

有機溶劑對於黑鯛毒性之研究

林世榮·丁雲源

The toxicity of 9 organic solvents to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*.

Shih-Jung Lin and Yun-Yuan Ting

Organic solvent is one of the pollution substances of river and ocean. The research studied the acute toxicity of nine organic compounds to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*, the result summarized in the following:

1. The acute toxicity to black sea bream had significant difference between each solvents, and the toxicity were ranged from higher to lower as follows: p-cresol > phenol > tannic acid > toluene > xylene > chloroform > ethyl ether > acetone > methanol.
2. The organic compounds, easily dissolved in water with higher boiling and freezing point had higher toxicity than the compounds difficultly dissolved in water with lower boiling point. According to the Lc50 of black sea bream, the toxicity was divided into five grades, the first grade was p-cresol and phenol, the second grade was tannic acid and toluene, the third grade was xylene and chloroform, the fourth grade was ethyl ether and acetone, and the fifth grade was methanol. The multiple ratio toxicity of each grade was 1:1/10:1/34:1/485:1/867.

關鍵字：黑鯛、有機溶劑、毒性

Key words: black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*, organic solvent, toxicity.

前 言

黑鯛 (*Acanthopagrus schlegeli*) 是本省重要經濟養殖魚類之一，其肉質細嫩，為大眾所喜食，每年 2～4 月為繁殖期，除人工繁殖外，在沿海地區，皆可捕獲魚苗，以供業者飼養（湯與涂，1979；湯等，1979；李等，1983、1989）。近年來工業發展迅速，工業廢水未經處理，大量排放，以及農業上為免除病蟲害，提高產量，而大量使用農藥，導致河川、沿海水域生態環境，遭到破壞（鄭，1975；張與陳，1980；陳，1981；陳與丁，1989；Hung et al., 1981）；除直接受到重金屬與農藥為害外，值得注意的是工業廢水和農藥中的有機溶劑，亦不容忽視，尤其石化業、皮革業、印刷廠

、塑膠業、紡織業、造紙業與農藥廠等大量使用有機化合物，而這些有機溶劑，具有生物毒性，破壞神經系統，使組織軟化，細胞損傷，蛋白質變性，而失去正常生理調節功能；在濃度高時，引起生物急性毒性反應，而急速死亡；在低濃度，雖不致引起急速死亡，但會影響水生生物的攝食、成長、耗氧量和滲透壓，由於有機化合物對水生生物毒性之研究報告尚缺乏，因此本試驗目的在探討黑鯛受有機毒性之影響範圍與程度，以了解各種有機化合物對黑鯛的安全濃度，作為池塘管理和訂定水質基準的參考。

材料與方法

一、材 料

本試驗所採用黑鯛苗之體長為 5.04 ± 0.37 cm，體重為 3.89 ± 0.64 g，由台南分所人工繁殖之魚苗，試驗前將魚苗蓄養於 8 噸水泥池，每日投餵飼料二次，並加以打氣，經馴養二週後，選擇健康苗，供為試驗用魚。本次使用之有機化合物，含有對甲酚 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)、酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、單寧酸 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$)、甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、二甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)、氯仿 (CHCl_3)、乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、丙酮 (CH_3COCH_3)，與甲醇 (CH_3OH) 等 9 種，將以上各化合物先配成 1000 ppm 與 10000 ppm 之原溶液 (stock solution)。試驗用水，取經過濾曝氣七日以上之海水，其 pH 為 8.1 ~ 8.5，鹽度在 34 ~ 36 ‰ 之間，溶氧為 5.2 ~ 6.1 ppm 之間。

二、方 法

本試驗使用容量 25 公升方型塑膠桶，採用止水式生物試驗法，試驗時以過濾海水稀釋成各種不同濃度之有機溶劑海水溶液為 10 公升之試驗溶液，同時以不添加化合物之同樣海水為對照組。在正式試驗前，先做預備試驗，待求得各有機化合物對黑鯛百分之百的致死濃度與百分之百活存濃度後，繼續縮小濃度範圍再進入正式試驗；採雙重覆，每桶分別放入隨機取樣撈取之健康魚苗 10 尾；試驗期間，不餵食，打氣，每日更換試液一次，並加蓋。試驗前，先將各稀釋溶液之 pH 值調至 7.7 ~ 8.2 之間。毒性試驗以 48 小時為原則，隨時觀察魚苗中毒之狀況，在 24 小時與 48 小時終了，計算累積死亡數目；然後將各種有機溶劑之不同濃度與其累積死亡數，做相關分析，並由此迴歸線，求出各有機化合物之 Lc 50 (median lethal concentration)，並比較其毒性大小。

結 果

黑鯛忍受有機溶劑之毒性，隨藥劑不同，差異甚大。對甲酚 (P-cresol) 對黑鯛之相關毒性，如圖 1 所示，其相關程度高，24 小時與 48 小時之相關程度分別為 0.96 與 0.97。由迴歸直線得知 24 與 48 小時之 Lc 50 分別為 10.68 與 9.86 ppm，其對黑鯛毒性甚強，在 pH 7.8，水溫 29 °C，鹽度 35 ‰，含濃度 200 ppm 時，僅 30 秒，試驗魚全死，而在 30 ppm 時亦只需 2 分鐘就死亡，可見其毒性快速。

酚 (Phenol) 對黑鯛之毒性，亦很強，作用快速，僅次於對甲酚，如圖 2 所示，相關程度高，24 與 48 小時皆達 0.98；由迴歸直線方程式，得知 24 與 48 小時之 Lc 50 為 14.46 ppm 與 12.68 ppm。

單寧酸 (Tannic acid) 對黑鯛之毒性如圖 3 所示，當單寧酸加入海水約 2 分鐘即變乳白色，接著轉變為深棕色，而產生混濁現象，pH 降低，所以試驗須加以調整。由迴歸直線得知 24 與 48 小時 Lc 50 分別為 110.98 與 107.95 ppm，其相關程度分別為 0.94 與 0.91。

甲苯 (Toluene) 對黑鯛毒性，僅次於單寧酸，如圖 4 所示。當加入海水之溶液，無色透明，呈油性，由圖 4 顯示，其 24 與 48 小時之 Lc 50 分別為 152.90 與 136.09 ppm，相關程度分別為 0.97 與

