

文章编号: 1000 - 5463(2003)02 - 0101 - 06

# 重金属对鲫鱼的急性毒性及安全浓度评价

杨丽华, 方展强, 郑文彪

(华南师范大学生命科学学院, 广东广州 510631)

**摘要:**采用静水法生物测试研究了铜、锌、镉和铬对丰产鲫(*Carassius auratus* of Penze ( ) × *Cyprinus acutidorsalis* ( ))幼鱼的急性毒性,结果表明:铜对鲫鱼为剧毒物质,镉为中毒物质,锌和铬为低毒物质. 4种重金属毒性大小顺序依次为 Cu > Cd > Zn > Cr. 铜、锌、镉和铬对鲫鱼的 24、48、72、96 h 的 LC<sub>50</sub>分别为 0.23、0.14、0.11、0.09 mg/L, 11.17、8.68、6.86、5.85 mg/L, 390.30、311.80、277.70、244.10 mg/L 和 39.40、32.25、27.20、22.25 mg/L,其安全质量浓度分别为 0.009、0.59、24.41 和 2.23 mg/L. 铜对鲫鱼的安全质量浓度略低于渔业水域水质标准,锌、镉和铬的安全质量浓度远远高于标准.

**关键词:**铜; 锌; 镉; 铬; 鲫鱼; 急性毒性; 安全浓度

中图分类号: X17

文献标识码: A

## SAFETY ASSESSMENT AND ACUTE TOXICITY OF HEAVY METALS TO CRUCIAN CARASSIUS AURATUS

YANGLi - hua, FANG Zhan - qiang, ZHENG Wen - biao

(College of Life Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** The acute toxicity of copper, zinc, cadmium and chromium to crucian (*Carassius auratus* of Penze ( ) × *Cyprinus acutidorsalis* ( )) was studied with the static test method. The results show that copper to crucian is a drastic toxicant, cadmium is median toxic, zinc and chromium are low toxic. The toxicity sequence of four heavy metals to crucian is Cu > Cd > Zn > Cr. The LC<sub>50</sub> of 24, 48, 72 and 96 h for copper to crucian are 0.23, 0.14, 0.11 and 0.09 mg/L respectively. Those for zinc are 11.17, 8.68, 6.86 and 5.85 mg/L respectively. For cadmium and chromium those are 390.30, 311.80, 277.70, 244.10 mg/L and 39.40, 32.25, 27.20, 22.25 mg/L respectively. The safe concentrations of these metals are 0.009, 0.59, 24.41 and 2.23 mg/L respectively. The safe concentration of copper to crucian is slightly lower than the Standard of Fishery Water Quality. The safe concentrations of zinc, cadmium and chromium to crucian are far higher than the standard.

**Key words:** Cu; Zn; Cd; Cr; *Carassius auratus*; acute toxicity; safety assessment

收稿日期: 2002 - 03 - 29

基金项目: 广东省科委科技攻关项目(2KB05402N)

作者简介: 杨丽华(1978 - ),女,湖南邵东人,华南师范大学2000级硕士研究生;方展强(1953 - ),男,广东普宁人,华南师范大学教授,硕士(通信联系人).

有关重金属铜、锌、铬、镉对鱼类的急性毒性研究国内已有许多报道<sup>[1~3]</sup>,鱼类早期发育是整个生活史中对各种污染物最为敏感的阶段,用以作为急性毒性试验具有快速、敏感、经济有效等特点,是生物测试保护天然水体的重要方法。鲫鱼是我国重要的经济鱼类,其分布面广而数量大,个体生长快,性成熟时间短,繁殖季节长,在人工控制饲养条件下可常年繁殖,选择鲫鱼进行重金属离子毒性实验,具有一定代表性。目前有关重金属对鲫鱼的综合作用尚未见报道。本文研究了铜、锌、铬、镉污染对鲫幼鱼的急性毒性,可为评价重金属对水生生物的影响、制订废水排放浓度标准和渔业水质标准、防治污染和保护渔业资源等提供参考的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验动物

