

银离子对鱼类及其他水生动物的毒性*

陈源高 戴全裕

(中国科学院南京地理与湖泊研究所)

陈灿惠 台建明

皮 宇

(浙江水产学院, 舟山)

(无锡电影胶片厂)

提 要 以白鲢(鱼种)、罗非鱼(鱼种)、鲤(鱼种)、鲫(成鱼)、中华绒螯蟹(幼体)、克氏螯虾(成体)、蝌蚪等水生动物为材料, 做银的毒性试验, 同时分析含银水体中, 鱼体内的银富集状况。试验结果表明: (1) 银离子对这几种水生动物幼体的半致死浓度 (LC_{50}) 仅在 2—40ppb 之间; 但对成鱼的 LC_{50} 要比幼体大得多。(2) 在含银水体中, 底层鱼类(如鲫)的银富集量最大的部位在内脏; 上层鱼类(如鲢)富集量最大的部位是鳃。鱼类中肌肉的富集量最小, 其次是骨。

关键词 水生动物, 银, 毒性, 富集

重金属银是电影胶片厂等排放废水中的主要污染物之一。虽然这些工厂对含银废水采取了一系列处理措施, 但目前大多数工厂的排放水体中, 银的浓度还很难达到 1ppm 以下。以此含银量的废水排入自然水体, 会对水生生物产生严重危害。关于银的毒性, 国外已有不少资料报道, 如 3.2ppb 的银对大型蚤有致死作用^[3], 5.1ppb 的银对水蚤有致死作用, 10ppb 的银对细菌有致死作用, 150ppb 的银对环节蠕虫有致死作用, 4—10ppb 的银对许多淡水鱼类有致毒和致死作用^[4]。但国内只报导过银对草金鱼和鲤的急性毒性试验, 结果 96 小时的 LC_{50} 分别为 44ppb、80ppb^[1]。为进一步了解银对水生生物的毒性, 并为我国对银的环境质量标准的制定提供科学依据, 我们于 1988—1989 年先后做了银对 4 种经济鱼类和 3 种其它水生动物的急性毒性试验, 以及鲫的亚急性毒性试验。并对无锡电影胶片厂氧化塘中鱼的银富集状况进行了分析。现将试验及调查结果报道如下。

材 料 与 方 法

(一) 生物试验材料及条件

试验容器为圆柱形玻璃缸($D=30\text{cm}$, $H=30\text{cm}$)。由于试验液浓度较低, 为防止外来污染, 试验用的全部器皿都经过去污粉、稀硝酸及去离子水的严格清洗。

试验毒物为硝酸银(基准试剂), 试验前先配成高浓度银标准液, 试验时再稀释成各试验浓度, 标准液及试验液均用去离子水配制。各浓度试验液用量为 10L, 试验前经过充分曝气。

* 本文属 1986 年国家自然科学基金项目。工作中还得到张昕、徐根荣、谷孝鸿等同志的帮助, 谨此一并致谢。
收稿年月: 1990 年 4 月; 同年 10 月修改。

试验动物购回后,先在室内饲养一星期,每天喂食两次,在试验前一天停止喂食,试验时选择体质健康、活动性强、个体大小均匀的标本投入各试验液。试验动物种类及其它一些试验条件见表1。

表1 急性毒性试验的水生动物材料及其试验条件
Table 1 Several Aquatic animal samples and conditions
for the acute toxic test

条 件 名 称	平均体长 (cm)	平均体重 (g)	气 温 ($^{\circ}$ C)	水 温 ($^{\circ}$ C)	pH	试验生物数 (尾)
白鲢(鱼种)	2.0	0.13	26—30	25—28	6.6—6.8	10
罗非鱼(鱼种)	2.5	0.27	25—28.5	23—25.6	7.0—7.4	10
鲤(鱼种)	2.2	0.14	19—23	18.5—19	7.3—7.5	10
鲫(成鱼)	12.6	110	11—12	9—10	7.0—7.2	5
中华绒螯蟹(幼体)	1.7	2.8	14—19	12—15	6.7—7.4	10
克氏螯虾(成体)		8.3	24—25	23—24	6.8—7.1	10
蝌 蚪	1.8	2.0	20—22	17—19	7.4—7.5	10

(二) 急性毒性试验

1. 试验浓度的选择 根据预试验选择的浓度范围,以等对数间距的数值作为试验浓度,如1.0、1.8、3.2、5.6、10.0ppb. Ag等。但对蝌蚪的浓度系列则取2、4、6、8、10ppb. Ag;对克氏螯虾的浓度系列则取10、50、100、500ppb. Ag。各试验浓度分别设一平行试验组,对结果取其平均值。