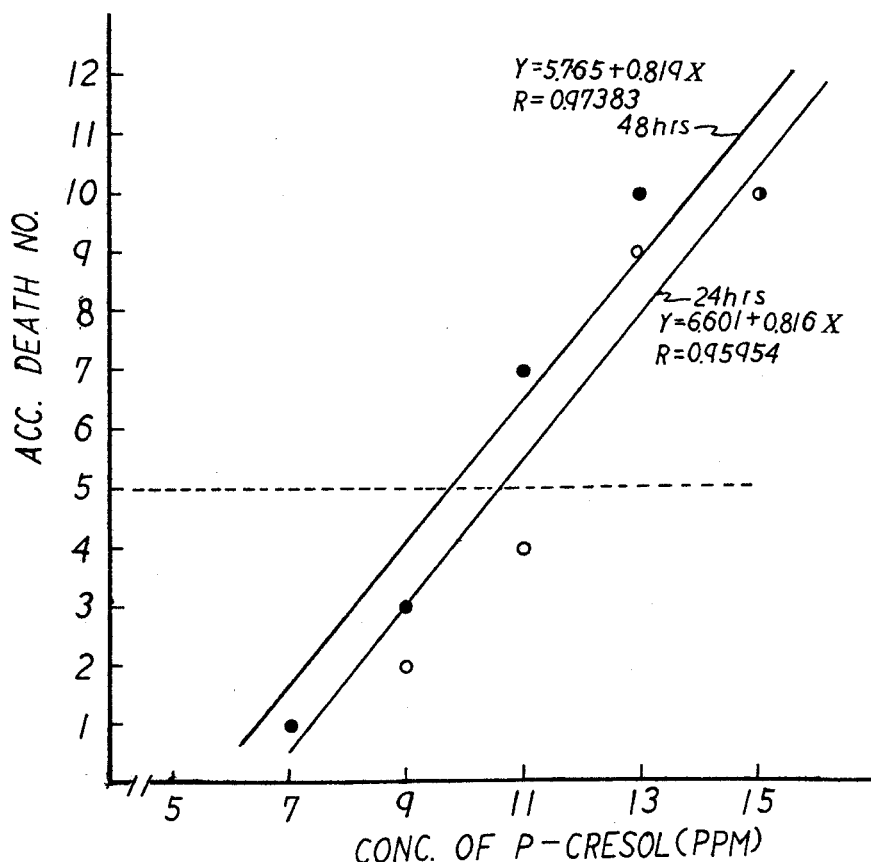


圖1 對甲酚對黑鯛24與48小時累積死亡數之相互關係

Fig.1 The correlation between P-cresol concentration and accumulative death number at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*.

0.98。在 pH 7.8，鹽度 35‰，水溫 29℃ 時，含甲苯 300 ppm 之海水溶液，經 10 分鐘，試驗魚全斃死，在 200 ppm 亦只需 23 分鐘就全部死亡，但降到 100 ppm 經 24 小時則未死亡。

二甲苯 (Xylene) 對黑鯛毒性比甲苯弱，在 pH 7.7，鹽度 35‰，水溫 28.5℃，含二甲苯 500 ppm 之海水溶液，經 1 小時，試驗魚全死，而 300 ppm 只死亡 2 尾，200 ppm 未死亡。由圖 5 得知，其對黑鯛在 24 與 48 小時之 Lc_{50} 分別為 355.58 與 351.88 ppm，其相關程度分別為 0.92 與 0.94。

黑鯛對氯仿 (Chloroform) 之毒性，在 pH 7.7~8.0，鹽度 34.5‰，水溫 29℃，含氯仿 1000 ppm 之海水溶液，試驗魚在 3 分鐘死亡，600 ppm 則約 1 小時死亡，當魚苗放入含氯仿溶液，則體色變黑，無法保持平衡，由圖 6 顯示，其 24 與 48 小時之 Lc_{50} 分別為 491.84 與 470.94 ppm，相關程度分別為 0.96 與 0.98。

乙醚 (Ethyl) 之沸點低，只有 34~35℃ 之間，揮發性強，在 pH 7.8~8.1，鹽度 35‰，水溫 28.5℃，含乙醚 8000 ppm 之海水溶液，在 30 秒內則昏倒死亡，在 7000 ppm 經 5 分鐘失去平衡，20 分鐘死亡，在 5000 ppm 約 30 分鐘，失去平衡。其對黑鯛之毒性，由圖 7 顯示 24 與 48 小時之 Lc_{50} 分別為 5248.18 與 5111.65 ppm，相關程度分別為 0.98 與 0.99。

丙酮 (Acetone) 之沸點為 55.5~57℃，易揮發，在 pH 7.8，鹽度 34.5‰，水溫 28.7℃，含丙酮 8000 ppm 之海水溶液，約 1.5 小時，試驗魚全斃死，而 5000 ppm 以下，經 24 小時，未見死亡。丙酮對黑鯛之毒性，由圖 8 得知，24 與 48 小時之 Lc_{50} 分別為 6938.31 與 6798.93 ppm，其相關程