丰产鲫(*Carassius auratus* of Penze( ) × *Cyprinus acutidorsalis*( ))幼鱼,平均体长为(5.91 ± 3.2) cm,体质量(2.58 ± 0.27) g,购自广州市白云区神山镇东明鱼苗场。实验鱼在水族箱中驯养7 d以上,暂养期间活动正常,无病,死亡率低于5%;实验前1 d停止投饵,选择身体健康,反应灵敏,大小基本一致的幼鱼随机分组。

### 1.2 实验毒物

CdCl<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O、CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O、ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>均为广州化学试剂厂的产品(A. R)。各先配制质量浓度为3 000 mg/L的母液,再根据需要稀释成各质量浓度。

### 1.3 实验条件

用长44.5 cm,宽55.5 cm,高34.0 cm的聚乙烯塑料水族箱装曝气3 d的自来水30 L。水质标准:pH 7.2~7.4;DO 6 mg/L;总硬度(均值)3.0 mc/L;总碱度(均值)2.5 mmol/L;水温(20 ± 3)℃。

### 1.4 实验方法

采用静水法生物测试<sup>[4]</sup>。实验期间不更换实验液。全天充气。为防止饵料影响,实验期间不喂食。为确定质量浓度的大致范围,先作预备实验,估计各金属的7个质量浓度值,在每一个质量浓度的水族箱内放入5尾鲫鱼,观察24 h,找出各金属的100%致死质量浓度和最大耐受质量浓度。再根据预备实验结果按等比级数设5个质量浓度组(各设3个平行组)及一个对照组,每一质量浓度放鱼10尾,在曝露的过程中观察它们的行为、中毒症状、死亡等效应。中毒后,多次刺激无反应判断为死亡个体,从水中随时捞出。记录各组幼鱼24、48、72、96 h死亡数,计算平均死亡率,再转换成概率单位,计算出试验液质量浓度对数,求出概率单位与试验液质量浓度对数的回归方程。求出各重金属的半数致死质量浓度(LC<sub>50</sub>)及各自的95%置信区间<sup>[5]</sup>,采用常规方法96 h LC<sub>50</sub> × 0.1计算安全质量浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 鲫鱼的中毒症状

鲫鱼在4种不同质量浓度的重金属溶液中呈现明显的中毒症状:在接触含重金属试液约10 h后,高质量浓度组首先出现异常反应,其游泳的平衡能力明显受到影响,有时在水中侧翻,

打转,有时又游动急速,上下直窜,持续几小时后,游动变得缓慢,反应迟钝,逐渐丧失运动能力,躺卧缸底,体色变白,直至死亡;低质量浓度组实验鱼,出现中毒症状的时间较迟,一旦中毒,亦表现同样症状,这与其他学者观察到的重金属对鱼类的急性中毒症状相似<sup>[1~3]</sup>. 在锌各质量浓度组中,实验鱼的鳃及体表分泌有大量粘液,体表粘附有许多棉絮状的白色小颗粒,口吐大气泡,类似锌对金鱼的急性中毒症状<sup>[1]</sup>. 实验结束后,将存活下来的实验鱼放入水槽中继续养殖,和未受重金属中毒的正常的鲫鱼一样管理. 7 d 后发现此批鲫鱼死亡 30%左右,而正常的鲫鱼几乎无死亡. 由此可见,实验后存活下来的鲫鱼有些个体已受到了致命的创伤,这与皱纹盘幼鲍受铅、汞、镉的急性中毒情况一致<sup>[6]</sup>. 生物细胞内存在着金属硫蛋白(MT),金属硫蛋白能结合大量的金属离子,它能对某些金属毒性解毒起作用. 但金属硫蛋白的解毒作用是有限的,当重金属在体内积累到一定程度之后,多余的重金属就会转移到鱼的肝肾等器官中,与其体内的其它生物分子,包括酶和核酸等生物大分子相互作用,引起中毒现象,造成致命的创伤<sup>[7]</sup>.

