

银对鲤鱼和金鱼的急性毒性 及其在鱼体内的积累和分布

丁树荣 周风帆 孔志明 孔令仁 王炳坤 王连生

(南京大学环境科学研究所)

银对人的毒性较小。Camp 指出^[1], 当银随饮水进入人体时, 可在组织中积累。早已确认, 银属于对水生生物毒性很强的重金属之一。Anderson^[2] 报告, 硝酸银对于大型蚤(*Daphnia magna*)的中毒阈限为 3.2 微克/升银。Jones 测得, 硝酸银对于刺鱼(*Gasterosteus aculeatus*)的致死浓度限值为 3.0 微克/升银^[3]。Davis 等^[4]研究硝酸银对虹鳟(*Salmo gairdneri*)的急性毒性, 报告在软水中其 96 小时 LC_{50} 为 6.5 微克/升, 在硬水中为 13.0 微克/升。工业生产中, 无线电, 机器制造、食品工业及电影胶片等工业排放废水中均含有银, 铅锌矿中常有银共生, 均可导致水体银污染。为了对受到银污染的水体进行环境质量评价, 并提供制定渔业水质标准的参考资料, 本文研究银对我国重要的淡水经济鱼类之一的鲤鱼, 以及实验室常用的金鱼的急性毒性, 并初步探讨其受致死剂量暴露后, 鱼体内银的积累和分布状况。

材 料 和 方 法

一、急性毒性试验

(一) 试验动物: 鲤鱼(*Cyprinus carpio*): 由南京市水产研究所提供的当年生鱼种, 体重 11.2 ± 1.4 克, 体长 7.08 ± 0.32 厘米。草金鱼(*Carassius auratus*): 由南京市玄武湖公园和白鹭洲公园提供, 体重 1.53 ± 0.61 克, 体长 2.78 ± 0.39 厘米。试验前均在实验室内驯养一周以上。试验时随机取鱼分组, 每组 10 尾。

(二) 毒物: 硝酸银, 分析纯。

(三) 试验用水质: 自来水放置三天以上去氯, 经分析水质为: 溶解氧——9.8—11.9 毫克/升; 电导率——145—160 微欧/厘米; 氯化物——7.5—9.5 毫克/升; pH——6.7—7.0; 化学耗氧量(高锰酸钾法)——0.83—1.2 毫克/升; 总硬度(德国硬度)——6.95—7.18; 总碱度(甲基橙碱度)——1.95—2.15 毫克当量/升。

(四) 生物测试与毒性评价: 基本上按美国的水和废水检验标准方法^[5]进行, 在容积为 43 升的陶质(内壁涂釉)椭圆缸内盛毒物溶液 40 升, 每缸放养试验鱼一组, 每 24 小时更换 1/3 硝酸银溶液一次。试验均在控温室内进行, 以保持每次试验水温在相对恒定范围内。经探索性试验后, 确定一定浓度范围内的等对数间距的 5—6 个浓度进行试验, 逐日观察记录不同浓度硝酸银溶液中试验鱼的死亡数, 以直线内插法计算 24、48、72、96 小时的 LC_{50} 值。

二、积累和分布试验

(一) 试验动物: 鲤鱼鱼种规格同急性毒性试验。草金鱼体重 1.96 ± 0.66 克, 体长 2.99 ± 0.40 厘米。

(二) 毒物及试验水质同急性毒性试验。鲤鱼试验毒物浓度为 0.07 毫克/升, 草金鱼试验为 0.043 毫克/升, 均接近于各自的 96 小时半致死浓度。

(三) 积累试验方法

1. 积累试验: 鲤鱼鱼种及草金鱼分别饲养在容积为 43 升的陶质(内壁涂釉)椭圆缸中,内盛硝酸银溶液 40 升。试验期间每天换去 10 升溶液。试验在室温下进行,水温范围为 11—14℃。按计划的不同天数取样,每次取出鲤鱼 4 尾,草金鱼 10 尾,解剖后将每 2 尾鲤鱼、每 5 尾草金鱼的鳃、内脏、肌肉分别混合成一份试样,并重复一份样品,供含银量分析测定。

