

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150902002

熊小琴, 罗思, 吴本丽, 等. 不同硬度条件下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的急性毒性[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(3): 316-322

Xiong X Q, Luo S, Wu B L, et al. Acute toxicity of cadmium and copper to *Gobiocypris rarus* under different water hardness [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(3): 316-322 (in Chinese)

# 不同硬度条件下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的急性毒性

熊小琴<sup>1,2</sup>, 罗思<sup>1,2</sup>, 吴本丽<sup>1,2,3</sup>, 王剑伟<sup>1,\*</sup>

- 1. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072
- 2. 中国科学院大学, 北京 100049
- 3. 安徽省农业科学院水产研究所, 合肥 230031

收稿日期: 2015-09-02      录用日期: 2015-11-23

**摘要:** 为研究水体硬度对稀有鮡鲫 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 毒性效应的影响, 开展了 96 h 急性毒性试验。试验结果发现, 当水体硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计, 下同)为 50 mg·L<sup>-1</sup>、250 mg·L<sup>-1</sup>、450 mg·L<sup>-1</sup> 时, Cd<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的 96 h 半数致死浓度(96 h-LC<sub>50</sub>)分别为 4.30 mg·L<sup>-1</sup>、12.06 mg·L<sup>-1</sup>、19.99 mg·L<sup>-1</sup>, 对应的安全浓度(SC)依次为 0.430 mg·L<sup>-1</sup>、1.206 mg·L<sup>-1</sup>、1.999 mg·L<sup>-1</sup>; Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的 96 h-LC<sub>50</sub> 分别为 0.046 mg·L<sup>-1</sup>、0.148 mg·L<sup>-1</sup>、0.228 mg·L<sup>-1</sup>, 对应的 SC 依次为 0.0046 mg·L<sup>-1</sup>、0.0148 mg·L<sup>-1</sup>、0.0228 mg·L<sup>-1</sup>。计算得到 Cd<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫急性毒性与水体硬度的拟合方程为  $\ln 96\text{ h-LC}_{50} = 0.687 \ln H - 1.243$  ( $r=0.998$ ); Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫急性毒性与水体硬度的拟合方程为  $\ln 96\text{ h-LC}_{50} = 0.727 \ln H - 5.923$  ( $r=0.999$ ), Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的硬度斜率分别为 0.687 和 0.727。这些结果表明, 水体硬度可有效降低 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮡鲫的急性毒性, 且稀有鮡鲫的硬度斜率与其他物种差异较大。在评估不同硬度水体下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的生物毒性及其生态风险时, 应根据测试物种特异的硬度斜率而定。

**关键词:** 水体硬度; Cd<sup>2+</sup>; Cu<sup>2+</sup>; 稀有鮡鲫; 急性毒性

文章编号: 1673-5897(2016)3-316-07      中图分类号: X171.5      文献标识码: A

## Acute Toxicity of Cadmium and Copper to *Gobiocypris rarus* under Different Water Hardness

Xiong Xiaoqin<sup>1,2</sup>, Luo Si<sup>1,2</sup>, Wu Benli<sup>1,2,3</sup>, Wang Jianwei<sup>1,\*</sup>

- 1. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Hubei 430042, China
- 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
- 3. Fisheries Research Institute, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Anhui 230031, China

Received 2 September 2015      accepted 23 November 2015

**Abstract:** In the present study, the effects of water hardness (as CaCO<sub>3</sub>) on the acute toxicity to Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*) were investigated. For cadmium (Cd), the 96-h median lethal concentration (96h-LC<sub>50</sub>) was 4.30, 12.06, 19.99 mg·L<sup>-1</sup>, under 50, 250 and 450 mg·L<sup>-1</sup> concentrations of CaCO<sub>3</sub>, respectively, and the corresponding safety concentration (SC) was 0.430, 1.206 and 1.999 mg·L<sup>-1</sup>. For copper (Cu), the 96 h-LC<sub>50</sub> was 0.046, 0.148, 0.228 mg·L<sup>-1</sup>, respectively, and the corresponding SC was 0.0046, 0.0148, 0.0228 mg·L<sup>-1</sup>, respective-

基金项目: 国家科技支撑计划 973 项目(2011BAI15B01-41); 科技部 863 计划资源环境领域重大项目(2012AA06A302)

