（29.990～45.859）	$y=0.056x-2.172$	0.140	1.180
	96	11.803（3.402～17.192）	$y=3.645\lg x-3.907$	0.957	
明矾	48	87.811（82.517～93.277）	$y=0.069x-6.081$	0.182	4.678
	96	46.784（40.496～52.725）	$y=0.650x-3.023$	0.529	
聚合氯化铝	48	306.334（286.029～328.253）	$y=0.180x-5.599$	0.405	0.301
	96	3.006（0.164～7.245）	$y=1.498\lg x-0.716$	0.816	
聚合硫酸铝	48	50.530（45.945～55.406）	$y=0.067x-3.360$	0.853	3.085
	96	30.847（27.129～35.217）	$y=0.078x-2.409$	0.712	
氯化铁	48	5.385（2.712～10.489）	$y=0.709\lg x-0.519$	0.961	0.021
	96	0.214（0.034～0.435）	$y=1.361\lg x-0.912$	0.692	
氯化铝	48	2.915（1.760～4.493）	$y=1.098\lg x-0.510$	0.171	0.029
	96	0.289（0.080～0.524）	$y=1.447\lg x-0.780$	0.570	

3　讨论

半致死质量浓度（LC_{50}）是评价药物毒性的重要指标[16]。LC_{50}值与药物的毒性呈负相关，即LC_{50}值越大，药物的毒性越小[17]。本试验结果表明大型溞对七种化学絮凝剂的耐受性有明显差异，以 96 h-LC_{50}及安全质量浓度（见表 4）为依据，七种化学絮凝剂对大型溞幼溞的急性毒性大小为：氯化铁≈氯化铝 > 聚合氯化铝 > 硫酸铝 > 聚合硫酸铝 > 明矾 > 硫酸亚铁。对大型溞来说，氯化铁（96 h-LC_{50}为 0.214 mg/L）和氯化铝（96 h-LC_{50}为 0.289 mg/L）的毒性最强，其次是聚合氯化铝和硫酸铝，而聚合硫酸铝、明矾和硫酸亚铁毒性最低。

铁盐和铝盐絮凝剂净水后残留的铝和铁对水生生物生长环境造成巨大威胁[5,18]。铝离子在水环境中的毒性程度主要取决于铝的存在状态和浓度，且与 pH、温度等也有一定关系。高 pH 下，铝离子主要以氢氧化铝形态存在，可沉积在鱼鳃使鱼呼吸系统损伤，且盐度失调，导致死亡；低 pH 下，铝离子多以离子态形式存在，即使低浓度的铝离子对水生生物也有较强毒性[19]。张萍等[20]在研究三氯化铝在酸性环境中对斑马鱼幼鱼运动及学习记忆能力的影响时发现，三氯化铝在酸性条件下，可引起斑马鱼（*Danio rerio*）幼鱼运动和学习记忆能力的降低。还有研究[21]表明，当水中铝离子浓度高于 0.5 mg/L 时，可使鲑鱼致死。

铁是大多生物体的一种必需微量元素，是一些蛋白质和酶的主要成分，但在一定条件下是有毒的。它通过促进自由基的形成，破坏细胞膜、蛋白质、DNA，从而引起细胞死亡和组织损伤[22-23]。有研究[24]表明，硫酸铁试剂（总铁）对虹鳟鱼（*Oncorhynchus mykiss*）的 96 h-LC_{50}为 47 mg·L^{-1}，在急毒和亚毒性试验中均可造成鱼鳃的阻塞和损伤。Dalzell 等[25]研究硫酸亚铁对老鼠（*Rattus norve-*

gicus）的影响时发现，从食物中来的铁易于蓄积在肝和脾中，且和剂量相关。Soterro-Santos 等[26]的研究发现用氯化铁处理污水后得到的污泥对大型溞具有慢性毒性，可降低产卵率和增加死亡率。Randall 等[27]用长刺溞（*Daphnia longispina*）进行急性和慢性毒性试验发现，铁微粒影响下，溞的死亡率升高，繁殖能力降低。