2. 试样分析: 样品用硝酸-高氯酸湿法消化,用 WYX-401 型原子吸收分光光度计

测定样品中的银,测定时标尺扩展 5—10 倍,所用试剂均为分析纯。

3. 浓缩系数计算

浓缩系数(C.F.)

$$= \frac{\text{每克鱼样品(鲜重)中银微克数}}{\text{每毫升试验溶液中银微克数}}$$

结 果 和 讨 论

一、银对鲤鱼及草金鱼的急性毒性

试验结果见表 1。

关于银对鱼类的高度毒性,已有不少工

表 1 硝酸银对鲤鱼和草金鱼的急性毒性

种类	水温	银浓度区间(毫克/升)	LC ₅₀ (毫克/升)			
			24 小时	48 小时	72 小时	96 小时
鲤鱼	14±1℃	0.048—0.150 (0.048,0.063,0.084,0.113,0.150)	—	—	0.100	0.08
草金鱼	13±0.5℃	0.084—0.260 (0.084,0.096,0.112,0.148,0.168,0.196,0.224,0.260)	—	0.210	0.153	0.091
草金鱼	18±1℃	0.037—0.075 (0.037,0.042,0.049,0.065,0.075)	0.089	0.049	0.047	0.044

作证实。早在 1939 年, Jones^[3] 即测得银对刺鱼的毒性强于汞和铜。美国科学院也曾对多种鱼类进行生物测试,发现在重金属中银的毒性仅次于汞和镉^[6]。Thurberg 和 Collier^[7] 报告,青鲈鱼(*Tautoglabrus adspersus*)对环境污染有很大的抗性,但对银特别敏感,它暴露于 48ppm 的镉溶液中可存活 96 小时,但在同样的暴露期间,仅 1ppm 的银就可将其杀死。从表 1 结果可见,银对鲤鱼和草金鱼的毒性也是较强的,草金鱼在 18±1℃ 试验温度下,48 小时 LC₅₀ 仅为 0.049 毫克/升。McKee 和 Wolf^[8] 1963 年所编《水质评价标准》中的资料表明,在含有 0.04 毫克/升硝酸银的自来水中,48 小时内,所试鲤鱼鱼苗中有一部分死亡,但不全死,这与本试验的结果比较接近。同时可见,银对鲤鱼和草金鱼的急性毒性相似。通常,试验水温升高可使金属对鱼

类的毒性作用增大。因为在此情况下,鱼体物质代谢加快,同时水中的溶解氧减少。本试验结果也证明,试验水温 18±1℃ 组与水温 13±0.5℃ 组相比,银对草金鱼的急性毒性明显增大。