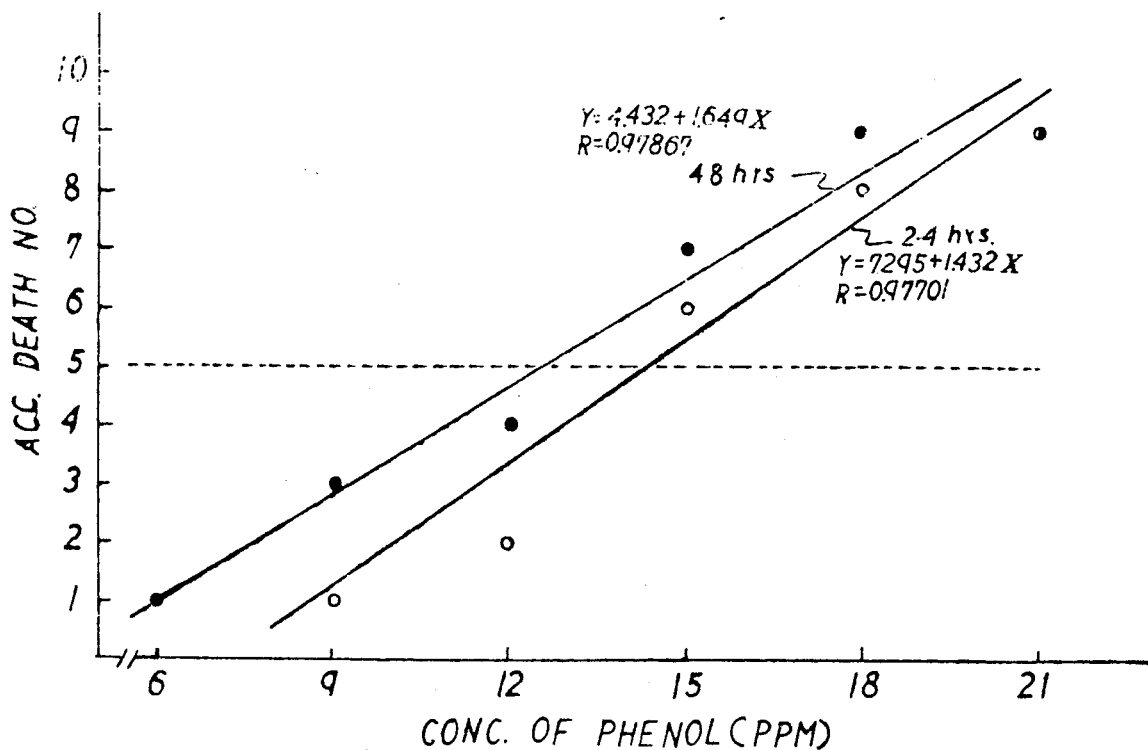


圖 2 酚對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係

Fig. 2 The correlation between Phenol concentration and accumulative death number at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*.

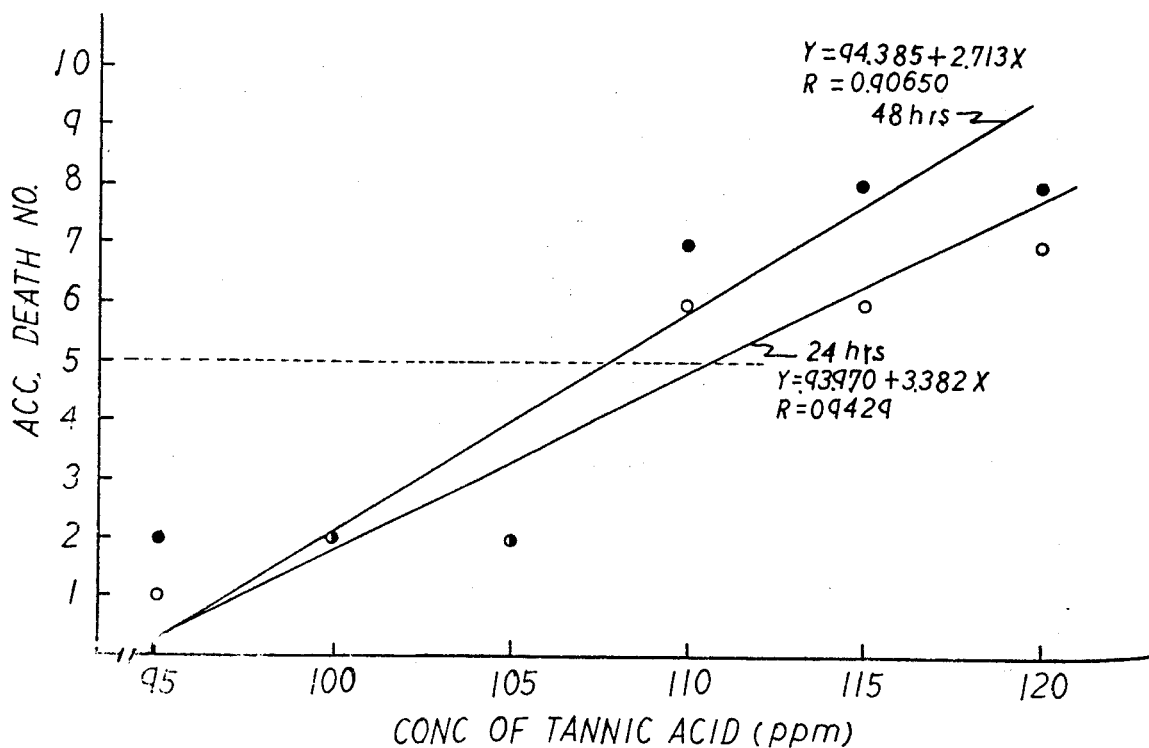


圖 3 單寧酸對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係

Fig. 3 The correlation between Tannic-acid concentration and accumulative death number at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*.

