Bulletin of Taiwan Fisheries Research Institute No.37,1984

矽藻對重金屬銅、鎘、汞、鋅累積作用

之研究

江章・周賢鏘・丁雲源

Studies on the Accumulation of Copper, Cadium, Mercury and Zinc in Skeletonema costatum

Chang Jiang, Shiarn-Chiang Chou and Yin-yuan Ting

Skeletonema costatum is one kind of phytoplankton-feeder and has widely been used as food of penaeids larvae. The paper mainly studies on the effects of Cu, Cd, H_2 , Zn, with different concentrations in different accumulated duration on Skeletonema costatum. Expecting setting an indicator for the safety of aquatic animals larvae culturing. The results state as follows:

1 The results showed the ability of heavy metal accumulation in Skeletonema costatum

- , Zn is the highest, Cd is the lowest, the accumulated values of Zn, Cu, Hg, Cd, respectively, 186.4 597.1 ug/g dry wt., 13.8 45.2 ug/g dry wt., 23.0-38.8 ug/g dry wt. and 6.2 20.1 ug/g dry wt.
- 2 The higher concentrations of heavy metal treated in culture water, the higher accumulted values got and showed severely in higher concentrations. The growth of Cu and Cd was good in the concentration of 0.1 ppm, but that was suppressed in 0.025 ppm of Hg and 0.5 ppm of Zn.
- 3 Different accumulated duration had no significant variance in accumulated values. Most of the algae reached the highest accumulated values in each group within 12 hrs.
- 4. The CF values of this species appeared various according to different heavy metals and concentrations treated. The CF values of Hg, Zn, Cu, Cd, is $10^4 - 10^5$, 10^4 , $10^2 - 10^3$ and $10^2 - 10^3$ respectively.

CF values of the algae increased in Zn, Cu, Cd, groups when the concentrations of these heavy metals increase in sea water, but it did not happen in Hg group.

前 髾

矽藻(Skeletonema costatum)為一生長迅速之藻種,於良好光照下,室外大量培養1-2天即可達 50-100×10³ cells/cc 之密度(廖 1969),為一常被利用為魚蝦貝類人工繁殖初期餌料之藻種,且該藻種在本省高雄港附近,春末至冬初均可採集到,故自廖等(1968~1969)確立草蝦、遊節蝦、砂蝦人工繁殖技術以來,矽藻更廣泛應用於蝦類人工繁殖,以作爲蝦苗眼幼蟲期之生物餌

料,但近年來,此期蝦苗幼生常有大量死亡現象發生(陳1981、陳1981)其原因很多,但都以水質 管理、矽藻品質及重金屬污染為重要因素。目前本省河川遭受工業廢水污染已日趨嚴重(鄭等 1975)而工業廢水之污染原(pollutant)種類雖很多,但仍以重金屬造成之毒害最為迫切,此種情形導 致河口及沿岸水族環境受到嚴重破壞,也直接影響了魚蝦貝類繁殖用水之安全性。據陳等 1981年調 查中洲等地繁殖用水重金屬含量,發現已有嚴重污染情形,高雄港附近海水重金屬含量竟高出正常海 水之5-250倍,因此重金屬污染對水產生物生存環境所造成的威脅已不容忽視。

而重金屬之毒性又會因食物鏈之生物濃縮而增強,如日本及瑞典曾經發現重金屬鎘、汞經由食物 鏈之生物累積對人體造成不良影響之病例(Hung et, al 1978. Förstner & wittmam 1979, Nomiyama 1975)。一般而言,海洋中微細藻類及水產生物對重金屬均具有很強之累積能力,而藻 類本身對金屬元素之吸收不具調節作用,故藻類中金屬元素之含量亦可做爲環境中金屬元素狀態之指 標(謙谷 1979)。本試驗則針對矽藻中鍋、鎘、汞、鋅等重金屬累積量及不同濃度、時間之蓄積情 形,作一初步瞭解,期爲該藻種應用於魚蝦貝類幼生初期餌料安全性之參考。

材料與方法

、藻種培養:

本試驗使用藻種為 Skelet one ma cost at um ,由繁殖場取回後經數次培養,以確定無其他藻類污染時,試驗前再將收集之藻種以濾淨之海水重覆清洗數次,並以濾淨之海水混合均匀,以供接種用。本藻種於培養期間測定用水及藻體重金屬含量如表1所示,每克乾藻種中含重金屬鋅為0.4178 mg、銅為0.0308 mg、汞為0.0297 mg、鎘為0.0127 mg。

Conc. Group (ppm)	C ₁	C ₂	C _a
Heavy metal	concentration 1	concentration 2	concentration 3
Cu	0.001	0.010	0.100
Cd	0.001	0.010	0.100
Hg	0.001	0.005	0.025
Zn	0.020	0.100	0.500

表1 各組重金屬濃度分配表

Table 1 Distribution of concentration in each group of heavy metal

蓄積培養中,各培養液之營養塩(medium)依每噸海水中添加KNO₃100g、Na₂HPO₄ 12H₂O 10g、Na₂SiO₃10g及FeCl₃5g比例施肥,試驗時不加EDTA,以免吸附過量之重金 屬,影響蓄積結果,本試驗使用之重金屬化合物為HgCl₂、CuSO₄、ZnCl₂、CdCl₂·H₂O,分别 先配製成1000pm之重金屬離子母液(stock soln.),再依試水量配製成表2中之試驗濃度,同 時以不添加重金屬組為對照組,並接種同量混合均匀之藻種,進行蓄積培養,蓄積期間為2天,並 分别在12、24、36、48小時各以浮游生物網(nytal p-30 made in Switzerland)收集藻

174

種,以供測定。試驗同時並紀錄水溫、照度(ANA model 100,東京光電株式會社)以供參考。

	Conc. of sea wat	ter(ppm)	Conc. of Alga (mg/g dry wt.)		
Heavy metal	range	X	range	X	
Cu	0.032 - 0.045	0.038	0.0138 - 0.0452	0.0308	
Cd	0.040 - 0.052	0.045	0.0062 - 0.0201	0.0127	
Hg	ND*-0.0006	0.00025	0.0230 - 0.0388	0.0297	
Zn	0.050 - 0.075	0.062	0.1864 - 0.5971	0.4178	

表 2 蓄積前原藻種及水質含重金屬銅、鎘、汞、鋅之量

ND*: under detectable.

三試驗前處理與分解:

收集後之藻體先以蒸餾水洗滌數次, 取出藻體以 80 ~ 85°C 烘乾至恒定量(西澤一俊 1979) , 汞組則以 50 ~ 60 ° C 烘乾(Reüchiro等 1979)再測其藻體乾重。 Cu, Cd, Zn 組之藻體以濃 硫酸及1:2濃硝酸進行高熱分解,至分解液變成無色或微黃橙色之澄清液為止,俟冷却後稀釋定 容以備分析。汞組試様則以1:1 濃硫酸及6 w/v% KMnO,在低溫(50~60°C)下分解,直 至KMnO,之顏色不再消失,溶液呈澄清後,加入數滴NH,OH HC1將過量之KMnO,還元,此 時溶液為透明無色,俟冷却稀釋定容以備分析(HITACHI 1974)另本試驗中水樣之前處理依陳 (1981) 水質分析方法,試水採樣後即加入濃硝酸使試水之 pH值降至1 左右。

四試樣測定及分析:

銅、鎘、鋅組試様分解後直接以原子吸光分析儀 (Atomic Absorption Spectro photometer ,HITACHI model 170-40)测定。汞組試様則以無焰法(Flameless A.A. method)用汞 附件(Mercury Reduction Unit HITACHI model 207 – 2090)测定,测定同時先以各重金 屬之標準溶液,(Standard metal soln. 日本林純株式會社出品)作出標準曲綫。依此曲綫濃 度與吸光度關係求出各試樣之重金屬濃度,再由藻體重量、稀釋倍數、取樣體積等計算出藻體每克 乾重中所含重金屬量,即可得蓄積量。