根据七种絮凝剂对大型溞幼溞的急性毒性大小可知：氯化铝 > 聚合氯化铝；硫酸铝 > 聚合硫酸铝。这说明铝盐絮凝剂中非聚合物的毒性可能大于聚合物的毒性。传统的铝盐如氯化铝和硫酸铝在水处理后主要以铝单体形式存在[28]，其聚合态的铝盐水解程度较低，主要以稳定的聚合态形式存在[29]，而在铝的各种形式中，单体铝的生物毒性最强[30]，故氯化铝和硫酸铝要比同等质量浓度的聚合物毒性更强一些。杨忠莲[31]在开展引黄水库水处理中混凝剂种类及投加量对残留铝浓度影响的试验中发现，使用聚合氯化铝为混凝剂比氯化铝更能降低出水中残留铝的含量。

根据有毒物质对溞类的急性毒性等级划分标准可知，氯化铁、氯化铝对大型溞为中等毒性；硫酸亚铁、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硫酸铝对大型溞为低毒性。这七种絮凝剂对大型溞存在一定的急性毒性效应，虽然毒性不是很大，但是否存在长期的毒性效应还有待进一步的研究。在使用絮凝剂净水的过程中应严格把握施用的剂量和次数，并定时检测水中药物残留，避免过量施药，注意保护水生生物的安全。

4 结论

1）通过七种絮凝剂对大型溞幼溞的急性毒性试验，以 96 h-LC_{50}计算出的安全质量浓度为依据，大型溞幼溞对这七种化学絮凝剂的敏感性从高到低依次为：氯化铁≈氯化铝 > 聚合氯化铝 > 硫酸铝 > 聚合硫酸铝 > 明矾 > 硫酸亚铁。

2）根据七种絮凝剂对大型溞幼溞的急性毒性大小可知：氯化铝 > 聚合氯化铝；硫酸铝 > 聚合硫酸铝。这说明铝盐絮凝剂中非聚合物的毒性可能大于聚合物的毒性。

3）根据《化学农药环境安全评价试验准则》中毒性分级标准，比较七种化学絮凝剂对大型溞幼溞的 48 h-LC_{50}可知：硫酸亚铁、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硫酸铝对大型溞为低毒性；氯化铁、氯化铝对大型溞为中等毒性。

[参 考 文 献]

[1]赵俊娜,洪猛,白皓,等. 铁盐除磷剂的除磷效果及除磷规律研究[J]. 当代化工,2022,51(9):2128-2131.

[2]潘万贵,沈央儿,陈娇领. 絮凝剂絮凝效果浅析[J]. 浙江化工,2007,38(8):22-25.

[3]李海霞,田玥,解静静,等. 污水处理中常用絮凝剂综述[J]. 化工设计通讯,2023,49(9):38-40.

[4]MA J,FU K,JIANG L,et al. Flocculation performance of cationic polyacrylamide with high cationic degree [J]. Separation and Purification Technology,2017(181):201-212.

[5]李威,周启星,华涛. 常用化学絮凝剂的环境效应与生态毒性研究进展[J]. 生态学杂志,2007,26(6):943-947.

[6]SINGH S,TRIPATHI K D,SINGH S,et al. Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism:a review[J]. Environmental and Experimental Botany,2017,137:177-193.

[7]JEZIERSKA B,ŁUGOWSKA K,WITESKA M. The effects of heavy metals on embryonic development of fish(a review)[J]. Fish Physiology and Biochemistry,2009,35(4):625-640.

[8]HARRINGTON C R. Alzheimer′s-olisease-like changes in tauprotein processing:association with aluminum accumulation in brains of renal dialysis patients[J]. The Lancet,1994,343:993.

[9]李贺敏,谭树波. 水处理絮凝剂的研究与发展趋势[J]. 化工时刊,2008,22(11):60-62.