作者简介: 熊小琴(1988—), 女, 博士, 研究方向为生态毒理学, E-mail: xiongxiaoqinxxq@163.com

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: wangjw@ihb.ac.cn

ly. The relationship between acute toxicity of Cd to rare minnow and water hardness is:  $\ln 96 \text{ h-LC}_{50} = 0.687 \ln H - 1.243$  ( $r = 0.998$ ), while for Cu, the relationship is:  $\ln 96 \text{ h-LC}_{50} = 0.727 \ln H - 5.923$  ( $r = 0.999$ ). The hardness slope of toxicity of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  was 0.687 and 0.727, respectively. The results showed that the water hardness effectively reduced the acute toxicity of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  to *G. rarus*, and the hardness slope of heavy metals in *G. rarus* was quite different from that in other species. The present study also imply that the toxicity and ecological risk evaluation of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  under different water hardness conditions should depend on the specific hardness slopes of different species.

**Keywords:** water hardness;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ; *Gobiocypris rarus*; acute toxicity

随着工农业的发展,排污量逐渐增加,我国水体重金属污染问题已十分突出,江河湖库底质的污染率高达 80.1%<sup>[1]</sup>。以长江水系为例,各个江段均已受到不同程度的重金属污染<sup>[2]</sup>。水体中的重金属浓度过高时可对生物产生直接毒性作用。此外,由于重金属具有亲脂性、高富集性和难降解性等特点,它们进入水体后极易在水生生物体内积累,并随着生物营养级的升高而增大,进一步增加其潜在危害<sup>[3-4]</sup>。有研究表明,在已知的人类疾病中 70%~80% 与水体重金属污染有关<sup>[5]</sup>。在我国,重金属被认为是严重威胁生态环境和人类健康的污染物之一<sup>[6]</sup>。

铜和镉是我国水体中 2 个较为常见的重金属污染物。镉( $\text{Cd}^{2+}$  为主)由于能使蛋白质变性,且无法通过水体的自净作用去除,是一种会对环境、水生生物和人体健康造成潜在危害的重金属<sup>[7]</sup>。美国毒性管理委员会(ATSRD)把镉列为第六大危害人体健康的有毒物质,联合国环境规划署(DNFP)将镉列入重点研究的环境污染物,世界卫生组织(WTO)把镉作为优先研究的食品污染物。相比之下,由于藻类控制剂硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )的广泛使用已使铜( $\text{Cu}^{2+}$  为主)成为养殖水体重要的污染物<sup>[8]</sup>。近年来,我国水体已受到不同程度的镉和铜污染<sup>[9-12]</sup>,从我国七大水系的调研结果可以看出,长江水系 Cd 污染仅次于 Hg、COD、BOD 和挥发酚;黄河水系有 16.7% 的断面总 Cd 含量超标;淮河干流总 Cd 含量超标率为 16.7%;海滦河总 Cd 含量平均超标率为 16.7%~83.9%;大辽河水系污染较轻,在对所统计的 26 个国控湖泊、水库的监测中发现了不同程度的 Cd 污染,污染程度仍次于 Hg<sup>[13]</sup>。非污染水体中铜含量在  $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,但在污染较严重的矿区附近沉积物中的铜含量可高达  $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上,如江西德兴铜矿区、湖北大冶市铜绿山矿区、浙江哩铺铜矿区附近沉积物中铜含量都远远超过了国家环境二级标准<sup>[14]</sup>。因

此,开展  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的生物毒性测试及其生态风险评估对于水质基准制定和生态环境保护具有重要的意义。

大量研究表明,水体理化因子如温度、硬度、碱度、有机碳含量、pH 等<sup>[15-18]</sup>,以及生物因子如生长期、摄食等<sup>[19-20]</sup>都可能对重金属的生物毒性测试造成影响,进而影响实验结果的可比性和有效性<sup>[21]</sup>。尽管水体硬度减缓重金属生物毒性的作用机制存在争议<sup>[18, 22, 23]</sup>,水体硬度对重金属生物毒性的减缓作用已被广为认可。王伟莉等<sup>[24]</sup>研究发现,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对金鲫鱼的急性毒性均随着水体硬度的增加而减低。此外,周永欣等<sup>[25]</sup>还研究发现,水体硬度对  $\text{Cu}^{2+}$  生物毒性的减缓作用在不同物种之间存在差异,水体硬度对鲢的保护作用明显大于对大鳞副泥鳅的保护作用。中国地表水总硬度范围较广在  $4.5 \sim 15\,600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以  $\text{CaCO}_3$  计)之间,小于  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的软水和极软水面积占 42%,  $150 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的适度硬水占 34%,  $300 \sim 450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硬水占 11%, 大于  $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的极硬水占 13%<sup>[26]</sup>。以流域分,总硬度从高到低的排列顺序为:珠江流域、长江流域、红河流域、怒江流域、澜沧江流域、伊洛瓦底江流域<sup>[27]</sup>。从全国范围来看,受干旱程度和降水大小的影响,总硬度的变化趋势为:从东到西逐渐降低,从南到北逐渐升高。