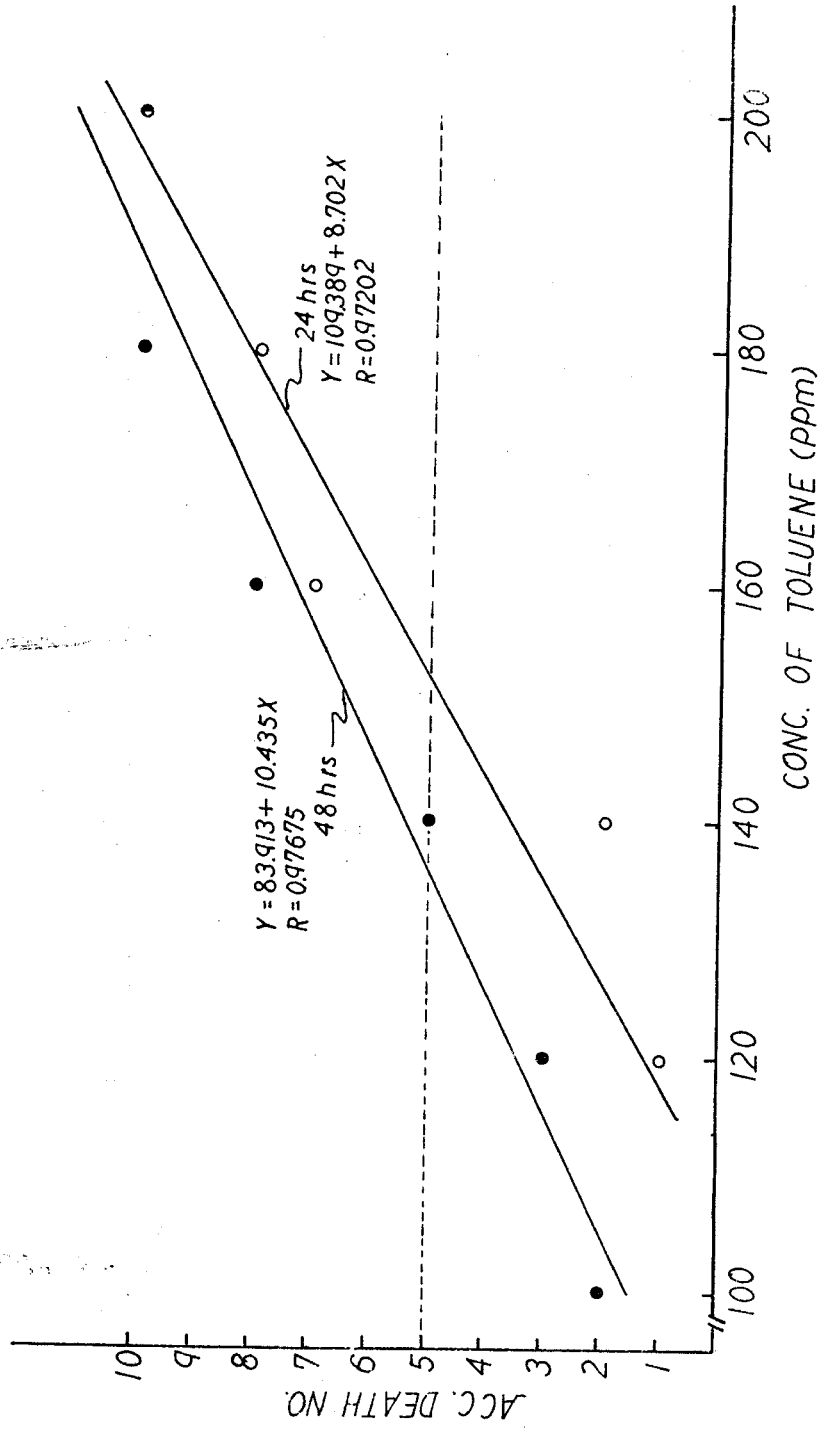


圖 4 甲苯對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
Fig. 4 The correlation between Toluene concentration and accumulative death number of
24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

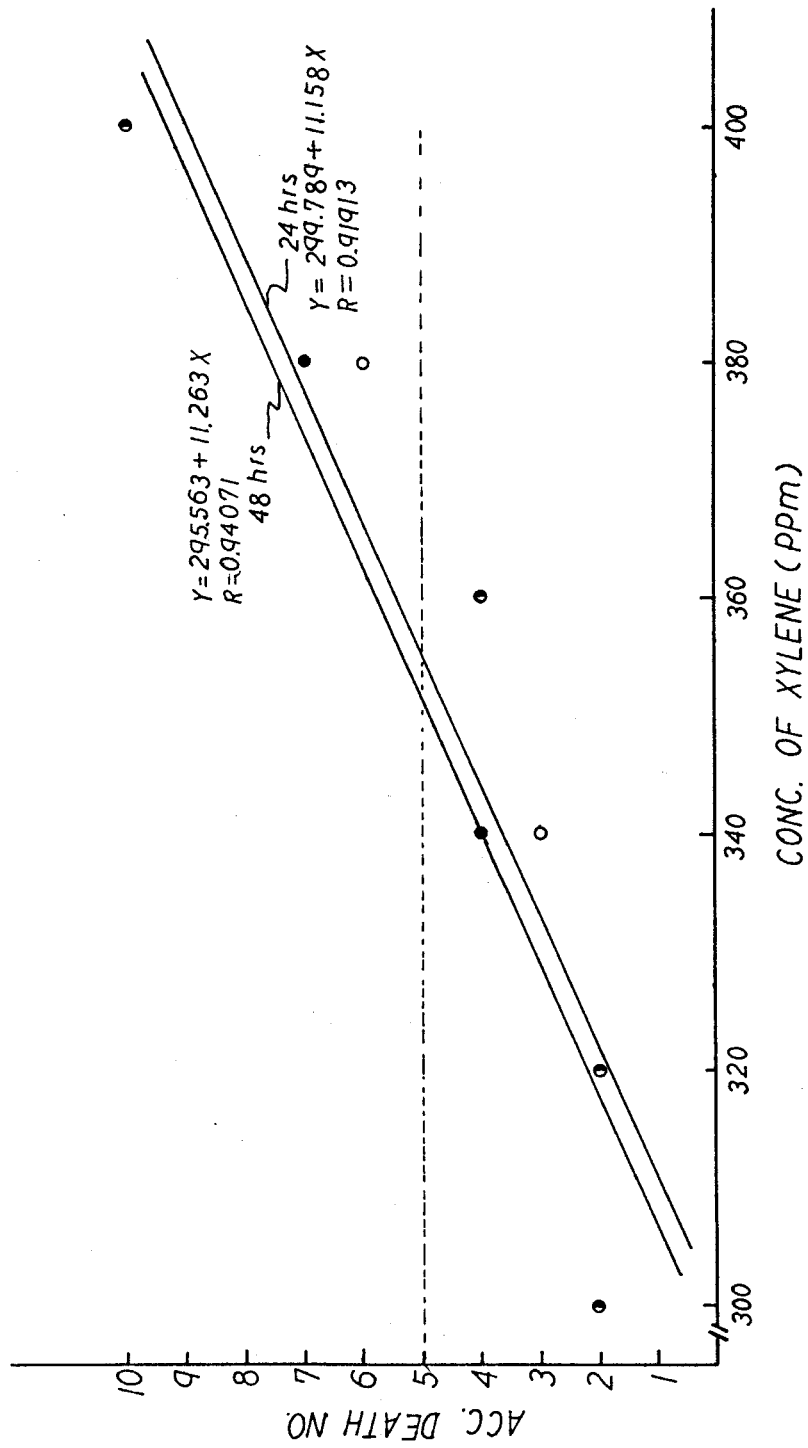


圖 5 二甲苯對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
Fig. 5 The correlation between Xylene concentration and accumulative death number at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

