

IRENA CABEJSZEK, MIROŚLAW STASIAK

BADANIA NAD SZKODLIWYM WPŁYWEM NIEKTÓRYCH METALI  
NA BIOCENOZĘ WODNĄ PRZY ZASTOSOWANIU *DAPHNIA MAGNA*  
JAKO WSKAŹNIKA

C z ę ś ć II

Z Zakładu Higieny Komunalnej PZH

I. WSTĘP

Pierwsza część pracy dotyczyła wpływu związków chromu, manganu, żelaza, kobaltu, niklu i miedzi na biocenozę wodną przy zastosowaniu skorupiaka *Daphnia magna* jako wskaźnika (I). Niniejsza część (II) przed-

Tabela I

Wyniki badań nad toksycznością związków cynku, arsenu, kadmu, rtęci i ołowiu według różnych autorów przy zastosowaniu *Daphnia magna* jako wskaźnika

Lp.	A u t o r	Związek chemiczny	Przebieg obliczenia dawki	Dawka mg/l	Rodzaj dawki	Czas działania
1	Anderson (1946) wg Klein (1957)	ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>+2</sup>	0,07	toksyczna	1—8 godz.
2	Anderson (1944)	ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>+2</sup>	19,0	toksyczna	1—8 godz.
3	Naumann (1934) wg Harnisch (1951)	ZrSO <sub>4</sub>	Zn <sup>+2</sup>	10,0	śmiertelna	10 dni
4	Bringman, Kuhn (1959)	ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>+2</sup>	1,8	toksyczna	48 godz.
5	Anderson (1946) wg Klein (1957)	NaAsO <sub>2</sub>	As <sup>+3</sup>	5,2	toksyczna	1—8 godz.
6	Anderson (1946) wg Klein (1957)	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	As <sup>+5</sup>	8,9	toksyczna	1—8 godz.
7	Anderson (1946) wg Klein (1957)	CdCl <sub>2</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,0016	toksyczna	1—8 godz.
8	Bringman, Kuhn (1959)	CdCl <sub>2</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,1	toksyczna	48 godz.
9	Bringman, Kuhn (1959)	HgCl <sub>2</sub>	Hg <sup>+2</sup>	0,03	toksyczna	48 godz.
10	Anderson (1946) wg Klein (1957)	HgCl <sub>2</sub>	Hg <sup>+2</sup>	0,005	toksyczna	1—8 godz.
11	Naumann (1934) wg Harnisch (1951)	PbCl <sub>2</sub>	Pb <sup>+2</sup>	10,0	śmiertelna	10 dni
12	Bringman, Kuhn (1959)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb <sup>+2</sup>	5,0	toksyczna	—

stawia wyniki badań szkodliwego działania związków cynku, arsenu, kadmu, cyny, rtęci i ołowiu. Związki tych metali mogą dostawać się do wód powierzchniowych ze ściekami przemysłu hutniczego oraz przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, z galwanizerni i innych gałęzi przemysłu, stosujących związki tych metali.

Dotychczasowe wyniki badań nad szkodliwością związków cynku, kadmu, rtęci, ołowiu i arsenu przy użyciu jako testu biologicznego *Daphnia magna* zestawiono w tabeli I (patrz część I — piśmiennictwo poz. 3, 4, 5, 7, 8, 10, część II poz. 2). Odpowiednich danych dotyczących szkodliwego działania cyny nie znaleziono.

Jak wynika z powyższego zestawienia, podobnie zresztą jak w stosunku do związków metali poprzednio badanych dawki toksyczne związków cynku, arsenu, kadmu, rtęci i ołowiu w stosunku do *Daphnia magna* są bardzo różne i trudno na ich podstawie ustalić rzeczywisty pogląd.

## II. WYNIKI BADAŃ

W pracy zastosowano metodykę taką samą jak w części I, do celów hodowlanych i doświadczalnych używano wodę pochodzącą z tego samego źródła, wykazującą w okresie badań podobne wahania następujących własności fizyczno-chemicznych: temperatura, odczyn, tlen rozpuszczony, zasadowość i twardość (1).