2. 试验结果处理 在试验过程中,随时观察试验动物的活动情况及死亡症状,并作详细记录。根据动物死亡百分率在半对数坐标纸上用直线内插法求出 LC_{50} 。

(三) 亚急性毒性试验

试验动物用鲫,平均体长15.5cm,平均体重110g。鲫购回后先饲养5天,再做试验。试验液浓度为50ppb. Ag,用量为10L,各试验缸放鱼2尾,设二个平行试验组及一空白对照组。试验期间投喂人工颗粒饵料,每天换试验液一次,试验10天后取出鱼样,分析各部位银富集量。

(四) 鱼体中银富集量的测定

分别取经亚急性试验的鲫样品及无锡电影胶片厂氧化塘中鱼样品的鳃、内脏、骨和肌肉,放入恒温箱内以温度 60° C烘24小时后,取出粉碎。然后称取粉碎样品2g左右放入清洁三角瓶内,加20ml浓 HNO_3 ,置通风橱内进行冷消化,第二天将三角瓶移至电热板上加热高温消化,消化至湿盐状。取下三角瓶后稍冷却,加入去离子水约20—30ml溶解析出的盐类,并调节pH至7—8,定容至100ml,采用TMK-SLS光度法测定含银量^[6]。

结 果

(一) 不同水生动物的急性毒性试验

1. 中毒症状 在试验过程中发现,试验动物在放入试验液后都有不安表现,呼吸频

率加快,并在鱼鳃表面产生有白色粘液。更有甚者,在鲫的急性试验的1小时后发现,在0.5ppm以上银浓度的试验液中,鱼的嘴里、鳃瓣及鳞片之间都有出血现象。在试验鱼死亡之前身体失去平衡,但仍不时地从试验容器底部直冲到水面,然后又慢慢下沉到底部,直到死亡。在试验过程中还发现试验鱼的体色逐渐加深,特别是罗非鱼的体表斑纹在试验前后有明显变化。这说明银已进入鱼体,引起生理生化反应,并在上皮组织中产生黑色沉着物。

2. 试验动物的 LC_{50} 。试验结果表明:①银离子对这几种鱼类及其它水生动物幼体的 LC_{50} 仅在2—40ppb之间。②试验动物对银的敏感性由大到小,依次排列为蝌蚪、中华绒螯蟹(幼体)、白鲢(鱼种)、鲤(鱼种)、罗非鱼(鱼种)、克氏螯虾(成体)和鲫(成体)。③成体与幼体对银的抗性差别较大,成体的 LC_{50} 在ppm级,而幼体的 LC_{50} 在ppb级(表2、表3)。

表2 银离子对几种水生动物的半致死浓度(ppb)
Table 2 LC_{50} of Ag^+ to some aquatic animals(ppb)

时 间 (小时) 名 称	24	48	96
白鲢(鱼种)		9.0	8.9
鲤(鱼种)	32.4	18.0	11.2
罗非鱼(鱼种)	35.0	29.4	
中华绒螯蟹(幼体)	6.8	6.3	2.1
蝌 蚪	5.7	3.7	
鲫(成体)			1800

表3 银离子对克氏螯虾的毒性试验
Table 3 The toxic test of Ag^+ to *Cambarus clarkii*

存 活 数 (尾) 时 间 (小时)	浓度(ppm)	0.00	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00
1.5		10	10	10	10	10	7
3.0		10	9	9	8	6	3
3.5		10	8	8	8	6	1
4.0		10	8	6	6	5	0
死亡总数(尾)		0	2	4	4	5	10
死亡百分率(%)		0	20	40	40	50	100

(二) 不同试验溶剂对银的毒性影响

试验鱼样是用对银较敏感的白鲢鱼种,试验银溶液分别用去离子水、自来水及无锡电

影胶片厂生化处理二级出水配制。试验前测得自来水的硬度为 1.21 德国度,二级出水硬度为 2.44 德国度,它们都属于软水,对银的毒性影响不大。

试验结果表明,自来水配制的溶液中银毒性最小,96 小时的 LC_{50} 为 12.6ppb; 由另外两种溶剂配制的溶液中的银毒性则相近,96 小时的 LC_{50} 约为 4.0ppb。导致这一结果,是因为试验前自来水虽经充分曝气除氯,但还是有微量余氯存在,以自来水配制的试验溶液中 Ag^+ 转变成 $AgCl$,致使溶液中银的毒性下降。然而,生化处理二级出水中也有微量可溶性氯化物存在,但试验结果以二级出水配制的试验液中银的毒性与以去离子水配制液中银的毒性却相近,这可能是由于二级出水中含有的微量汞、镉、铬及有机污染物的毒害作用,与微量氯降低银离子的毒性作用相互抵消的结果。