### 2.2 重金属对鲫鱼的毒性影响

结果见表 1.

表 1 鲫鱼在不同质量浓度的铜、锌、铬、镉等 4 种重金属溶液中的急性致死率 %

金属种类	(金属)/ (mg L <sup>-1</sup> )	24 h 死亡率				48 h 死亡率				72 h 死亡率				96 h 死亡率			
		平均				平均				平均				平均			
Cu	0.05	-	-	-	-	1	-	-	3	1	1	1	1	1	2	2	17
	0.08	-	-	-	-	2	1	3	20	3	2	4	30	4	4	5	43
	0.13	1	1	-	7	3	4	4	37	6	6	7	63	8	7	9	80
	0.22	3	4	3	33	7	7	8	73	9	8	10	90	10	9	10	97
	0.35	9	9	9	90	10	10	9	97	10	10	10	100				
Cd	5.00	-	-	-	-	1	-	-	3	2	1	2	17	3	2	4	30
	6.58	-	1	1	7	2	3	2	23	4	5	3	40	6	7	6	63
	8.65	2	2	1	17	4	5	4	43	7	8	7	73	9	10	9	93
	11.38	4	4	5	43	8	8	9	83	9	10	10	97	10	10	10	100
	15.00	9	8	9	87	10	10	10	100								
Cr	200.00	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	3	2	1	1	13
	245.00	-	1	-	3	1	1	2	13	3	2	4	30	6	5	6	57
	300.00	1	2	1	13	4	4	4	40	7	8	7	73	9	8	9	87
	367.00	3	3	2	27	8	7	8	77	9	9	9	90	10	9	10	97
	450.00	8	7	9	80	9	9	10	97	10	10	10	100				
Zn	20.00	-	-	-	-	-	1	-	3	1	2	1	13	3	3	4	33
	25.20	-	1	1	7	2	3	2	23	4	5	4	43	7	8	6	70
	31.70	1	2	2	17	4	5	3	40	8	7	9	70	9	8	10	90
	39.90	3	4	5	40	7	8	7	73	9	8	10	90	10	10	10	100
	50.00	9	8	9	87	10	9	10	97	10	10	10	100				
对照	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

再以文献[5]所示的方法进行实验结果的统计处理,计算出线性回归方程,分别求出各重金属 24、48、72 和 96 h 的 LC<sub>50</sub>值,计算出 95%置信区间.再用经验公式:96 h LC<sub>50</sub> × 0.1 计算出安全质量浓度,其结果见表 2.有毒物质对鱼类的毒性作用可根据鱼类急性中毒试验的 96 h LC<sub>50</sub>分为 4 级(见表 3)<sup>[8]</sup>,我国渔业水质标准<sup>[9]</sup>对铜、镉、铬、锌的最高容许质量浓度见表 4.

表 2 铜、镉、锌、铬对鲫鱼毒性试验数据的线性回归分析

金属	t(试验)/h	回归方程	相关系数 (R <sup>2</sup> )	LC <sub>50</sub> /(mg L <sup>-1</sup> )	95%置信区间	安全质量浓度 /(mg L <sup>-1</sup> )
Cu	24	y = 6.6914x + 9.231	0.9851	0.233	0.211 - 0.258	0.009
	48	y = 4.2476x + 8.6208	0.9823	0.140	0.132 - 0.150	
	72	y = 4.0427x + 8.9325	0.9975	0.106	0.092 - 0.123	
	96	y = 4.5071x + 9.8347	0.9954	0.085	0.074 - 0.096	
Cd	24	y = 7.2116x - 2.5582	0.9602	11.17	10.30 - 12.11	0.59
	48	y = 7.605x - 2.1359	0.9841	8.68	8.04 - 9.37	
	72	y = 7.8571x - 1.5721	0.9811	6.86	6.37 - 7.39	
	96	y = 8.4034x - 1.4439	0.9926	5.85	5.40 - 6.33	
Cr	24	y = 9.8636x - 20.561	0.9520	390.3	368.72 - 414.10	24.41
	48	y = 11.386x - 23.395	0.9966	311.8	295.94 - 327.79	
	72	y = 12.057x - 24.462	0.9788	277.7	264.61 - 291.47	
	96	y = 11.341x - 22.077	0.9843	244.1	231.85 - 256.92	
Zn	24	y = 8.53x - 8.609	0.9495	39.40	36.79 - 42.18	2.23
	48	y = 8.87x - 8.381	0.9807	32.25	30.42 - 33.43	
	72	y = 7.93x - 6.376	0.9956	27.20	25.28 - 29.28	
	96	y = 8.6x - 6.5867	0.9955	22.25	20.57 - 24.06	