> 結 果

試驗結果,矽藻在各重金屬濃度下之生長情形,如表3所示,由表中不難看出在本試驗中 Cu, Cd 0.001 ~ 0.1 ppm組、Zn 0.02 ~ 0.1 ppm組、Hg 0.001 ~ 0.005 ppm組, 矽藻生長情形雖有變 化,但在同一時間內,各組並無顯着差異,但在Hg 0.025 ppm 組及 Zn 0.5 ppm 組則由表可以明顯 看出,其生長值均顯着降低,尤其Zn 0.5 ppm組幾乎無法生長。

蓄積結果如表 4 所示,最低濃度組 Cu, Cd, Hg0.001 ppm、Zn 0.02 ppm 時, 矽藻對鋅之蓄積 **釐**爲 0.4621~0.7142、汞爲 0.0330~0.0726 、 銅爲 0.0321 ~ 0.0345 、 鎘爲 0.0170 ~ 0.0298 與原藻 種重金屬含量表1中,鋅0.478、銅0.0308、汞0.0297、鍋0.0127比較,增加情形並不顯着,但若 濃度較高時,蓄積量即增加甚多,如表4 中Cu, Cd 0.01 ppm 組,蓄積量分別為 0.0875 ~ 0.2155

表3 矽藻不同濃度重金屬蓄積期間之生長情形

Table 3 The Absorbance values of Skeletonema costatum in different treatedconcentration of heavy metal at different duration

						•
Abs. 3 Conc. of heavy meta (ppm)	Culture 390 time (hrs)	0	12	24	36	48
	0.001	0.003	0.046	0.045	0.075	0.062
Hg	0.005	0.003	0.065	0.042	0.060	0.065
	0.025	0.003	0.021 _	0.021	0.048	0.048
		. • · ·		e transformation and a		·
	0.001	0.003	0.055	0.050	0.081	0.071
Î Cu	0.010	0.003	0.069	0.040	0.070	0.070
	0.100	0.003	0.058	0.038	0.065	0.059
	-					
an thuếng chiến Thuếng chiến c	0.001	0.003	0.058	0.041	0.057	0.038
Cd	0.010	0.003	0.048	0.042	0.072	0.065
	0.100	0.003	0.069	0.040	0.064	0.067
	0.020	0.003	0.050	0.055	0.064	0 045
	· · · ·			0.000	0.004	
Zn	0.100	0.003	0.046	0.052	0.055	0.042
	0.500	0.003	0.025	0.019	0.010	0.018
				•		
Contro	b 1	0.003	0.050	0.045	0.079	0.070
<u></u>		· · · ·				

ccumulat	ed Culture time				
(m/g	dry wt) (hrs)	12	24	36	48
leavy netal gro	ups	.	dala dala gine da <u>Sector dala dala dala dala dala dala dala dal</u>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
· · · ·	C ont rol	0.0251	0.0334	0.0353	0.0366
Cu	C,	0.0345	0.0321	0.0323	0.0359
Cu	C ₂	0.1477	0.0875	0.0937	0.2155
	C a	0.8090	0.6649	0.5225	0.5889
-	Control	0.0125	0.0210	0.0126	0.0186
	C ₁	0.0298	0.0246	0.0200	0.0170
Cd	C ₂	0.0445	9.0412	0.0895	0.1441
	C,	0.3461	0.3049	0.3946	0.8659
	Control	0.0277	0.0333	0.0364	0.0348
	C ₁	0.0726	0.0527	0.0330	0.0565
Hg	C,	0.1279	0.0702	0.0662	0.1238
	Ca	0.3919	0.2970	0.2623	0.1827
	Control	0.6174	0.7100	0.4954	0.6220
	Ci	0.7142	0.5437	0.4621	0.6220
ζπ _.	C,	1.7759	1.2379	2.6591	2.687
	с.	19.3413	14.9494	13.0167	11.058