二、银在鱼体内的积累和分布

银在鲤鱼及草金鱼体内的积累和在不同

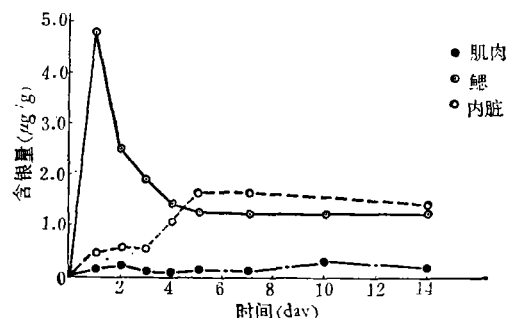


图 1 鲤鱼鳃、内脏和肌肉中银的积累

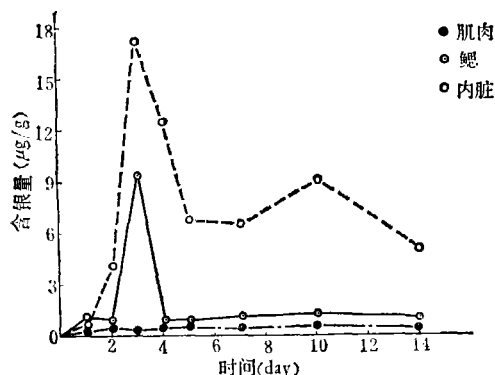


图2 草金鱼鳃、内脏和肌肉中银的积累

表2 鲤鱼及草金鱼各组织部位对银的浓缩系数

种类 部位 浓缩系数 时间(天)	鲤 鱼			草 金 鱼		
	鳃	内脏	肌肉	鳃	内脏	肌肉
1	68.6	6.9	1.7	25.6	16.3	4.7
2	29.3	8.0	3.0	23.3	95.3	11.6
3	27.6	8.3	1.4	218.6	400.0	7.0
4	20.4	15.9	0.6	18.6	290.7	11.6
5	18.3	23.5	1.7	20.9	155.8	11.6
7	17.9	23.8	1.3	25.6	151.2	9.3
10	18.1	—	4.1	25.6	209.3	20.9
14	18.8	19.6	2.9	20.9	120.9	9.3

组织部位的分布情况见图1、图2,各取样时间的浓缩系数见表2。

在实验测定的两种鱼的三个组织部位中,都以内脏积累银的能力为最强,但在草金鱼中始终是内脏的浓缩系数远远大于鳃和肌肉,直到实验结束。而在鲤鱼中,最初4天内,鳃中于第一天出现积累量的最高值,此时浓缩系数也最大,以后即迅速下降,第四天后直到实验结束,均维持略低于内脏的积累量。银主要通过鳃进入鲤鱼体,在体内有一转移过程。这与作者等^[9]在用^{110m}Ag示踪方法进行的鲤鱼体内银的积累和组织分布试验结果相一致。Coleman和Cearley^[10]以大口黑鲈鱼(*Micropterus salmoides*)进行为期6个月的银积累试验,发现内脏器官中的银积累量

最高,其次是鳃。中国科学院海洋研究所^[11]比较测定黑鲷和石鲈两种经济海洋鱼类的内脏、头部、肌肉、骨骼等不同部位对⁶⁰Co的浓缩系数,结果也是内脏最高。鱼的内脏主要包括肝、肾、脾和消化道,其代谢旺盛程度比鳃和肌肉为高,特别是肝脏更高。据Hibiya和Oguri^[12]报道,银有选择地积累在日本鳗(*Anguilla japonica*)和金鱼的肝中。Pentreath^[13]曾将沙蚕(*Nereis* sp.)用^{110m}Ag标记,再被鲑鱼(*Raja clavata*)吞食浓缩时,其肝中^{110m}Ag的浓度很高。这些结果可以直接说明内脏中银积累量最高的原因。

从表2可见,尽管实验条件相同,所用硝酸银溶液浓度都是接近于各自的96小时LC₅₀水平,但草金鱼对银的积累能力显著高于鲤鱼,这种差异可能因鱼的种类不同,代谢上存在差别。例如,Pentreath^[13]发现鲑鱼直接从海水中积累^{110m}Ag的能力比鲈鱼(*pleuronectes platessa*)为高;而且,同样从核燃料工厂附近水域中捕获的鲑鱼肝中,可以检出^{110m}Ag,而鲈鱼则未能检出。

根据本文所获得的银对鲤鱼及草金鱼的急性毒性试验结果以及鱼体对银的积累能力和分布规律的初步认识,我们认为,在有银污染威胁的水域,应努力采取防治银污染的措施。在渔业水质标准中,特别是在废水中有银排放的地区,应考虑将银列入排放标准。

参 考 文 献

- [1] Camp, Th. R., Water and Its Impurities, New York-London. (1963).
- [2] Anderson, B. G., In "U. S. EPA, Quality Criteria for Water 1976", (1978).
- [3] Jones, J. R. E., *Jour. Exp. Biol.*, **16**, 425 (1939).
- [4] Davies, P. H. et al., *Wat. Res.*, **12**(2), 113—118 (1978).
- [5] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 14th Ed., 685—744, APHA-AWWA-WPCF, Washington D. C., (1976).
- [6] National Academy of Science (US), *Water Quality Criteria*, Committee of the Environ-