表 3 有毒物质对鱼类的毒性标准

等级	剧毒	高毒	中毒	低毒
*(有毒物质)/(mg L <sup>-1</sup> )	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10.0

\*此质量浓度为 96 h 的 LC<sub>50</sub>值.

表 4 我国渔业水域水质标准(试行 TJ35 - 79)

重金属	铜	镉	铬	锌
/(mg L <sup>-1</sup> )	0.01	0.005	1.0	0.1

铜 由表 2、3 可判断铜对于鲫鱼是剧毒物质.对照本试验的结果来看,铜的安全质量浓度为 0.009 mg/L,略低于标准,此状况应引起有关部门注意.

铜对鱼类的急性毒性,已有一些报道<sup>[10~13]</sup>.其结果显示不同试验条件对生物重金属的中毒水平影响较大.如水的硬度高低对铜离子的毒性有明显影响,水中钙离子含量对铜离子毒性有拮抗作用,水中钙含量高使鱼体钙含量也高,鱼体钙含量高使鳃细胞渗透性减少,从而减少重金属吸收进入体内<sup>[2,3]</sup>.尽管如此,从试验结果及与渔业水质标准的比较上,仍可看出鲫鱼对铜的耐受性较低.铜是生命活动所必需的微量元素,构成酶的活性基团,或是酶的组成成分,但当其浓度超过生物的生态阈值时,会引起生物中毒,铜是水环境优先污染物,Cu<sup>2+</sup>可使肝溶酶体膜磷脂发生氧化反应,导致溶酶体膜的破裂,水解酶大量释放,从而引起肝组织坏死<sup>[13]</sup>.此外,硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)通常用来毒杀鱼体上寄生的原生动动物等,常用质量浓度为 0.7~0.8 mg/L(单独使用或与硫酸亚铁混合作用).本试验 Cu<sup>2+</sup>对鲫鱼的 96 h LC<sub>50</sub>为 0.085 mg/L,折算成硫酸铜则为 0.334 mg/L,使用的常用质量浓度将远高于 Cu<sup>2+</sup>对鲫鱼的 96 h LC<sub>50</sub>

的浓度,可能会造成对鲫鱼的危害,因此对鲫鱼来说应尽量避免使用硫酸铜。

**镉** 由表 2、3 可判断镉对于鲫鱼是中毒物质。由表 4 可知,本试验测得镉的安全质量浓度为 0.59 mg/L,远远高于标准。可见,鲫鱼对镉的耐受性较高。对于鱼类来说,镉是一种致毒快,损害重的毒物<sup>[3]</sup>。镉对生物有害影响首先是使一定的活性传递机制受阻,肾受损,酶受危害以及内分泌系统受影响,使生物机能失调<sup>[14]</sup>。因此,对于镉污染的防治,无论从环境质量,或从淡水养殖,防患于未然是十分重要的。