稀有鮡鲫(*Gobiocypris rarus*)是我国《化学品测试方法》和《水和废水检测方法》推荐使用的测试生物中唯一的本土鱼类,其鱼类急性毒性测试方法已形成国家标准(GB/T 29763-2013)。目前,稀有鮡鲫已被广泛应用于重金属、有机污染物等毒性效应测试及其生态风险评估的研究中<sup>[28]</sup>。本研究通过 96 h 急性毒性试验,测定了不同硬度条件下重金属  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对稀有鮡鲫的急性毒性,旨在为稀有鮡鲫的毒性测试方法的规范化和标准化提供数据参考。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

受试生物稀有鮕鲫取自中国科学院水生生物研究所自行培育的封闭群 Ihb:IHB 第 8 代,体长(2.51±0.09) cm,体重(0.258±0.037) g。受试毒物 CdCl<sub>2</sub>·2.5 H<sub>2</sub>O 购自 Geel (Belgium)公司,ACS 级,用去离子水配成浓度为 10 g·L<sup>-1</sup>(以 Cd<sup>2+</sup> 计)的储备液;CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯(AR)级,用去离子水配成浓度为 5 g·L<sup>-1</sup>(以 Cu<sup>2+</sup> 计)的储备液。

1.2 实验方法

急性毒性试验方法参照 GB/T 29763-2013。分别进行了不同水体硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计,全文同)条件下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性试验。试验用水为曝气 48 h 后的稀释水,稀释水由 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、NaHCO<sub>3</sub>、KCl 和去离子水配制<sup>[25]</sup>。实验容器为无缝玻璃缸(8 L,20 cm×20 cm×20 cm),每个实验容器盛放实验液 5 L,每缸 10 尾,每个浓度设置 3 个平行,并设空白对照。采用半静态试验方法,每隔 24h 更换一半试验液。试验温度为(25±1)℃,光照周期为 12 h:12 h。分别于 24 h、48 h、72 h、96 h 记录各组鱼死亡数目。死亡判断标准为:玻璃棒反复触动无任何反应。试验期间,采用水质分析仪(Hach 30Qd, USA)在换水前后测量各个试验组的水温、电导率、pH 和溶氧及其氧饱和度等水质参数。

根据美国国家环境保护局(US EPA)技术文件对水质基准中硬度斜率毒性数据的计算要求<sup>[25]</sup>,同时,

结合中国各个地区水硬度差异较大的实情,设置低硬度 50 mg·L<sup>-1</sup>,中等硬度 250 mg·L<sup>-1</sup>,和高硬度 450 mg·L<sup>-1</sup>。通过预实验确定在不同水体硬度条件下受试鱼全部死亡的最低浓度和全部存活的最大浓度,以此来设置正式实验浓度范围,按几何级数设置试验浓度组(表 1)。

1.3 数据统计与分析

实验所得数据采用 SPSS 16.0 软件进行半数致死剂量的计算,主要得出 24 h、48 h、72 h 和 96 h 的半致死浓度及其 95% 置信区间,采用经验公式推算安全浓度,SC=0.1×96 h LC<sub>50</sub>,并通过一元线性回归分析半致死浓度与硬度的相关性。数据分析中所用浓度均为设置浓度。

2 结果 (Results)

2.1 水质

实验暴露期间的硬度、温度、pH、电导率、溶氧及其氧饱和度等水质参数见表 2。实测硬度值与预设硬度值差别不大。

2.2 中毒症状

实验观察发现,对照组中稀有鮕鲫游动自如,行为正常,无死亡发生。处理组中稀有鮕鲫在接触毒物后,可观察到明显的中毒症状,尤其是高浓度组中试验鱼暴露 2 h 左右表现为:浮头、局促不安、四处乱串、上下游动和打转等现象;随后,鱼体运动迟缓,身体逐渐失去平衡,直至死亡。死亡时,沉于缸底,身体有不同程度的弯曲,口和鳃盖多呈张开状态,