[10]钟明良. 天然有机高分子絮凝剂在污水处理中的应用及研究进展[J]. 山东化工,2023,52(15):107-109.

[11]杨淞霖,尹晶,王会利,等. 3 种农药对大型溞的急性毒性比较[J]. 生态毒理学报,2017,12(2):238-242.

[12]周永欣,章宗涉. 水生生物毒性试验方法[M]. 北京:中国农业出版社,1989:132-133.

[13]邱郁春. 水污染鱼类毒性实验方法[M]. 北京：中国环境科学出版社，1999：60-61.
[14]李翠萍，吴民耀，王宏元. 3 种半数致死浓度计算方法之比较[J]. 动物医学进展，2012，33(9)：89-92.
[15]中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则：GB/T 31270—2014[S]. 北京：中国标准出版社，2014.
[16]张建明，姜华，田甜，等. 3 种水产药物对鲈鲤和白甲鱼的急性毒性试验[J]. 水产科学，2018，37(5)：628-633.
[17]于镇海，朱永安，孟庆磊，等. 4 种药物对乌鳢的急性毒性研究[J]. 山东农业科学，2016，48(5)：120-123.
[18]石慧，冯承莲，黄虹，等. 铝对水生生物的毒性与硬度的相关关系探讨[J]. 生态毒理学报，2016，11(1)：141-152.
[19]苏乃洲. 氯化铝处理镉污染水体对大型溞(*Daphnia magna*)毒性效应研究[D]. 济南：山东师范大学，2013.
[20]张萍，贺凯宏，陈建平，等. 三氯化铝在酸性环境中对斑马鱼幼鱼运动及学习记忆能力的影响[J]. 生态毒理学报，2018，13(5)：288-295.
[21]Sludge Disposal Committee. Committee report：research needs for alum sludge discharge[J]. Journal American Water Works Association，1987，79(6)：99-104.
[22]EMERIT J，BEAUMONT C，TRIVIN F. Iron metabolism，free radicals，and oxidative injury[J]. Biomedicine Pharmacotherapy，2001，55(6)：333-339.
[23]PAPANIKOLAOU G，PANTOPOULOS K. Iron metabolism and toxicity[J]. Toxicology and Applied Pharmacology，2005，202(2)：199-211.
[24]APPEL M J，KUPER C F，WOUTERSEN R A. Disponsition，accumulation and toxicity of iron fed as iron(Ⅱ) sulfate or as sodium iron EDTA in rats[J]. Food and Chemical Toxicology，2001，39(3)：261-269.
[25]DALZELL D J B，MACFARLANE N A A. The toxicity of iron to brown trout and effects on the girls：a comparison of two grades of iron sulphate[J] Journal of Fish Biology，1999，55(2)：333-339.
[26]SOTERO-SANTOS B R，ROCHA O，POVINELLI J . Evaluation of water treatment sludges toxicity using the *Daphnia bioassay*[J]. Water Research，2005，39(16)：3909-3917.
[27]RANDALL S，HARPER D，BRIERLEY B. Ecological and ecophysiological in pacts of ferric dosing in reservoirs[J]. Hydrobiologia，1999，395：355-364.
[28]LIU Y，LIU R，XIE W. Fate and fractionation of aluminum in a full-scale Al-based drinking water treatment plant[J]. Journal of Water Supply：Research and Technology-Aqua，2020，69(5)：469-477.
[29]王敏，毛玉红，陈超，等. 水处理工艺中铝盐水解物的毒性、形态及控制研究进展[J]. 化工进展，2023，42(增刊 1)：479-488.
[30]MEGHZILI B，SOUAD B，ABDELKRIM A. Risk of residual aluminum in treated waters with aluminum sulphate[J]. Advances in Research，2016，6(5)：1-8.
[31]杨忠莲. 铝盐混凝剂在给水处理中残留铝含量、组分及影响机制研究[D]. 济南：山东大学，2013.

(责任编辑　朱雪莲　英文审校　黄力行)