表4 不同濃度、時間, 矽藻對銅、鎘、汞、鋅之蓄積情形

Table 4 Average accumulated values of Cu, Cd, Hg and Zn groups on Skeletonema

、0.0412~0.1441約為原藻種之3-12倍。而銅0.1 ppm 組蓄積量達0.5225~0.8090, 錫蓄積 量達0.3049~0.8659, 均比原藻種高出甚多, 鋅組0.1 ppm蓄積量為1.2379~2.6870, 約為原藻 種之3~6.5倍,當添加濃度為0.5 ppm時,蓄積量高達11.0585~19.3413,比原藻種增加26.5 ~45.3倍。而汞組當濃度改變時其蓄積量之改變並不如其他元素明顯,但其蓄積量仍隨濃度增加而增 加,如表4中汞濃度0.005 ppm組蓄積量0.0662~0.1279,0.25 ppm 組蓄積量為0.1827~0.3919 ,約為原藻種之6.2~13.2倍,又由表4可知Cu組在同一濃度時,其蓄積量雖因時間不同而有變化 ,但變化幅度並不大,只在0.01 ppm組48小時有較高之蓄積量約為12-36小時之2倍左右。而汞 與鋅組蓄積量則有隨時間增加而稍微減少之趨勢,但在48小時又會有回升之現象,此現象出現在低濃 度時。至於錫組在高濃度時則蓄積量有隨時間增加而增加之趨勢。但概言之,各組之蓄積量雖因蓄積 時間而有不同,但變化幅度可以說不大,且蓄積量除錫組外,大都在12小時已達蓄積高峯。

上述結果進一步以2項變方分析(Two way ANOVA Analysis)結果如表5,亦可明顯得知,蓄積時間對蓄積量之影響並不顯着,但濃度對蓄積量則有極顯着之影響,亦即矽藻對重金屬 Cu、 Cd、Hg、Zn之蓄積量受環境中重金屬濃度之影響比蓄積時間之影響更爲顯着,同時,時間 Q濃度 交互作用對蓄積量之影響並不顯着。

表5	銅、鎘、	·鋅、	· 汞各組間時間 ·	濃度與蓄積量之 2 次變方分析
----	------	-----	------------	-----------------

Table 5 ANOVA table describing the interations of accumulated values between time and concentration for Skeletonema costatum

Heavy metal	Source of variation	df	SS	MS	FS
	time	3	0.0578	0.01926	1.40
Cu	concentration	3	4.1308	1.37695	100.32 **
•	time × conc.	9	0.6177	0.01886	1.37
•	time	3	0.0016	0.00054	0.04
Cd	concentration	3	2.3306	0.77685	52.38 **
	time × conc.	9	0.0085	0.00095	0.06
	time	3	0.0108	0.00360	0.48
Hg	concentration	3	0.6267	0.20890	27.96 **
	time \times conc.	9	0.0152	0.00169	0.23
	time	3	3.7777	1.25924	0.24
Zn	concentration	3	2209.1600	736.38800	142.67 **
	time × conc.	6 9 an 19	11.8010	1.31123	0.25

* * highly significant.

178

為更進一步了解蓄積量與濃度變數之關係,因此將表4之數據加以整理以供最小顯着差測驗(L.S.D 測驗),發現Cu組0.01、0.001 ppm及對照組間無顯着差異,但與0.1 ppm 組均有極顯着 差異。Zn 0.5 ppm組與其他各組間均有顯着差異,且在48 小時0.1 ppm 組與其餘各組亦有極顯着 差異。Cd組與Zn類似,除0.1 ppm組與其餘各組間均有極顯着差異外,48 小時時0.01 ppm 組與 其餘各組也有極顯着差異。Hg組0.025 ppm組與其餘各組有極顯着差異,48 小時0.005 ppm 組與 其餘各組之有極顯着差異。Hg組0.025 ppm組與其餘各組有極顯着差異,48 小時0.005 ppm 組與 其餘各組差異亦顯着。此結果顯示,矽藻對重金屬Cu、Cd、Hg、Zn 之蓄積濃度低時,其累 積金屬量並無很大改變,但在濃度高時則會顯着增加,且在Cd及Zn兩組,蓄積量與濃度間之差異會 因蓄積時間之增加而在低濃度間顯着。

		Cu		Cd			
groups	sea water (ppm)	alga (mg/g dry)	C.F. ×10 ³	sea water (ppm)	alga (mg/g dry)	C.F. × 10 ³	
C ₁	0.038	0.0337	0.887	0.052	0.0229	0.440	
C,	0.049	0.1362	2.778	0.105	0.0798	0.760	
C ₃	0.128	0.6463	5.049	0.190	0.4779	2.515	
control	0.042	0.0326	0.776	0.050	0.0162	0.324	
before test	0.038	0.0308	0.811	0.045	0.0127	0.282	

表 6 矽藻在銅、鎘各組之蓄積量對各蓄積海水之生物濃縮因子(C.F.)