表 1 不同水体硬度条件下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的浓度设置  
Table 1 Concentrations of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> under different water hardness

| 重金属/(mg·L <sup>-1</sup> )<br>Heavy metals/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 50 mg·L <sup>-1</sup>         | 250 mg·L <sup>-1</sup>        | 450 mg·L <sup>-1</sup>        |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Cd <sup>2+</sup>                                                | 3.50、3.90、4.40、4.90、5.50      | 11.0、12.0、13.0、14.0、15.0      | 17.0、18.0、19.0、20.0、22.0      |
| Cu <sup>2+</sup>                                                | 0.035、0.045、0.055、0.065、0.075 | 0.110、0.130、0.160、0.190、0.230 | 0.150、0.180、0.210、0.250、0.300 |

表 2 毒性实验中的水质参数  
Table 2 Physical and chemical characteristics of the test waters

| 参数 Parameter                                                                                | 低硬度 Low hardness | 中等硬度 Medium hardness | 高硬度 High hardness |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| 硬度/(mg·L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> ) Hardness/(mg·L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> ) | 52.00±1.30       | 253.00±2.40          | 455.00±3.50       |
| pH                                                                                          | 7.93±0.21        | 7.57±0.09            | 7.51±0.09         |
| 温度/℃ Temperature/℃                                                                          | 25.22±0.47       | 24.34±0.16           | 25.50±0.55        |
| 电导率/(μs·cm <sup>-1</sup> ) Conductivity/(μs·cm <sup>-1</sup> )                              | 306.15±42.73     | 764.91±41.46         | 1 262.50±58.93    |
| 溶解氧/(mg·L <sup>-1</sup> ) Dissolved oxygen/(mg·L <sup>-1</sup> )                            | 7.79±1.12        | 7.84±0.89            | 7.12±1.05         |
| 氧饱和度/% Oxygen saturation/%                                                                  | 93.41±13.32      | 90.74±9.66           | 85.84±11.30       |

鳍基部有充血现象等。中毒症状随着暴露浓度和暴露时间的增加而愈发明显。

2.3 不同水体硬度条件下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性

Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的半致死浓度(LC<sub>50</sub>)及安全浓度见表 3 和表 4。Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的 96 h- LC<sub>50</sub> 值均随着水体硬度的增加而降低,即随着水体硬度的增加,2 种重金属离子对稀有鮕鲫的急性毒性逐渐下降。水体硬度从 50 mg·L<sup>-1</sup> 升高至 250 mg·L<sup>-1</sup> 时,Cd<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性降低约 2.8 倍,从 250 mg·L<sup>-1</sup> 升高至 450 mg·L<sup>-1</sup> 时,Cd<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性降低约 1.7 倍。相比之下,水体硬度从 50 mg·L<sup>-1</sup> 升高至 250 mg·L<sup>-1</sup> 时,Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性降低约 3 倍,从 250 mg·L<sup>-1</sup> 升高至 450 mg·L<sup>-1</sup> 时,Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性降低约 1.5 倍。通过线性拟合发现,水体硬度值与 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的 96 h- LC<sub>50</sub> 值的自然对数均呈正相关关系,拟合方程分别为 ln96 h-LC<sub>50</sub> =0.687lnH-1.243 (r=0.998),ln96 h-LC<sub>50</sub> =0.727 lnH-5.923 (r=1),Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的生物毒性硬度斜率依次为 0.687 和 0.727。

3 讨论 (Discussion)

3.1 铜和镉对稀有鮕鲫的急性毒性

本研究测定了不同硬度水体下 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性。在水体硬度为 250 mg·L<sup>-1</sup> 时,稀有鮕鲫对 Cd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的 96 h-LC<sub>50</sub> 分别为 12.06mg·L<sup>-1</sup> 和 0.148 mg·L<sup>-1</sup>。这与吴本平等<sup>[28]</sup>所报

道的 Cd<sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫急性毒性结果一致。国家环保部 1986 年制订的《生物监测技术规范(水环境部分)》中将化学物质对鱼类的毒性分为 5 个等级:LC<sub>50</sub><mg·L<sup>-1</sup>,剧毒;LC<sub>50</sub>=1~100 mg·L<sup>-1</sup>,高毒;LC<sub>50</sub>=100~1 000 mg·L<sup>-1</sup>,中毒;LC<sub>50</sub>=1 000~10 000 mg·L<sup>-1</sup>,低毒;LC<sub>50</sub>>10 000 mg·L<sup>-1</sup>,微毒或无毒。参照此毒性分级标准,对稀有鮕鲫而言,Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 分别为剧毒和高毒;其对稀有鮕鲫的急性毒性大小依次为 Cu<sup>2+</sup>> Cd<sup>2+</sup>。