**铬** 由表 2、3 可判断铬对于鲫鱼是低毒的。由表 4 可知,本试验测得铬的安全质量浓度为 24.41 mg/L,远远高于标准。可见,鲫鱼对铬的耐受性较高。一些研究表明微量的  $\text{Cr}^{6+}$  金属离子对生物无毒害作用,并能促进其生长发育<sup>[10]</sup>,但铬过量可影响体内氧化、还原、水解过程,并可使蛋白质变性、使核酸、核蛋白沉淀,干扰酶系统而引起生物中毒<sup>[15]</sup>。

**锌** 由表 2、3 可判断锌对于鲫鱼是低毒物质,这与  $\text{Zn}^{2+}$  对金鱼也是低毒的观点是一致的<sup>[11]</sup>。由表 4 可知,本试验测得锌的安全质量浓度为 2.23 mg/L,远远高于标准。可见,鲫鱼对锌的耐受性较高。锌是动物和人体的必需微量元素。在生物体中,锌既是许多酶的组成部分,又可以影响某些非酶的有机分子配位基的结构构型<sup>[2]</sup>。

### 2.3 几种重金属毒性比较

本实验发现在 4 种重金属中,铜对鲫鱼的致死毒性最大,毒性大小依次为:  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr}$ ,对其他鱼类也有同样的结论<sup>[1,10,12,16]</sup>。但对大马哈鱼幼鱼来说,镉的毒性最大<sup>[17]</sup>。对真鲷幼鱼和黑鲷幼鱼的毒性顺序则为:  $\text{Zn} > \text{Cd}$ <sup>[12]</sup>。另外,也有报道在鱼类的不同生长阶段,重金属的毒性大小顺序有异,如对鱼卵孵化的毒性顺序为  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cr}$ ;而对幼鱼成活的毒性顺序为:  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr}$ <sup>[18]</sup>;而对牙鲈胚胎毒性大小顺序依次为:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cr}$ ,对牙鲈幼鱼毒性大小为  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr}$ <sup>[19]</sup>。

但本试验仅以重金属的总投入量为依据,仅考虑单一重金属的毒性,事实上,各种重金属离子共存时可能存在某种协同或拮抗作用<sup>[20~22]</sup>,另外,金属预处理也能缓解重金属毒性<sup>[23~25]</sup>,此外,盐度、温度、溶氧等理化因子的改变对重金属的毒性也可能产生影响,如 pH 值也能影响  $\text{LC}_{50}$  值<sup>[26]</sup>。因此在实际应用时,应考虑水中混合毒物毒性的变化和相互影响。有关这些问题尚待进一步探讨。

在一般情况下,水域中重金属的浓度都比较低,鲫鱼的生长不会受到影响。但在靠近工厂易受重金属污染的水域,有必要对水质进行监测。一方面可避免对鲫鱼等其他养殖业造成危害;另一方面,由于鲫鱼对重金属有较强的耐受性,水域若受轻微污染,鲫鱼的生长可能不受影响,但重金属会富集在其体内,食用后会对人体造成危害。

## 3 小结

本实验发现在 4 种重金属中,铜对鲫鱼的致死毒性最大,毒性大小依次为:  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr}$ 。铜对于鲫鱼是剧毒物质,其安全质量浓度为 0.009 mg/L,略低于渔业水质标准(0.01 mg/L)。而镉、铬和锌对于鲫鱼是中毒或低毒物质,其安全质量浓度分别为 0.59 mg/L、24.41 mg/L 和 2.23 mg/L,都远高于渔业水质标准。由此可见,鲫鱼对铜的耐受性较低,而对镉、铬和锌的耐受性较高。