討 論

汞高濃度時會使藻類染色體產生異常現象,有絲分裂受到干擾而消失,亦能破壞粒腺體之正常功能。鋅爲參與光合作用CO。固定中之元素(Levid, R.A. 1962)但濃度過高時則有強烈毒性作用產生,本試驗中亦發現汞0.025 ppm時,矽藻之生長即受到明顯抑制,鋅0.5 ppm時即幾乎無法生長。而銅、鍋0.1 ppm時對矽藻之生長仍無影響,因此就矽藻而言仍以汞毒性作用最強。又本試驗中,矽藻在24小時及48小時之生長情形均比12小時及36小時略低,此種情形可能因本試驗於室外進行,由圖1中12~24小時 36~48小時間光照均爲0,矽藻無法進行光合作用,以致生長停頓所致,但此種情形,由本試驗中得知,對重金屬之蓄積量並無顯着影響,由此可見,光照爲影響矽 藻生長之重要因素,但對重金屬蓄積量之影響並非一重要因子。

	Hg			Zn		
groups	sea water (ppm)	alga (mg/g dry)	C.F. ×10'	sea water (ppm)	alga (mg/g dry)	C.F. × 104
C ₁	0.002	0.0537	2.685	0.092	0.5866	0.638
C,	0.004	0.0930	2.425	0.185	2.0900	1.130
C:	0.026	0.2835	1.090	0.620	14.5915	2.354
control	ND *	0.0331	nc. **	0.060	0.6112	1.019
before test	0.00025	0.0297	11.880	0.062	0.4178	0.674
	·	1. Sec. 1. Sec				

表7 矽藻在汞、鋅各組之蓄積量對各蓄積海水之生物濃縮因子(C.F.)

Table 7 Average accumulated values and CF values in each Hg, Zn group

*: under detectable.

* *: not comparable.



圖1 蓄積期間光照與水溫變化情形

Fig. 1 The relationship between light intensity values, tempreture and culture time.

一般而言,海洋浮游藻類能累積微量元素,重金屬10°~10°倍於周圍海水,而其累積量之大小受 受藻種、重金屬種類、生長環境、營養成分之不同而有不同變化。本試驗中矽藻對重金屬之蓄積 量亦因元素不同而有差異,以鋅之蓄積量最高,汞、銅次之,鎘最低,而且當海水中金屬濃度增加, 蓄積量亦會隨之增加,因此如以受到重金屬污染之水源培養矽藻,即有可能對攝食之水產生物幼生造 成間接影響。又重金屬銅、汞、鎘、鋅等4種元素對水產生物之毒性,雖因生物種類而有不同,但一 般均以汞之毒性最強,銅、鎘次之,鋅較低,且汞之毒性遠化其他重金屬毒性強烈甚多,世界糧農組 織(FAO 1971)亦將汞劃分爲第1級污染質,毒性最強。因之本試驗中雖然鋅之蓄積量最高,但就 毒性而言,仍不似蓄積量次之之汞來得重要,且汞之累積量高達 10°倍於周圍海水,爲4種元素中最 高者,值得注意。

摘 要

本文主要探討海洋中常見浮游藻類一矽藻(Skeletonema costatum)在銅、鎘、汞、鋅等重金 屬之蓄積情形。及不同濃度、時間對蓄積量之影響,期爲應用該藻種於魚蝦貝類幼生初期餌料安全性 之參考,試驗結果如下:

一般情形, 砂藻累積重金屬量以鋅為最高, 論 186.4~597.1 μg/g dry wt、銅13.8~45.2 μg/g
 dry wt 及汞 23.0~38.8 μg/g dry wt 次之, 鎘累積量最低為 6.2~20.1 μg/g dry wt。