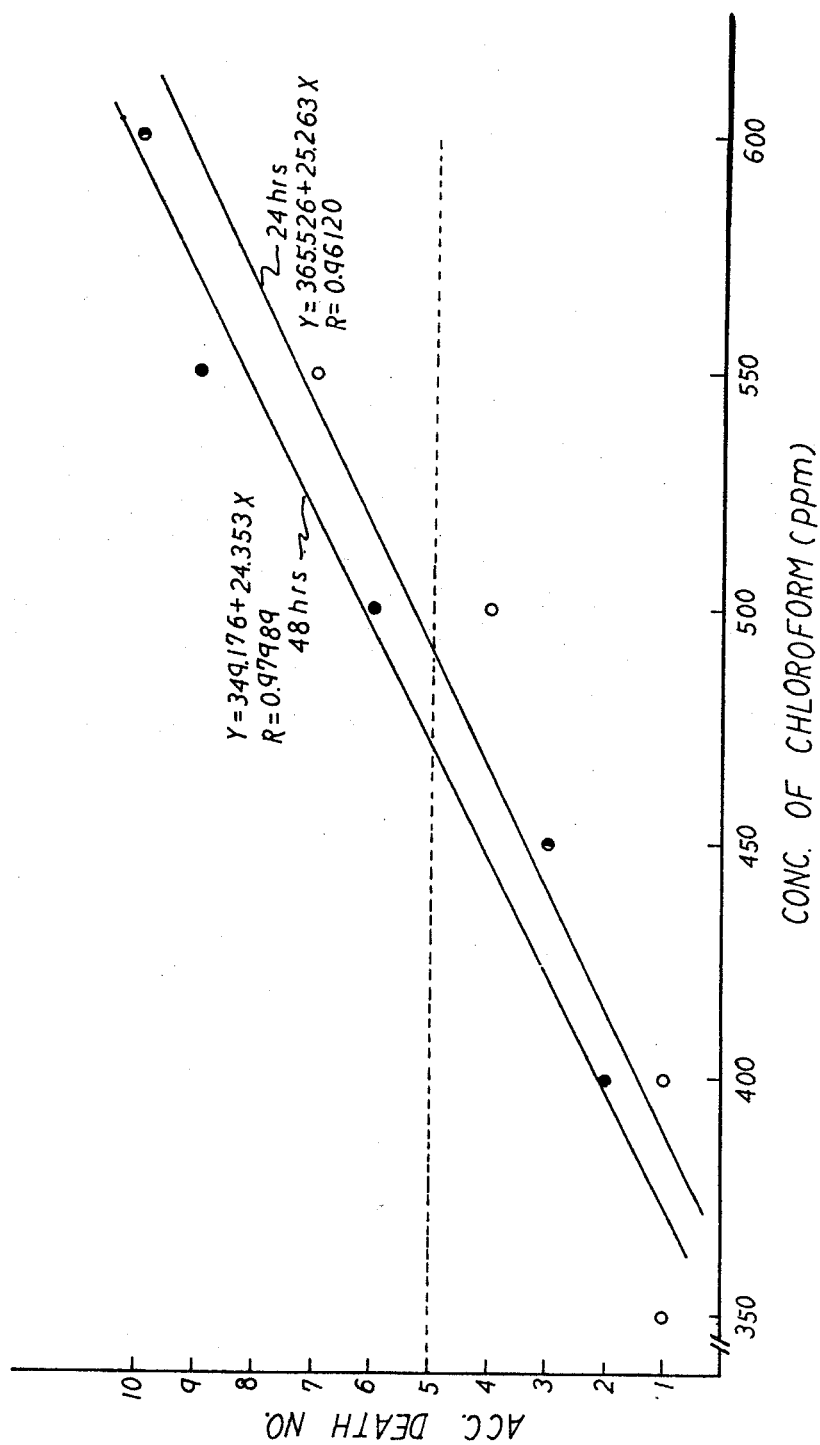


圖 6 氣仿對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
 Fig. 6 The correlation between Chloroform concentration and accumulative death number at 24hrs and 48hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

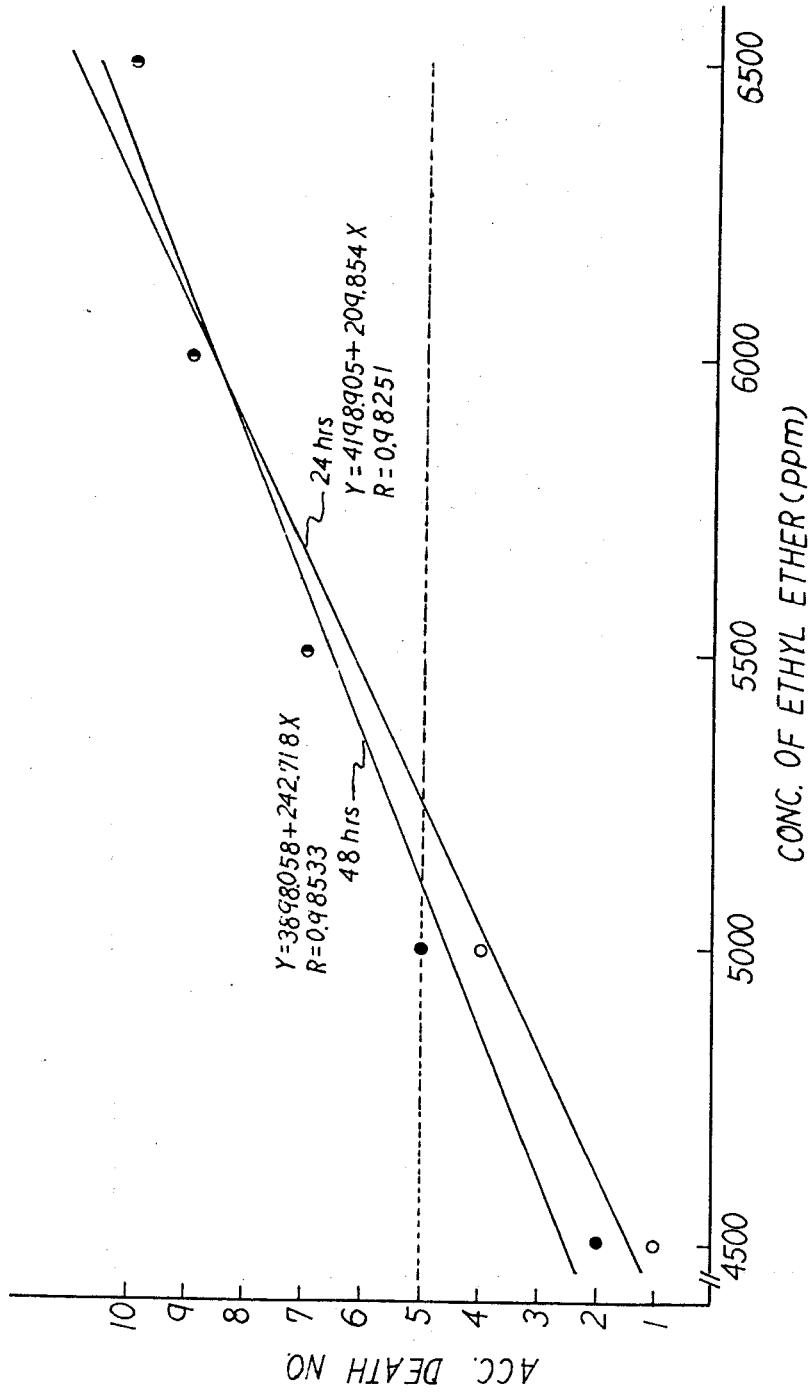


圖 7 乙醚對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
Fig. 7 The correlation between Ethyl ether concentration and accumulative death number at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