Do badań używano chlorków i siarczanów wyżej wspomnianych metali, szkodliwość zaś arsenu przebadano na arseninie i arsenianie sodu.

Za dawkę toksyczną, podobnie jak w poprzednich badaniach, przyjęto najmniejszą ilość jonu metalu w mg/l, przy której pada co najmniej 50% dafni użytych do doświadczeń w czasie 5, 24, 48, 72, 96 i 120 godzin.

Dawki toksyczne obliczono dwiema metodami. Metoda pierwsza polegała na obliczeniu średniej z wyników doświadczeń, druga — według wzoru Muencha H. i Reeda L., pozwalającego określić stężenie, przy którym pada 50% organizmów użytych do doświadczenia. ( $TL_{50}$  — *tolerance limit*).

### 1. C y n k

Badania nad szkodliwością cynku przeprowadzono z chlorkiem i siarczanem cynku, stosując stężenia 0,5, 1, 2 i dalej co 2,0 mg/l do 20,0 mg/l  $Zn^{+2}$ .

W okresie 5 godzin od początku doświadczenia żadnych zmian w zachowaniu dafni nie zauważono. Badania z chlorkiem cynku wykazały, że dawka szkodliwa w stosunku do *Daphnia magna* po 24 godzinach wynosiła 12,0 mg/l  $Zn^{+2}$ . Po 48 godzinach — 10,0 mg/l. Po 72 godzinach — 8,0 mg/l. Po 96 i 120 godzinach utrzymywała się na poziomie 6,0 mg/l.

Dawki, przy której padłoby 100% dafni, po 24 godzinach w obrębie objętych doświadczeniem stężeń nie uchwycono. Dawka, przy której padło około 100% dafni, po 24 godzinach wynosiła 16,0 mg/l  $Zn^{+2}$ . Po 120 godzinach wszystkie dafnie ginęły przy stężeniu 16,0 mg/l.

Przy zastosowaniu siarczanu cynku dawka szkodliwa po 24 godzinach wynosiła 16,0 mg/l  $Zn^{+2}$ . Po 48 godzinach — 10,0 mg/l. Po 72 godzinach znajdowała się na granicy 8,0 mg/l. Po 120 godzinach — 6,0 mg/l.

W obrębie zastosowanych stężeń w czasie do 120 godzin nie uchwycono dawki, przy której padłoby 100% dafni użytych do doświadczenia. Dzie-

więćdziesiąt kilka procent padło już po 48 godzinach przy stężeniu 20,0 mg/l  $Zn^{+2}$ . Stan ten po 120 godzinach przesuwają się na dawkę 16,0 mg/l.

## 2. A r s e n

W celu wyznaczenia dawek toksycznych arsenu w stosunku do *Daphnia magna* użyto arseninu i arsenianu sodu. W badaniach zastosowano stężenia od 0,5 do 6,0 mg/l  $As^{+3}$  i  $As^{+5}$  stopniując je co 0,5 mg/l.

Zachowanie się dafni w wyżej wspomnianych roztworach soli arsenu w ciągu pierwszych 5 godzin było normalne. W roztworze arseninu sodu po 24 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 4,0 mg/l  $As^{+3}$ . Po 48, 72 i 96 godzinach utrzymywała się na poziomie 2,5 mg/l. Po 120 godzinach spadała do 2,0 mg/l.

Arsenian sodu działa na dafnie podobnie. Po 24 godzinach więcej niż 50% dafni padało przy stężeniu 6,0 mg/l  $As^{+5}$ . Po 48 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 3,5 mg/l, po 72 i 96 godzinach — 2,5 mg/l, a po 120 godzinach dawka toksyczna wynosiła 2,0 mg/l.

Zarówno w roztworze arseninu jak i arsenianu sodu 100% dafni traci oznaki życia po 24 godzinach przy stężeniu 6,0 mg/l, a po 120 godzinach 3,0 mg/l.

## 3. K a d m

Do badań nad kadmem użyto chlorku i siarczanu w stężeniach od 0,3 do 1,3 mg/l  $Cd^{+2}$  stopniując je co 0,1 mg/l.