二當海水中重金屬濃度增加時, 矽藻對此4 種元素之蓄積量會隨濃度增加而增加。且在濃度愈高時, 增加情形更顯着。但汞濃度達0.025 ppm、鋅濃度達0.5 ppm時, 矽藻之生長即受到強烈抑制, 而 銅及鎘在0.1 ppm時對矽藻之生長仍無影響。

三不同蓄積時間對矽藻重金屬蓄積量並無顯着影響,而且大都在12小時前已達到蓄積高峯。
四矽藻對重金屬之累積倍數(C.F. Value)因重金屬種類及濃度而有不同,汞之累積倍數是為10°~
10°倍、鋅為10°倍左右、銅及鎘為10°~10°倍。又矽藻對銅、鎘、鋅等3種元素之累積倍數,

隨海水中金屬濃度之增加而增加,但汞則無此種情形。

謝辭

本試驗得以完成感謝本分所同仁盧浩森、黃智育之協助,及實驗期間承海洋學院水產養殖系主任 陳建初教授惠允借用分析儀器及指導,助理劉秉忠君諸多幫忙,在此謹致最大謝忱。

参考文獻

1 廖一久、黃丁郎、勝谷邦夫(1969). 草蝦繁殖試驗, JCRR Fisheries Series, 8, 67-71.
 2 黃丁郎、丁雲源、謝錫欽(1969). 斑節蝦人工繁殖及養殖試驗。 JCRR Fisheries Series, 7,54-65.
 3 廖一久、丁雲源、勝谷邦夫(1969). 砂蝦之人工繁殖試驗。 JCRR Fisheries Series, 8.

4. 陳弘成(1981). 繁殖場草蝦苗大量死亡研究,中國水產, 348, 15-22.

- 5.陳惠彬(1981).台灣養蝦之近況及問題,中國水產,345,18-23.
- 6. 鄭森雄等(1975). 台灣西南沿海養殖貝類大量死亡原因之研究。JCRR Fisheries series , 18.
- 7. Hang, T.C., A. chuang and I.O. Yu (1978). Anodic stripping Voltammetric Analysis of Heavy Metals in the Natural Waters and Aquatic Organisms in Taiwan. Bull. Inst. Chem. Academia Sincia, 25, 35-46.
- & Forstner, U. and G.T.W. Wittmann (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment, 1-300, Springer-Verlag Berlin Heidelbery, New York.

181

- 9. Nomiyama, K. (1975). Toxicity of Cadimium-Mechanism and Diagnosis in Heavy Metals in the Aquatic Environment (P.A. Krenkel ED), 15-23.
- 10.謙谷明善、高橋幹夫、森田良美(1979). 海産砂藻による亞鉛の吸收について日水誌,45(6), 715-719.
- 11 西沢一俊、千原光雄(1975). 藻類研究法, 274 280.

12 Reiichiro Hirota, Motoo Fujiki and Shizuko Jajima (1979). Mercury contents of Zooplankton Collected in Tropical Pacific Ocean. Bull. Tap. Soc. Sci. Fish., 45 (11), 1449 - 1451.

13.HITACHI (1974). Instruction Mannal for the model 207-0290, 303-9352 Mercury Reduction Unit, HITACHI, Ltd Tokyo Japan, 1-14.

14.陳建初(1981).水質分析,九大圖書出版.

ter and the generation of

15 Levid, R.A. (1962). Physiology and Biochemistry of Algae.

16 FAO (1971). Supplement to the Report of the Technical Conference on Marine Pollution and It's Effects on Living Resources and Fishing FAO, Fish. Reports, 99 Suppl, 1.

1.11

 $\mathcal{L}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{i})$, where $\mathcal{L}(\mathbf{r}_{i})$ is the second secon

na ata su Na sasat

in the second constants if is

· · ·

化碱化化物碱酸钙 医马尔氏试验 计输入部分 网络马克尔 网络马克尔 计分子分子 网络马马克马马马马克马马马马

1.1