我国渔业相关水质标准包括《渔业水质标准》(GB 11607-1989)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《海水水质标准》(GB 3097-1997)和《无公害水产品产地环境标准》(GB/T 18407.4-2001)等。进行一般性的渔业生态环境水质评价时,主要依据《渔业水质标准》,选取其中的项目和浓度限值,而《渔业水质标准》中没有规定的项目,则参考其他相应标准。一般按照水域类别和不同功能区划分选择《地表水环境质量标准》和《海水水质标准》中的项目及相应级别的浓度限值。镉和铜在国家《渔业水质标准》中最高允许排放浓度分别为 0.005 和 0.01 mg·L<sup>-1</sup>,而在国家《地表水环境质量标准》中的最高允许浓度分别为 0.01 和 1.0 mg·L<sup>-1</sup>。本研究中,稀有鮕鲫在所设硬度条件下铜的安全浓度均远远低于 1.0 mg·L<sup>-1</sup>。显然,含铜地表水如果执行国家《地表水环境质量标准》,将有可能对鱼类及其他水生生物带来较大的危害。未来标准修订中是否应该对铜进行更严格的控制,值得进一步研究。

| 表 3 不同硬度条件下 Cd <sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性                                                      |                                                                                                            |                  |                  |                  |                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| Table 3 Acute toxicity of Cd <sup>2+</sup> to <i>G. rarus</i> under different water hardness |                                                                                                            |                  |                  |                  |                            |
| 硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )                                                                     | 半致死浓度及其 95% 置信区间/(mg·L <sup>-1</sup> ) LC <sub>50</sub> and 95% Confidence intervals/(mg·L <sup>-1</sup> ) |                  |                  |                  | 安全浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
| Hardness/(mg·L <sup>-1</sup> )                                                               | 24 h                                                                                                       | 48 h             | 72 h             | 96 h             | SC/(mg·L <sup>-1</sup> )   |
| 50                                                                                           | 4.79 (4.51~5.16)                                                                                           | 4.48 (4.27~4.70) | 4.36 (4.15~4.56) | 4.30 (4.10~4.49) | 0.430                      |
| 250                                                                                          | 14.2 (13.4~16.1)                                                                                           | 13.0 (12.3~13.9) | 12.4 (11.9~13.0) | 12.1 (11.1~12.6) | 1.21                       |
| 450                                                                                          | 20.6 (18.9~47.6)                                                                                           | 22.7 (20.3~39.9) | 21.8 (19.8~36.3) | 20.0 (18.7~26.3) | 2.00                       |

| 表 4 不同硬度条件下 Cu <sup>2+</sup> 对稀有鮕鲫的急性毒性                                                      |                                                                                                            |                       |                      |                       |                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Table 4 Acute toxicity of Cu <sup>2+</sup> to <i>G. rarus</i> under different water hardness |                                                                                                            |                       |                      |                       |                            |
| 硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )                                                                     | 半致死浓度及其 95% 置信区间/(mg·L <sup>-1</sup> ) LC <sub>50</sub> and 95% Confidence intervals/(mg·L <sup>-1</sup> ) |                       |                      |                       | 安全浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
| Hardness/(mg·L <sup>-1</sup> )                                                               | 24 h                                                                                                       | 48h                   | 72 h                 | 96 h                  | SC/(mg·L <sup>-1</sup> )   |
| 50                                                                                           | 0.0650(0.0540~0.1020)                                                                                      | 0.0490(0.0450~0.0530) | 0.0480(0.043~0.0510) | 0.0460(0.0420~0.0490) | 0.00460                    |
| 250                                                                                          | 0.170(0.156~0.198)                                                                                         | 0.162(0.138~0.187)    | 0.155(0.134~0.176)   | 0.148(0.124~0.169)    | 0.0148                     |
| 450                                                                                          | 0.252(0.234~0.279)                                                                                         | 0.248(0.225~0.267)    | 0.240(0.220~0.260)   | 0.228(0.204~0.260)    | 0.0228                     |