## 参考文献:

- [1] 瞿建国. 锌对金鱼的急性毒性及在体内的积累和分布[J]. 上海环境科学, 1996, 15(6): 42 - 43.
- [2] 黄玉瑶, 陈锦萍. 铜离子对鳃鲮幼鱼的急性毒性[J]. 中国环境科学, 1992, 12(4): 255 - 260.
- [3] 陈锡涛. 镉对花鲢 *Aristichthys nobilis* 幼鱼、鱼苗和鱼种的急性毒性及其安全浓度的评价[J]. 环境科学与技术, 1991, (4): 5 - 8.
- [4] 吴邦灿, 费龙. 现代环境监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 252 - 254.
- [5] 熊治延. 环境生物学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2000: 134 - 137.
- [6] 隋国斌, 杨凤, 孙丕海, 等. 铅、镉、汞对皱纹盘鲍幼鲍的急性毒性试验[J]. 大连水产学院学报, 1999, 14(1): 22 - 26.
- [7] 蓝伟光, 杨孙楷. 海水污染物对对虾毒性研究的进展[J]. 福建水产, 1990, (1): 41 - 45.
- [8] 张志杰, 张维平. 环境污染生物监测与评价[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 69.
- [9] 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, 1992: 171 - 172.
- [10] 吴贤汉, 江新霖, 张宝录, 等. 几种重金属对青岛文昌鱼的毒性及生长的影响[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(6): 604 - 608.
- [11] 李国基, 刘明星, 张首临, 等. 金属离子对牙鲆幼鱼的毒性影响[J]. 海洋学报, 1996, 18(6): 34 - 39.
- [12] 杨玻莉, 郑微云, 陈明达, 等. 重金属对真鲷幼鱼和黑鲷幼鱼的毒性效应[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1994, 33(增刊): 28 - 31.
- [13] 戴家银, 郑微云, 王淑红. 重金属和有机磷农药对真鲷和平鲷幼体的联合毒性研究[J]. 环境科学, 1997, 9: 44 - 94.
- [14] 王俊, 张义生. 化学污染物与生态效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 156 - 225.
- [15] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 210 - 323.
- [16] 吴鼎勋, 洪万树. 四种重金属对鲑状黄姑鱼胚胎和幼鱼的毒性[J]. 台湾海峡, 1999, 18(2): 186 - 190.
- [17] HAMILTON S J, BUHL K J. Safety assessment of selected inorganic elements to fry of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 1990, 20(3): 307 - 24.
- [18] 崔可铎, 刘玉海, 侯兰英. 汞等六种重金属对鱼卵孵化和幼鱼成活的影响[J]. 海洋与湖沼, 1987, 18(2): 138 - 144.
- [19] 吴玉霖, 赵鸿儒, 侯兰英. 重金属对牙鲆胚胎和幼鱼的影响[J]. 海洋与湖沼, 1990, 31(4): 386 - 392.
- [20] TORTL, TORRES P, FLOS R. The toxicity to *Carias lazera* of copper and zinc applied jointly[J]. Comp Biochem Physiol C, 1987, 87(2): 309 - 314.
- [21] 修瑞琴, 许永香, 高世荣, 等. 砷与镉、锌离子对斑马鱼的联合毒性实验[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 349 - 352.
- [22] 修瑞琴, 许永香. 铜和锌离子对斑马鱼的联合毒性[J]. 卫生研究, 1996, 25(2): 101 - 102.
- [23] GILL T S, EPPL E A. Impact of cadmium on the mummichog *Fundulus heteroclitus* and the role of calcium in suppressing heavy metal toxicity[J]. Comp Biochem Physiol C, 1992, 101(3): 519 - 523.
- [24] DUTTA T K, KAVIRA J A. Acute toxicity of cadmium to fish *Labeo rohita* and copepod *Diaptomus forbesi* pre-exposed to CaO and  $KMnO_4$  [J]. Chemosphere, 2001, 42(8): 955 - 958.
- [25] WOODALL C, MACLEAN N, CROSSLEY F. Responses of trout fry (*Salmo gairdneri*) and *Xenopus laevis* tadpoles to cadmium and zinc[J]. Comp Biochem Physiol C, 1988, 89(1): 93 - 99.
- [26] HUTCHINSON N J, SPRAGUR J B. Lethality of trace metal mixtures to American flagfish in neutralized acid water [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1989, 18(1 - 2): 249 - 254.

【责任编辑 黄玉萍】