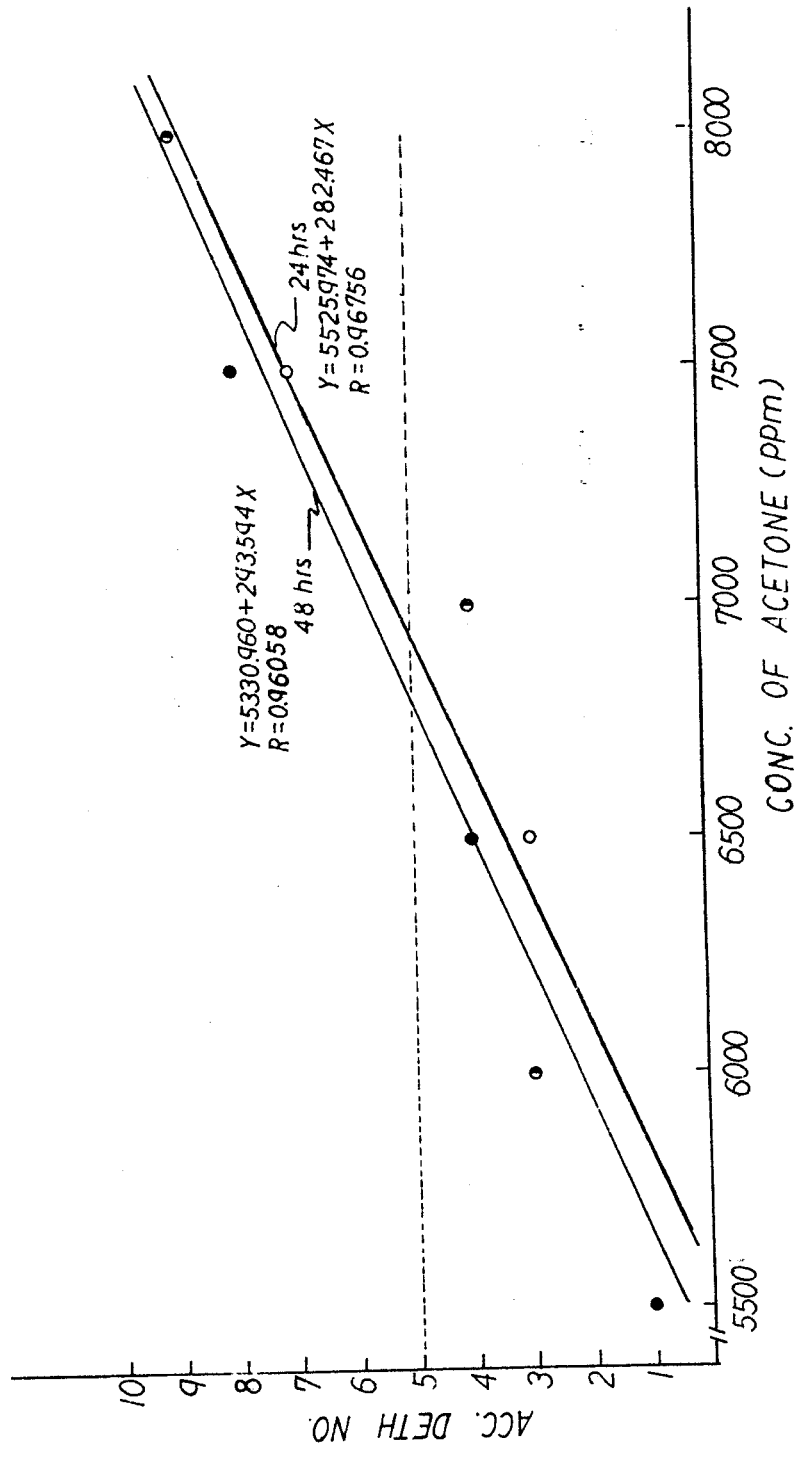


圖8 丙酮對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
Fig.8 The correlation between Acetone concentration accumulative death number at 24 hrs and 48hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