### 3.2 水体硬度对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 急性毒性的影响

10~250  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$  的高质量自然水、饮用水以及标准稀释水"ISO7346/3"<sup>[29]</sup> 常被用作稀有鮎鲫的养殖和试验用水,而有关水体硬度对稀有鮎鲫毒性测试结果的影响还未见报道。本研究结果表明,水体硬度可有效减低  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对稀有鮎鲫的急性毒性。 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在低硬度条件下导致 100% 死亡( $\text{EC}_{100}$ )的最低浓度在中等硬度条件下均无一尾死亡;中等硬度条件下, $\text{Cd}^{2+}$  的  $\text{EC}_{100}$  在高硬度水体中的死亡率约为 25%, $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{EC}_{100}$  在高硬度水体中的死亡率约为 55%。水体硬度越高, $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对稀有鮎鲫的急性毒性越弱,这与先前的研究结果一致<sup>[22, 24-25]</sup>。对于水体硬度能有效减弱重金属毒性效应的机理,一般认为在较高硬度水体中,碳酸根、重碳酸根离子与重金属离子形成络合态离子或者沉淀,以及和钙镁离子共同作用形成更多不溶性碳酸盐或碳酸钙吸附在鳃上,从而降低生物对重金属的吸收<sup>[18,30-31]</sup>;有学者提出  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和重金属离子在细胞膜上存在竞争吸附关系,高硬度水体中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的增加减少了重金属离子进入生物膜的通道,进而降低了生物对重金属的吸收<sup>[22, 32-33]</sup>;还有学者认为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  比例的改变影响了生物膜的渗透性,从而影响了重金属离子的被动运输过程<sup>[34]</sup>。不过,也有部分研究发现水体硬度对重金属积累和毒性没有影响<sup>[35-37]</sup>,甚至还有研究表明水体硬度与重金属毒性呈负相关关系<sup>[23]</sup>。笔者认为这可能与不同测试物种、测试方法以及相关的检测指标有关。

尽管重金属生物毒性的影响因素很多,但水体硬度对重金属毒性的影响最具广泛性。因此,US EPA 将水体硬度作为研究重金属安全阈值(水质基准)时必须考虑的因素之一,大部分重金属的水质基准都与水体硬度有函数关系。通过对不同硬度条件下生物毒性的数据分析,可以计算出硬度斜率用于表征硬度对污染物毒性效应影响的大小。US EPA 制定的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  基准的硬度斜率分别为 1.0166 和 0.942<sup>[38-39]</sup>。闫振广等<sup>[40]</sup> 研究得到  $\text{Cd}^{2+}$  对我国淡水水生生物的硬度斜率分别为 1.1530。王伟莉等<sup>[24]</sup> 研究得到  $\text{Cd}^{2+}$  对金鲫鱼毒性硬度斜率为 0.513 和 0.923。Bjerselius 等<sup>[22]</sup> 研究发现, $\text{Cu}^{2+}$  对鲑鳟鱼的硬度斜率为 0.91。周永欣等<sup>[25]</sup> 研究发现, $\text{Cu}^{2+}$  对草鱼、鲢鱼和大鳞副泥鳅的硬度斜率分别为 0.9051, 1.0207 和 0.7506。本研究中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对稀有鮎鲫的硬度斜率分别为 0.697 和 0.727,这些数值均明显

低于上述研究结果。稀有鮎鲫是我国《化学品测试方法》推荐使用的测试物种之一,且作为唯一的本土测试鱼类,在重金属毒性测试及其风险评估中具有重要的作用。采用上述研究所得的硬度斜率推算重金属的生物毒性时势必会低估其在低硬度水体的生态风险以及高估其在高硬度水体下的生态风险。因此,在评估不同硬度水体下  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的生物毒性及其生态风险时,应根据测试物种特异的硬度斜率而定。