W ciągu pierwszych 5 godzin obserwacji nad zachowaniem się *Daphnia magna* w roztworach tych soli, żadnych zmian nie zauważono. W chlorku kadmu więcej niż 50% dafni po 24 godzinach padło przy stężeniu 0,9 mg/l  $Cd^{+2}$ . Po 48 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 0,8 mg/l. Po 72 i 96 godzinach dawka toksyczna utrzymała się na poziomie 0,6 mg/l. Po 120 godzinach — 0,5 mg/l.

W ramach przeprowadzonych doświadczeń nie uchwycono dawki, przy której padają wszystkie organizmy użyte do doświadczeń w ciągu 24 godzin. W tym czasie przeszło 90% organizmów ginęło przy stężeniu 1,1 mg/l  $Cd^{+2}$ . Po 120 godzinach 100% dafni padało już przy stężeniu 0,8 mg/l.

Przy użyciu do badań siarczanu kadmu po 24 godzinach dawka szkodliwa wynosiła — 0,8 mg/l  $Cd^{+2}$ . Po 48 godzinach — 0,6 mg/l. Po 72 godzinach — 0,6 mg/l. Po 96 godzinach 0,5 mg/l.

Po 24 godzinach dziewięćdziesiąt kilka procent dafni ginęło przy 1,3 mg/l  $Cd^{+2}$ , a po 120 godzinach przy stężeniu 0,6 mg/l.

## 4. C y n a

Przeprowadzenie badań nad szkodliwością cyny w stosunku do *Daphnia magna* nastęrczało w warunkach doświadczenia wiele trudności, ponieważ sole cyny ulegają bardzo szybko hydrolizie. Doświadczenie przeprowadzono na chlorku cynowym.

W badaniach seryjnych zastosowano 11 stężeń, od 5,0 do 60,0 mg/l  $Sn^{+4}$ , stopniując je co 5,0 mg/l.

W czasie pierwszych 5 godzin dafnie zachowywały się normalnie. Po

24 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 50,0 mg/l  $\text{Sn}^{+4}$ . Po 48 godzinach — 40,0 mg/l. Po 72, 96, 120 godzinach utrzymywała się na granicy 35,0 mg/l.

Wszystkie dafnie ginęły, po 24 godzinach przy dawce 60,0 mg/l  $\text{Sn}^{+4}$ . Dla 120 godz. nie stwierdzono zmniejszenia się tej dawki.

### 5. R t ę ć

Badania nad szkodliwością rtęci przeprowadzono na chlorku rtęciowym i rtęciawym. Wstępne badania wykazały, że należy zastosować stężenia od 0,01 do 0,2 mg/l  $\text{Hg}^{+1}$  i  $\text{Hg}^{+2}$ , przy czym do 0,1 mg/l stopniowano dawki co 0,01 mg/l.

W zachowaniu się *Daphnia magna* w chlorku rtęciawym w ciągu pierwszych 5 godzin zmian nie zauważono. Po 24 godzinach więcej niż 50% dafni ginęło już przy stężeniu 0,2 mg/l  $\text{Hg}^{+1}$ . Po 48, 72, 96 dawka szkodliwa utrzymała się na poziomie 0,08 mg/l. Po 120 godzinach spada do granic 0,07 mg/l.

100% dafni ginie po 24 godzinach przy stężeniu 0,2 mg/l  $\text{Hg}^{+1}$ . Dla 120 godzin nie stwierdzono zmniejszenia się tej dawki.

W roztworze chlorku rtęciowego już w ciągu pierwszych 5 godzin w stężeniach powyżej 0,07 mg/l  $\text{Hg}^{+2}$  dafnie traciły ruchliwość, a w stężeniu 0,2 mg/l 5% organizmów testowych ginęło. Po 24 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 0,06 mg/l. Po 48, 72, 96 i 120 godzinach utrzymywała się na poziomie 0,04 mg/l.

Po 24 godzinach 100% dafni traci oznaki życia przy stężeniu 0,07 mg/l  $\text{Hg}^{+2}$ , przez następne cztery doby stan taki był obserwowany przy dawce 0,06 mg/l.