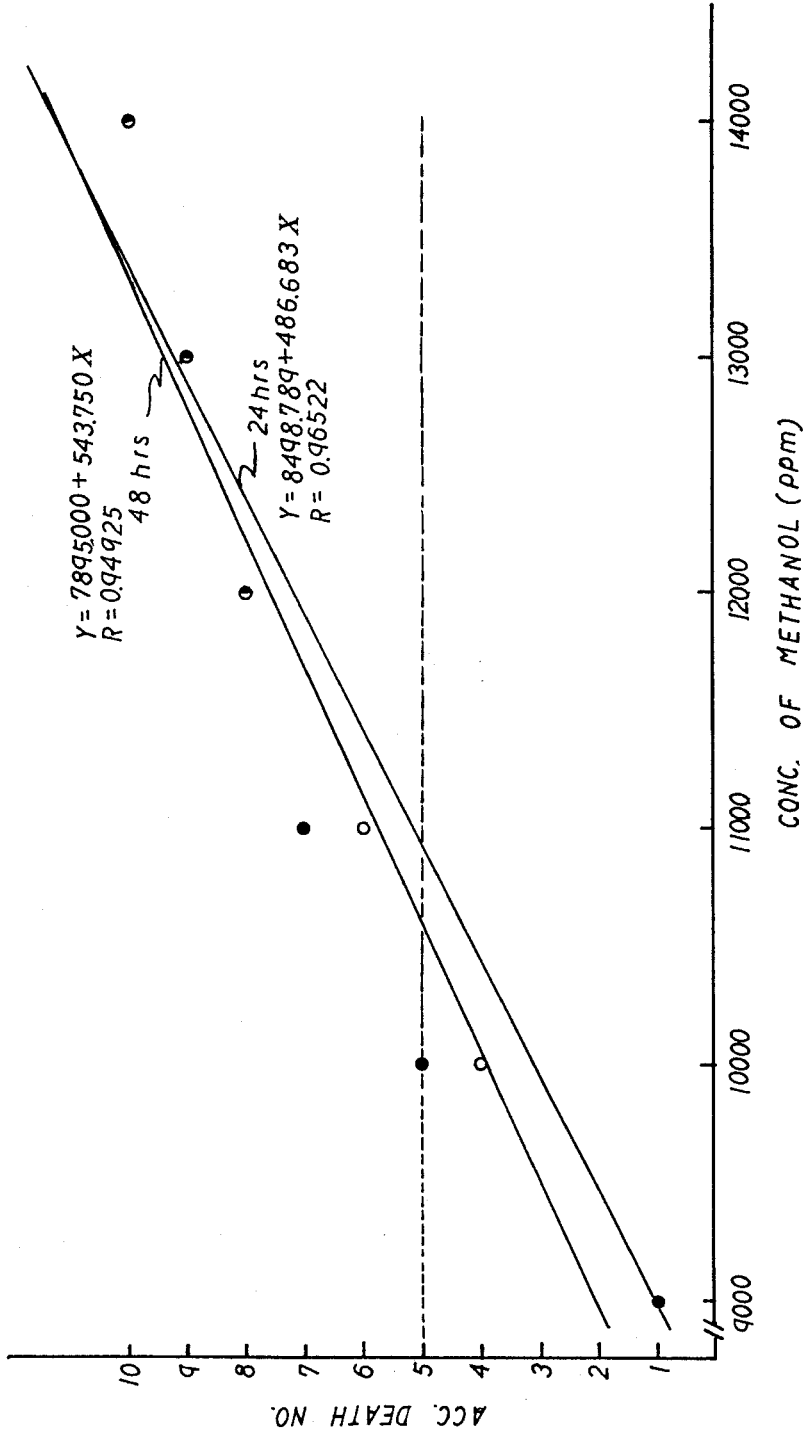


圖9 甲醇對黑鯛 24 與 48 小時累積死亡數之相互關係
 Fig.9 The correlation between Methanol concentration and accumulative death number
 at 24 hrs and 48 hrs to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

度分別為 0.97 與 0.96。

甲醇 (Methanol) 屬於酒精類，沸點亦低，約在 64 ~ 66 °C，容易揮發，毒性相對降低，在 pH 8.1，鹽度為 35 ‰，水溫 28 °C，含甲醇 16000 ppm 之海水溶液，需經 3 小時，試驗魚才死亡，而降到 9000 ppm 以下，則 24 小時內未發生死亡。甲醇對黑鯛之毒性，由圖 9 顯示，24 與 48 小時之 Lc 50 分別為 10932.20 與 10593.75 ppm。

綜合上述 9 種有機化合物對黑鯛急速毒性影響，隨著種類不同，則毒性差異大，依各種藥劑對黑鯛之半致死濃度 (表 1)，其毒性依序為對甲酚 > 酚 > 單寧酸 > 甲苯 > 二甲苯 > 氯仿 > 乙醚 > 丙酮 > 甲醇。

表 1 有機溶劑對黑鯛之半致死濃度

Table 1 The Lc 50 values (ppm) of nine organic solvents to black sea bream *Acanthopagrus schlegeli*.

Organic solvents	Black sea bream	
	24 hrs	48 hrs
P-cresol	10.68	9.86
Phenol	14.46	12.68
Tannic acid	110.88	107.95
Toluene	152.90	136.09
Xylene	355.58	351.88
Chloroform	491.84	470.94
Ethyl ether	5248.18	5111.65
Acetone	6938.31	6798.93
Methanol	10932.20	10593.75

討 論

目前本省河川，沿海已遭受污染，而引起魚蝦貝類大量死亡 (鄭, 1975; 陳, 1981; Hung et al., 1981)，這些污染源包含工業廢水、畜產排泄物，都市污水、垃圾滲出液、農業迴歸水等，其較具毒性之物質，不外重金屬、農藥、豬糞尿排泄物，而具毒性之有機溶劑則較少被用來討論對水中生物之毒害作用。一般污染物對水中生物的毒性，隨著生物種類、濃度、暴露時間與當時水質狀況的不同而有差異 (Mckim et al., 1971; Carrol et al., 1979)，有機溶劑對水中生物的毒性與重金屬及農藥一樣，亦隨種類、濃度、暴露時間、水質、生物種類及年齡而有不同 (林, 1981、1988; Kurp, 1980)。

本試驗共使用 9 種有機化合物，其對黑鯛之毒性，以 Lc 50 來作比較，結果其毒性依序為對甲酚 > 酚 > 單寧酸 > 甲苯 > 二甲苯 > 氯仿 > 乙醚 > 丙酮 > 甲醇 (圖 10)，從這 9 種有機化合物之毒性約可分為 5 級，一級毒性為對甲酚、酚；二級毒性為單寧酸、甲苯；三級毒性為二甲苯、氯仿；四級毒性為乙醚、丙酮；五級毒性為甲醇；而其毒性倍數比例為 1 : 1 / 10 : 1 / 34 : 1 / 485 : 1 / 867