**致谢:**感谢中国科学院水生生物研究所周炳升研究员在文章修改中给予的帮助。

**通讯作者简介:**王剑伟(1967—),男,理学博士,研究员,主要研究方向鱼类实验动物学。

### 参考文献 (References):

- [1] 周怀东, 彭文启. 水污染与水环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 8-15  
Zhou H D, Peng W Q. Water Pollution and Water Environmental Restoration [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 8-15 (in Chinese)
- [2] 王岚, 王亚平, 许春雪, 等. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价[J]. 环境科学, 2012, 33 (8): 2599-2606  
Wang L, Wang Y P, Xu C X, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of the Yangtze River [J]. Environmental Sciences, 2012, 33(8): 2599-2606 (in Chinese)
- [3] 毕春娟, 陈振楼, 许世远, 等. 长江口潮滩大型底栖动物对重金属的累积特征[J]. 应用生态学报, 2006, 17(2): 309-314  
Bi C J, Chen Z L, Xu S Y, et al. Heavy metals accumulation in macrobenthos in intertidal flat of Yangtze Estuary [J]. The Journal of Applied Ecology, 2006, 17(2): 309-314 (in Chinese)
- [4] Wang W X, Ke C. Dominance of dietary intake of cadmium and zinc by two marine predatory gastropods [J]. Aquatic Toxicology, 2002, 56: 153-165
- [5] 陈学傲. 环境卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 78-117  
Chen X A. Environmental Hygiene [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001: 78-117 (in Chinese)
- [6] Cheng S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, 10: 192-198
- [7] Tu Y J, You C F, Chang C K. Kinetics and thermodynam-

- ics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235: 116-122
- [8] 李达, 陈道印, 肖秀兰. 硫酸铜引起鱼类中毒的原因初析[J]. 淡水渔业, 2000, 30(5): 38-39
- Li D, Chen D Y, Xiao X L. The cause of fish poisoning by copper sulfate [J]. Freshwater Fisheries, 2000, 30(5): 38-39 (in Chinese)
- [9] 田成秀, 李文明, 郑长远. 河流重金属研究进展[J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2011(4): 25-28
- Tian C, Li W M, Zheng C Y. Study on heavy metals in river [J]. Journal of Qinghai Normal University: Natural Science Edition, 2011(4): 25-28 (in Chinese)
- [10] 邱鸿荣, 罗建中, 郑国辉, 等. 西南涌流域底泥重金属污染特征及潜在生态危害评价[J]. 中国环境监测, 2012, 28(6): 32-36
- Qiu H R, Luo J Z, Zheng G H, et al. Investigation of heavy metals pollution and potential ecological risk assessment in sediment of Xinan river watershed [J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(6): 32-36 (in Chinese)
- [11] Fan Q, He J, Xue H, et al. Heavy metal pollution in the Baotou section of the Yellow River, China [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2008, 20(2): 65-76
- [12] 雷沛, 张洪, 单保庆. 丹江口水库典型库湾及支流沉积物重金属污染分析及生态风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(1): 110-117
- Lei P, Zhang H, Shan B Q. Analysis of heavy metals pollution and ecological risk assessment in the sediments from the representative river mouths and tributaries of the Danjiangkou Reservoir [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(1): 110-117 (in Chinese)
- [13] 朱映川, 刘雯, 周遗品, 等. 水体重金属污染现状及其治理方法研究进展[J]. 广东农业科学, 2008(8): 143-146
- Zhu Y C, Liu W, Zhou Y P, et al. Reused path of heavy metal pollution in hydro-environment and its research advance [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2008(8): 143-146 (in Chinese)
- [14] 金勇, 付庆灵, 郑进, 等. 超积累植物修复铜污染土壤的研究现状[J]. 中国农业科技导报, 2012, 14(4): 93-100
- Jin Y, Fu Q L, Zheng J, et al. Research status on phytoremediation of copper contaminated soil with hyperaccumulator [J]. Journal of Agricultural Science and Technology (Beijing), 2012, 14(4): 93-100 (in Chinese)
- [15] Playle R C, Gensemer R W, Dixon D G. Copper accumulation on gills of fathead minnows-influence of water hardness, complexation and pH of the gill microenvironment [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1992, 11: 381-391
- [16] Erickson R J, Benoit D A, Mattson V R, et al. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15: 181-193
- [17] Pyle G G, Swanson S M, Lehmkuhl D M. The influence of water hardness, pH, and suspended solids on nickel toxicity to larval fathead minnows (*Pimephales promelas*) [J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 133: 215-226
- [18] Miller T G, Mackay W. The effects of hardness, alkalinity and pH of test water on the toxicity of copper to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) [J]. Water Research, 1980, 14: 129-133
- [19] Gopalakrishnan S, Thilagam H, Raja P V. Comparison of heavy metal toxicity in life stages (spermiotoxicity, egg toxicity, embryotoxicity and larval toxicity) of *Hydroides elegans* [J]. Chemosphere, 2008, 71: 515-528
- [20] Shimizu M, Morita S. Effects of fasting on cadmium toxicity, glutathione metabolism, and metallothionein synthesis in rats [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1990, 103: 28-39
- [21] Hrovat M, Segner H, Jeram S. Variability of *in vivo* fish acute toxicity data [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 54: 294-300
- [22] Bjerselius R, Winberg S, Winberg Y, et al.  $\text{Ca}^{2+}$  protects olfactory receptor function against acute Cu(II) toxicity in Atlantic salmon [J]. Aquatic Toxicology, 1993, 25: 125-137
- [23] Yim J H, Kim K W, Kim S D. Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138: 16-21
- [24] 王伟莉, 焦聪颖, 闫振广, 等. 水体硬度对铜和镉生物毒性的影响[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(3): 272-278
- Wang W L, Jiao C Y, Yan Z G, et al. Effect of water hardness on ecotoxicity of cadmium and copper to aquatic organisms [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2013, 3(3): 272-278 (in Chinese)
- [25] 周永欣, 周仁珍, 尹伊伟. 在不同水硬度下铜对草鱼、鲢和大鳞泥鳅的急性毒性[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 1992, 13(3): 62-67
- Zhou Y X, Zhou R Z, Yin Y W. Acute toxicity of copper to the grass carps, silver carp and loach under different water hardness [J]. Journal of Jinan University: Natural Science, 1992, 13(3): 62-67 (in Chinese)
- [26] 周怀东, 彭文启, 杜霞, 等. 中国地表水水质评价[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2004, 2(4): 21-30
- Zhou H D, Peng W Q, Du X, et al. Assessment of surface