### 6. O ł ó w

W warunkach doświadczenia z roztworu chlorku ołowiu przy stężeniach powyżej 20,0 mg/l  $\text{Pb}^{+2}$  wytrącały się trudno rozpuszczalne sole ołowiu — siarczany i węglan. Szybkość wytrącania ołowiu z roztworu o różnych stężeniach przebadala *L. Suszinskaja* (3).

Na podstawie badań wstępnych zastosowano do seryjnych doświadczeń następujące stężenia: 2,0 5,0, 7,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0, 40,0, 45,0 mg/l  $\text{Pb}^{+2}$ .

Przy wyżej wymienionych stężeniach w okresie pierwszych 5 godzin dafnie zachowywały się normalnie. Po 24 godzinach dawka szkodliwa wynosiła 20,0 mg/l  $\text{Pb}^{+2}$ . Po 48 godzinach przesuwala na 10,0 mg/l. Przez dalsze doby utrzymywała się na poziomie 7,0 mg/l.

Wszystkie dafnie użyte do doświadczenia ginęły po 24 godzinach przy dawce 35,0 mg/l  $\text{Pb}^{+2}$ , po 120 godzinach przy stężeniu 25,0 mg/l.

## III. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Wielkości dawek szkodliwych cynku, arsenu, kadmu, cyny, rtęci i ołowiu wyznaczono dwiema metodami i zestawiono w tab. II i III. Graficzną ilustrację tabel stanowi ryc. 1.

Dane obliczone na podstawie średniej arytmetycznej (tab. II) składają się z dwóch wartości — pierwsza odpowiada ilości substancji w mg/l. przy której pozostaje przy życiu więcej niż 50% dafni użytych do doświadczeń

Tabela II

Porównawcze zestawienie dawek szkodliwych w stosunku do *Daphnia magna* w zależności od czasu (wyliczone przy pomocy średniej arytmetycznej)

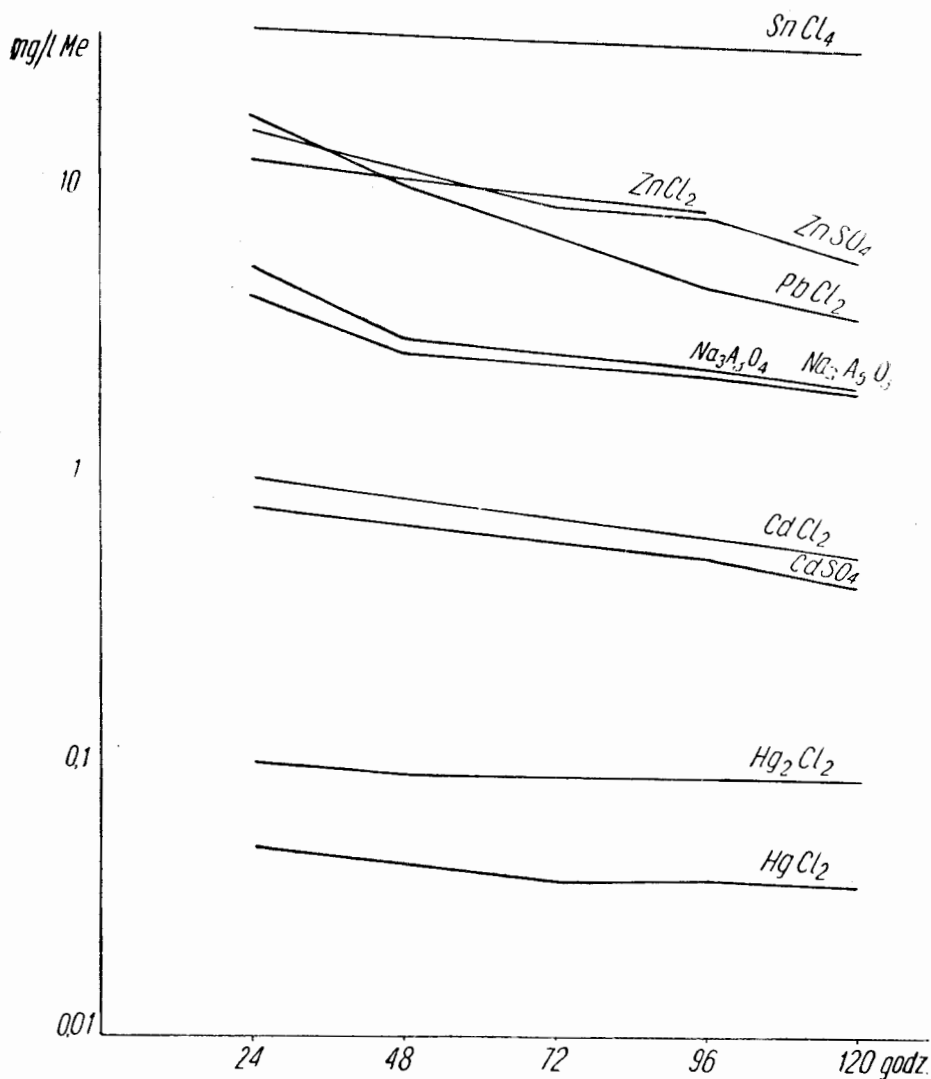
Związek chemiczny	Postać obliczeniowa dawki	24 godz.	48 godz.	72 gcz.	96 godz.	120 godz.
ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>+2</sup>	10-12	8-10	6-8	4-6	4-6
Zr.SO <sub>4</sub>	Zn <sup>+2</sup>	14-16	8-10	6-8	6-8	4-6
Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	As <sup>+3</sup>	3,5-4,0	2,0-2,5	2,0-2,5	2,0-2,5	1,5-2,0
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	As <sup>+5</sup>	5,0-6,0	3,0-3,5	2,0-2,5	2,0-2,5	1,5-2,0
CdCl <sub>2</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,8-0,9	0,7-0,8	0,5-0,6	0,5-0,6	0,4-0,5
CdSO <sub>4</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,7-0,8	0,6-0,7	0,5-0,6	0,4-0,5	0,3-0,4
SnCl <sub>4</sub>	Sn <sup>+4</sup>	45-50	35-40	30-35	30-35	30-35
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sup>+1</sup>	0,1-0,2	0,07-0,08	0,07-0,08	0,07-0,08	0,06-0,07
HgCl <sub>2</sub>	Hg <sup>+2</sup>	0,05-0,06	0,03-0,04	0,03-0,04	0,03-0,04	0,03-0,04
PbCl <sub>2</sub>	Pb <sup>+2</sup>	15-20	7-10	2-5	2-5	2-5