- mental Studies Board, Washington, D. C., 1973.
- [7] Thurberg, F. P. and R. S. Collier, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18(4), 401 (1977).
- [8] McKee, J. E. and H. W. Wolf, Ed., *Water Quality Criteria*, 2nd Ed., Publication 3-A, California State Water Resources Control Board, 1963 (Reprinted 1973).
- [9] 王连生等, 中国环境科学, 5, 23 (1981).
- [10] Coleman, R. L. and J. E. Cearley, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12(1), 53 (1974).
- [11] 中国科学院海洋研究所放射性生态组, 环境保护生物监测与治理资料汇编, 193 页, 湖北省水生生物研究所编, 科学出版社, 1978 年.
- [12] Hibiya, T. and M. Oguri, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 27, 996—1000 (1961).
- [13] Pentreath, R. J., *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 29(3), 315—326 (1977).

萃取法测定氯化汞络合物的稳定性常数

彭 安 王子健 许坤

(中国科学院环境化学研究所)

前 言

天然水体中,尤其是海口和海洋水体中,氯化钠是主要的溶解无机盐。氯离子和汞(II)离子在水溶液中形成一至四级稳定络合物。有关这些络合物的研究^[1-6]是汞水污染化学的主要研究内容之一。

Sillén 和 Martell^[7] 在 1949 年曾发表过氯化汞形成常数的测定数据。Marcus^[8] 1957 年重复测定了这些常数。Sekine^[9] 测定了苯/水体系中氯化汞络合物形成常数。但全部数据均在离子强度 0.5M 条件下获得。

本文采用苯/水体系,双硫脲直接比色法测定了不同离子强度下 HgCl_n ($n = 1-4$) 络合物逐级形成常数,并引入 TL-57 小型计算器处理萃取数据。利用所得结果计算了 $\text{pH} = 7$ 和 $\text{pH} = 8$ 条件下不同络合物的优势分布。

实 验 方 法

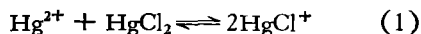
用分析纯 HgCl_2 、 HgO 配制标准汞溶液,保持介质浓度为 $1.3 \pm 0.1N$ 高氯酸。所配溶液在石英容量瓶中保存。用基准氯化钠试剂在 450°C 下烘干后配制氯化钠溶液。高氯酸钠在使用前用重结晶提纯。双硫脲用

Volhard 法标定纯度。有机相所使用的优级苯在使用前用 $0.5M$ NaClO_4 水溶液平衡。

通过按比例混合的方法制备一系列具有不同 pH 、 C_{Cl^-} 、 $C_{\text{Hg}^{2+}}$ 、以及离子强度的水相起始溶液。将 10 毫升该溶液及等体积的苯有机相一起加入一个石英试管,恒温 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下振荡 24 小时,平衡后将有机相转入 10 毫升石英离心管,在 2000r.p.m 下离心,取出 3 毫升上清液加入双硫脲的苯溶液,对照双硫脲空白溶液,测定有机相汞含量,水相汞含量由差减法求出,从而可以计算分配比(D)。分光测定中的标准曲线通过直接把分析纯 HgCl_2 溶于优级纯苯所配制的标准系列做出,使用 ^{203}Hg 验证了二组数据,证实该方法的可靠性。放射性实验的条件和上述相同。

络合物稳定常数的计算方法

当起始水相氯化钠浓度很低时,可以认为溶液中无 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 络合物形成,反应



的平衡常数可表示为

$$K = \frac{[\bar{n}(1+D)\lambda - 2D(1+\lambda)]^2}{D \cdot [(1-\bar{n})(1+D)\lambda + D(1+\lambda)]} \quad (2)$$