(三) 鲫的亚急性毒性试验

鲫成体在 50ppb 的银试验液中除了体色有所加深外,基本上能生存,试验 10 天后取鱼样分析富集银量(表 4)。分析结果,在试验组鱼体各部位的含银量,分别为鳃最多、内脏次之,骨与肌肉略等为最低,但与空白对照组相比较有明显富集现象。

表 4 试验鲫体内各部位的银富集量(ppm)

Table 4 The silver content in defference locations of tested *H. leucisulus* (ppm)

部 位		内 脏	鳃	骨	肌 肉
试 验 组	富 集 量	2.280	2.400	0.524	0.705
	富集系数	45.6	48.0	10.5	14.1
对 照 组		0.233	0.188	0.153	0.077

(四) 电影胶片厂氧化塘中鲫、鲮条的富集状况

该厂氧化塘中银浓度变动范围在 0.001—0.034ppm 之间,平均为 10ppb 左右,底泥含银量较高,可达 3000ppm 以上,平均为 710ppm。在此含银水体中仍有鲫和鲮条存在,但其生长状况极差,不仅个体短小,而且在鱼鳃上轻者暗红,重者发黑。这两种鱼对银的富集状况见表 5。

表 5 氧化塘中鲫和鲮条的富集量(ppm)

Table 5 Accumulations of *H. leucisulus* and *C. auratus* in the oxidizing pond (ppm)

		内 脏	鳃	骨	肌 肉
鲮 条	富 集 量	11.110	15.950	2.650	1.090
	富集系数	1111	1595	265	109
鲫	富 集 量	144.070	33.450	16.550	8.640
	富集系数	14407	3345	1655	864

表 5 表明,在含银水体中,鳃体内富集量最大是内脏,鳃次之,骨再次之,肌肉最低;鳃条体内富集量最大是鳃,内脏次之,骨再次之,肌肉最低。

讨 论

1. 银的毒害作用 关于银的毒害作用国内外已经有不少研究报道。日本山根立弘认为重金属银可以与生物体内的金属硫蛋白—HS 基结合,形成银硫蛋白,从而降低银的毒性,但是当银进入生物体内的剂量过多时,就产生银的毒害作用^[2]。中山大学黄溢明(1988)报道银对鲑鱼咳嗽反应有影响,咳嗽反应频率明显地随溶液浓度的增加而急剧增加^[4]。日本堀口博研究表明银为致癌元素^[6]。Just 和 Szniolis(1936)报道,向大白鼠的饮用水投加银,当银浓度为 400、700 和 1000ppb 时,在老鼠的肾脏及脾脏观测到病理变化^[9]。

根据我们 1988 和 1989 年的多次调查,发现无锡电影胶片厂氧化塘水体中不仅鱼类有毒害现象,而且水生高等植物芦苇、喜旱莲子草等,长势也较差,始终形不成优势,在其底层也未发现有耐污性种类如摇蚊幼虫、水蚯蚓等的存在。在急性毒性试验中鱼致毒症状观察结果表明,银对鱼的急性中毒主要是由于其呼吸作用受阻所致;因为在试验时,鱼通过不断滤水,鱼鳃不断接触银试液,致使鳃表面产生粘液,并沉淀或凝固,堵塞在鳃丝之间,妨碍气体交换,从而窒息致死(如在试验中鱼的呼吸频率明显加快,表现剧烈不安)。同时,由于鱼体失去平衡,其神经系统也受到影响。但有关银的中毒机理还有待进一步探讨。

2. 银的富集状况 银通过鳃、消化道及表皮等途径进入生物体内,一部分被排泄,另一部分则被贮藏,引起银的体内积累。试验鲫样及氧化塘鱼样分析结果表明:①在短期的亚急性毒性试验中鲫的骨、肌肉银的富集量相近;而在氧化塘中由于较长时间的富集,鱼的骨比肌肉银的富集量高近一倍,说明骨的富集潜力比肌肉大,在鱼体中肌肉的富集能力最小,以至最终富集结果肌肉含银量最少(见表 5)。②氧化塘上层鱼类(鳃条)富集量最大的部位是鳃,与试验鲫样同,而氧化塘底层鱼类(鲫)富集量最大的部位是内脏,内脏富集量比鳃高近 4.3 倍,说明鱼类富集银的途径中消化道与鳃一样重要,但对不同种类及不同环境中它们所起的作用有主次之分。③氧化塘底层鱼类(鲫)的富集量大于上层鱼类(鳃条)的富集量,说明含银量较高的底泥对底层鱼富集量的影响相对较大。