— druga, przy której pozostaje przy życiu mniej niż 50% organizmów testowych. Dawka, przy której powinno ginąć w warunkach doświadczenia 50% organizmów testowych obliczono metodą Muencha i Reeda (tab. III). (TL<sub>50</sub> — *tolerance limit*). Wyniki doświadczeń zinterpretowane tymi dwiema metodami są zgodne.

Tabela III

Porównawcze zestawienie dawek szkodliwych w stosunku do *Daphnia magna* w zależności od czasu (wyliczone metodą Muencha i Reeda)

Związek chemiczny	Postać obliczeniowa dawki	24 gcz.	48 godz.	72 gcz.	96 godz.	120 godz.
ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>+2</sup>	11,6	9,8	8,7	7,7	—
ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>+2</sup>	14,9	10,8	8,1	7,4	5,1
Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	As <sup>+3</sup>	3,9	2,5	2,3	2,1	1,8
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	As <sup>+5</sup>	4,9	2,8	2,5	2,2	1,9
CdCl <sub>2</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,91	0,77	0,62	0,55	0,46
CdSO <sub>4</sub>	Cd <sup>+2</sup>	0,72	0,62	0,52	0,47	0,37
SnCl <sub>4</sub>	Sn <sup>+4</sup>	33,7	32,9	30,7	29,9	29,5
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sup>+1</sup>	0,03	0,083	0,082	0,078	0,078
HgCl <sub>2</sub>	Hg <sup>+2</sup>	0,046	0,039	0,035	0,035	0,033
PbCl <sub>2</sub>	Pb <sup>+2</sup>	16,4	9,5	6,3	4,2	3,3