- water quality in China [J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2004, 2(4): 21-30 (in Chinese)
- [27] 李艳华. 云南省地表水水化学特征及成因[J]. 云南环境科学, 2006, 25(B06): 103-105
- Li Y H. Chemical characteristics and origins of surface water in Yunnan Province [J]. Yunnan Environmental Science, 2006, 25(B06): 103-105 (in Chinese)
- [28] 吴本丽, 曹岩, 罗思, 等. 封闭群稀有鮕鲫对几种常见化学品的敏感性[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 1059-1066
- Wu B L, Cao Y, Luo S, et al. Sensitivity of rare minnow (*Gobiocypris rarus*, IHB) to several common chemicals [J]. China Environmental Science, 2014, 34(4): 1059-1066 (in Chinese)
- [29] 国家环境保护总局《化学品测试方法》编委会. 化学品测试方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- The editorial committee of State Environmental Protection Administration. The Guidelines for the Testing of Chemicals [S]. China Environmental Sciences Press, 2004 (in Chinese)
- [30] Stiff M J. Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water [J]. Water Research, 1971, 5(5): 171-176
- [31] Sylva R N. The environmental chemistry of copper (II) in aquatic systems [J]. Water Research, 1976, 10(9): 789-792
- [32] Javid A, Javed M, Abdullah S. Nickel bio-accumulation in the bodies of *Catla catla*, *Labeo rohita* and *Cirrhina mrigala* during 96-hr LC<sub>50</sub> exposures [J]. International Journal of Agriculture and Biology, 2007, 9: 139-142
- [33] Pyle G G, Swanson S M, Lehmkuhl D M. The influence of water hardness, pH, and suspended solids on nickel toxicity to larval fathead minnows (*Pimephales promelas*) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 133(1-4): 215-226
- [34] Bonga S W, Löwik C, Van der Meij J. Effects of external Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on branchial osmotic water permeability and prolactin secretion in the teleost fish *Sarotherodon mossambicus* [J]. General and Comparative Endocrinology, 1983, 52: 222-231
- [35] Markich S J, King A R, Wilson S P. Non-effect of water hardness on the accumulation and toxicity of copper in a freshwater macrophyte (*Ceratophyllum demersum*): How useful are hardness-modified copper guidelines for protecting freshwater biota? [J]. Chemosphere, 2006, 65: 1791-1800
- [36] Riethmuller N, Markich S J, van Dam R A, et al. The Effect of True Water Hardness and Alkalinity on the Toxicity of Cu and U to Two Tropical Australian Freshwater Organisms [M]. Darwin: Northern Territory University, 2000: 212-256
- [37] Fortin C, Denison F H, Garnier-Laplace J. Metal - phytoplankton interactions: Modeling the effect of competing ions (H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Mg<sup>2+</sup>) on uranium uptake [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, 26(2): 242-248
- [38] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Update of Ambient Water Quality Criteria for Cadmium [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2001
- [49] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria-Copper 2007 Revision [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2007
- [40] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 我国淡水水生生物镉基准研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2393-2406
- Yan Z G, Meng W, Liu Z T, et al. Biological criteria for freshwater Cd in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(11): 2393-2406 (in Chinese) ◆