3. 银的环境标准 一般重金属对水生生物毒性依次为 $Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr > Ni > Co$ ^[1],其中 Ag 的毒性仅次于 Hg,而比 Cu、Cd 的毒性大。根据国家水产总局长江水产研究所 1978 年制定的《鱼类毒性试验暂行规定》,对白鲢鱼种 96 小时的 LC_{50} 小于 0.1ppm 的毒物属于剧毒物质。由表 2 可知银属于剧毒物质。因此,制定银的环境质量标准,尤其是渔业水域的水质标准,就有它的必要性和紧迫性。

天然水含银量很低,其范围为 0.01—3.5ppb,中值为 0.3ppb;海水含银量范围为 0.03—2.7ppb,平均为 0.04ppb^[7]。但受银污染的水体中含银量相对较高,而且水体中银的化学形态很多,不同形态的含银化合物毒性不同,如用含银量均为 30ppb 的几种含银化合物做鲤(鱼种)的毒性试验,结果 96 小时后硝酸银试验液中鱼死亡率 100%,硫代

硫酸银试验液中鱼死亡率70%，硫化银试验液中鱼死亡率50%。Terhaar等人研究结果表明，当硝酸银浓度为100和1000ppb时，20尾黑头软口鲮鱼分别有16尾和12尾被毒死；当碳酸银浓度为100ppb时，20尾鱼全部被毒死^[8]。因此，制定银的环境质量标准必需考虑水体中不同形态含银化合物毒性的综合效应，但这是个十分艰难的工作。依据我国Hg、Cd、Cu的环境质量标准和上述的急性毒性试验结果（特别是对银敏感性较大的白鲢鱼种及中华绒螯蟹幼体的试验结果），建议银的渔业水域水质标准应不超过2ppb，银的地面水标准和饮用水标准不超过0.050ppm（表6）。

表6 Hg、Cu、Cd和Ag的环境质量标准(ppm)

Table 6 The standard (ppm) of environment quality of Hg, Cu, Cd, and Ag

项 目	渔业水域标准	地面水标准	生活饮用水标准
Hg	0.0005	0.001	0.001
Cu	0.01	0.05	1.0
Cd	0.005	0.1	0.01
Ag (建议标准)	0.002	0.05	0.05

参 考 文 献

- [1] 丁树荣等, 1982. 银对鲤鱼和草金鱼的急性毒性及其在鱼体内的积累和分布. 环境科学, 3(4):6-9.
- [2] 山根清弘等(林绍韩译), 1981. 环境污染物质与毒性(无机篇), 60-81. 四川人民出版社(成都).
- [3] 美国环境保护局(许宗仁译), 1981. 水质评价标准, 234-236. 中国建筑工业出版社(京).
- [4] 格鲁什科, H. M. (黄炯秋译), 1984. 工业废水中有害无机化合物, 144-147. 化学工业出版社(京).
- [5] 黄溢明, 1988. 重金属离子(Hg²⁺, Cu²⁺, Ag⁺)对鲮鱼咳嗽反应的影响. 环境科学学报, (2):216-222.
- [6] 堀口博(犹学筠译), 1982. 环境癌、职业癌、化学癌, 110. 上海科学技术出版社.
- [7] 鲍恩, H. J. M. (崔仙舟等译), 1986. 元素的环境化学, 13-14. 科学出版社(京).
- [8] 戴全裕等, 1989. TMK-SLS光度法测定含银废水、水生植物及淤泥中微量银. 环境监测管理与技术, 1(2):40-46.
- [9] Bryan, G. W. 1971. The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. *proc. roy. soc. London B* 177, 389.

THE TOXICITY OF Ag⁺ TO FISH AND OTHER AQUATIC ANIMALS

Chen Yuangao and Dai Quanyu

(Nanjing Institute of Geography and Limnology, Academia Sinica)

Chen Canhui and Tai Jianming

Pi Yu

(Zhejiang College of Fishery, Zhoushan)

(Cine-film Factory in Wuzi)

ABSTRACT 7 species of fish and aquatic animal samples (silver carp, *Tilapia*, common carp, crucian carp, woolly handed crab, *Cambarus* and Tadpole) were bought

and tested for the toxicity of Ag^+ . Meanwhile fish samples were caught from the oxidation pond of cine-film factory in Wuxi for analysing the concentration of Ag^+ . The results indicated that, (1) All of these aquatic animals were toxicated by Ag^+ at different degrees. LC_{50} of Ag^+ to their fries is within 2-40 ppb. Among them the fry of silver carp is most sensitive to Ag^+ . But sensitivity of adult fish to Ag^+ is much lower than that of fries. (2) Viscera of bottom fish, e. g. crucian carp has the highest content of silver, and its concentration is about 144.07 ppm(DM), while the accumulation times is 14407. Gill of upper layer fish, e. g. *Heniculter* has the content about 15.95 ppm(DM), and the accumulation times is 1595. Mucle in all of fish samples has lowest content of silver.

KEYWORDS aquatic animal, silver, toxicity, accumulation