Ryc. 1. Toksyczne działanie metali na *Daphnia magna* w zależności od czasu

Spośród badanych metali najbardziej toksyczna jest rtęć, już kilka setnych miligrama na litr po 24 godzinach stanowi dawkę toksyczną, przy czym chlorek rtęciowy jest bardziej szkodliwy od chlorku rtęciowego. Drugim z kolei pod względem szkodliwości dla *Daphnia magna* jest kadm, następnie arsen. Na mniej więcej tym samym poziomie utrzymuje się szkodliwość cynku i ołowiu najmniej szkodliwym z badanych metali jest cyna. Działanie szkodliwe wszystkich metali jest powolne i wzrasta w miarę upływu czasu. Wyraźne wzmoczenie działania po 48 godzinach zaobserwowano przy badaniach z chlorkiem ołowiu, arseniną i arsenianem sodu. Ponadto zauważono, że działanie szkodliwe siarczanów jest nieco wyższe aniżeli chlorków w przypadku cynku i kadmu.

Badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków o szkodliwości badanych metali w stosunku do *Daphnia magna*, jako przedstawiciela biocenozy wodnej:

1. Metale objęte badaniami ze względu na ich szkodliwość w stosunku do *Daphnia magna* można uszeregować następująco: rtęć, kadm, arsen, cynk, ołów i cyna.

2. Szkodliwe działanie ich wzrasta powoli w miarę upływu czasu, wyraźny wzrost szkodliwości po 48 godzinach zaobserwowano przy użyciu chlorku ołowiu, arseninu i arsenianu sodu.

3. W przypadku użycia chlorków i siarczanów tego samego metalu (cynk, kadm) zaobserwowano, że większą toksyczność wykazują siarczany aniżeli chlorki.

И. Ц а б е й ш е к, М. С т а с я к

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ВЛИЯНИЕМ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ВОДНЫЙ БИОЦЕНОЗ. КАК ПОКАЗАТЕЛЯ ПРИМЕНЯЛИ DAPHNIA MAGNA (ЧАСТЬ II)

#### С о д е р ж а н и е

Этот труд (часть II) представляет результаты исследований вредного действия цинка, мышьяка, кадмия, олова, ртути и свинца на водный биоценоз при применении *Daphnia magna* как показателя. Метод работы применён был такой же как и в прежних трудах.

Вредное действие металлов, которые были объёты исследованиями, можно представить в такой очереди: ртуть, кадмий, мышьяк, цинк, свинец и олово. Вредное действие медленно возрастает в зависимости от времени. Отчетливое вредное действие замечено после 48 часов по отношению к хлористому свинцу, а также мышьяковокислуду и ортомьшьяковистокислуду натрию. При применении хлористого и сернистого металлов (цинк и кадмий) замечено, что большую токсичность имеют сернистые металлы, меньшую хлористые.

I. C a b e j s z e k, M. S t a s i a k

STUDIES ON THE TOXIC EFFECT OF SOME METALS ON THE WATER BIOCENOSIS — DAPHNIA MAGNA EMPLOYED AS INDEX (PART II)

#### S u m m a r y

The present part of the study (II) presents the results of toxic action of zinc, arsenic, cadmium, tin, mercury and lead on the water biocenosis employing *Daphnia magna* as index.

The same method of procedure was employed as in the previous study.

The toxic action of metals under consideration may be put in the following order: mercury, cadmium, arsenic, zinc, lead and tin. The toxic action increases

slowly with the elapsing time. Distinct increase of toxicity after 48 hours was noted in reference to lead chloride and sodium arsenin and arsenate.

In case of using chlorides and sulphates of the same metal (zinc, cadmium) it was noted that sulphates reveal a higher toxicity than chlorides.

#### PIŚMIENNICTWO \*)

1. *Cabejszek Irena, Stasiak M.*: Badania nad wpływem niektórych metali na biocenozę wodną przy zastosowaniu *Daphnia magna* jako wskaźnika. Roczniki PZH, 11, 303, 1960. — 2. *Harnisch O.*: Hydrophysiologie der Tiere. Die Binnengewässer Bd. XIX. Stuttgart 1951. — 3. *Suszinskaja L.*: Stabilność swinca w wodzie. Gigiena i Sanitaria 49, 1953.

\*) Patrz również Roczniki PZH 11, 303, 1960.