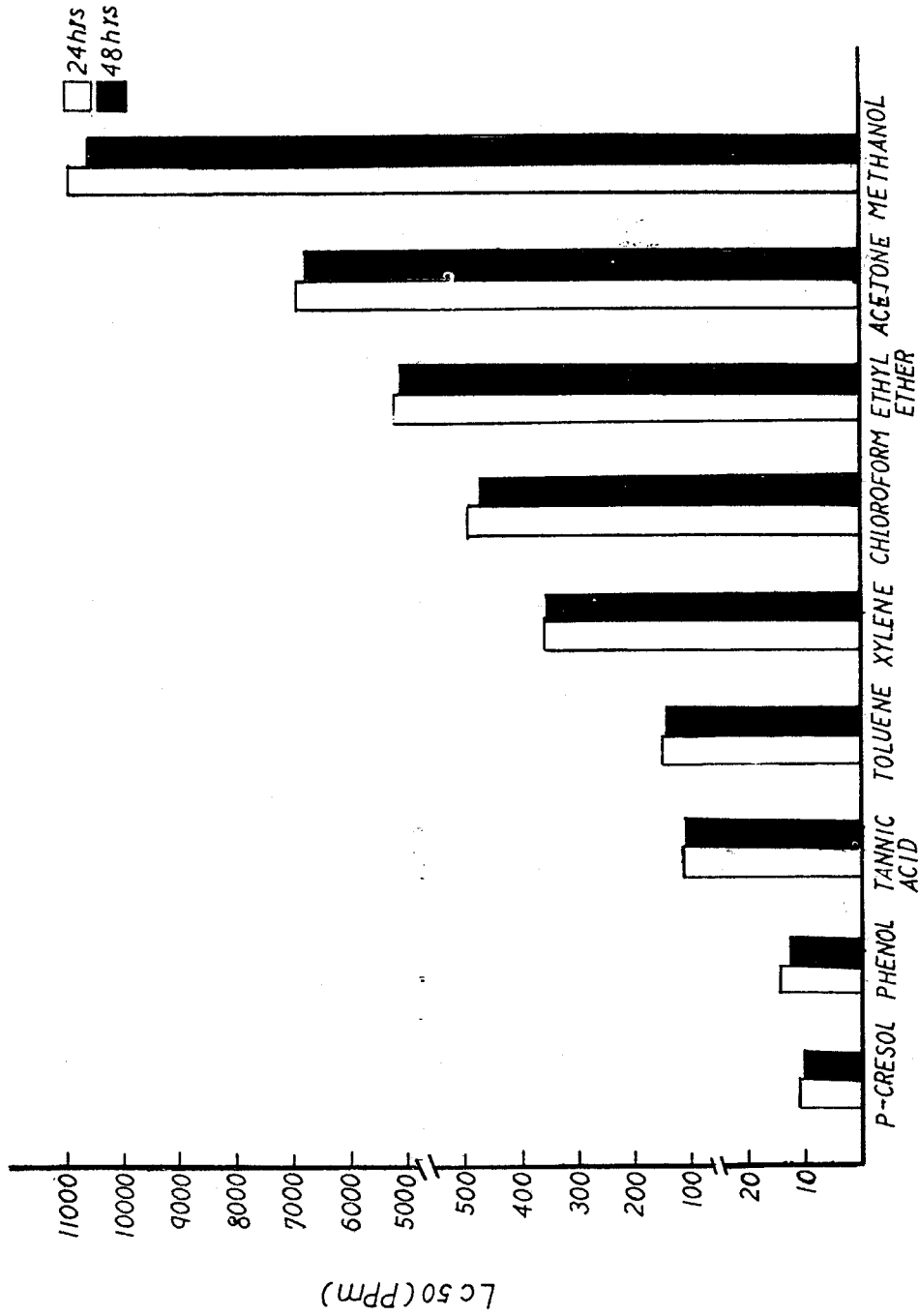


圖 10 有機溶劑對黑鯛毒性之比較
 Fig.10 A comparison of Lc 50 of nine organic solvents to black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*.

對甲酚與酚屬第三石油類，有毒液體，沸點高大約在 199 ~ 203 °C，冷固點亦高大約 32 °C，可供製成有機化學藥品、殺蟲劑、消毒劑、防腐劑、塗料與樹脂等；具有生物毒性，可使蛋白質變性，造成細胞溶解與破壞。單寧酸有二種構造式，本次使用試劑之化學式為 (C₁₄H₁₀O₉)，黃色粉末，具澀味，能溶於水與酒精，不溶於丙酮和乙醚，可供為酒精變性劑、化學中間劑與鞣劑之用，具軟化組織功能。甲苯屬第一石油類，比重 0.86 ~ 0.87，沸點 110 ~ 111.5 °C，不溶於水，做為化學中間物、溶劑之用。二甲苯屬於第二石油類，為無色芳烴液體，比重 0.86 ~ 0.87，沸點 138.5 ~ 141.5 °C，可供為溶劑、化學中間物、樹脂。氯仿(三氯甲烷)為無色甘味液體，比重 1.49 ~ 1.50，沸點較低在 60 ~ 62 °C，易揮發，可供麻醉劑、溶劑之用。其他乙醚、丙酮與甲醇之比重低，分別為 0.71、0.79 與 0.79，沸點低分別為 34.5、56 與 65 °C，容易揮發。乙醚為無色液體，稍為溶於水，可作溶劑與試劑。丙酮亦是無色液體，屬第一石油類，有芳香氣味，作為溶劑、藥物、有機合成、樹脂、橡膠之用。甲醇屬酒精類，無色液體，能與水、酒精、乙醚混溶，作為製造甲醛、抗凝劑與溶劑之用。由以上有機化合物之特性，得知在沸點低，易揮發，不易溶於水之溶劑，對黑鯛毒性較低，諸如：氯仿、乙醚、丙酮、甲醇；而沸點高，冷固點高，溶於水之溶劑，對黑鯛之毒性則較強，諸如：對甲酚、酚。

海洋污染物對水生生物之毒性，大都認為濃度愈高毒性亦愈大(林, 1981、1988; 張, 1980; Chen, 1975、1979; Conner, 1972)。重金屬易與生物體內之蛋白質及表皮黏液結合，故其毒害是抑制酵素的活性及喪失代謝功能，呼吸作用無法進行，以致缺氧而死(Chen, 1975; Skidmore, 1970)。農藥主要作用，在於刺激或抑制神經系統以及破壞酵素的作用(Minchew et al., 1980; Sohidi, 1980; 張, 1980)。而本試驗所用之化學有機溶劑對於水生生物之毒性，在於使蛋白質變性，軟化或固定組織，刺激或抑制神經系統或破壞酵素的作用。林(1988)報告中指出，以低濃度之酚、單寧酸與二甲苯對虱目魚、草蝦之成長、活存率與對照組及安全濃度組，有顯著差異，且隨濃度增高而影響愈大；酚、單寧酸、二甲苯與丙酮等有機化合物對虱目魚之 48 小時半致死濃度分別為 30.25 ppm、92.04 ppm、556.25 ppm 與 6980.00 ppm。而本試驗酚對黑鯛之 48 小時 Lc 50 為 12.68 ppm，與對虱目魚之毒性相差將近 2.3 倍，這與魚種和水質條件不同有關，但可知黑鯛對酚之容忍度較為敏感，今石化業發達，對酚污染是值得重視的。二甲苯對黑鯛與虱目魚之毒性仍以黑鯛之容忍度較低。而單寧酸與丙酮對黑鯛與虱目魚之毒性，則很相近。這四種有機化合物對黑鯛與虱目魚之毒性強弱是一樣的，依序為酚 > 單寧酸 > 二甲苯 > 丙酮。在沸點低，易揮發之化學溶劑，以 24 小時毒性較強，隨時間增加，日光照射與細菌分解而毒性降低，經 48 小時後，則死亡漸少。

在各種有機化合物之不同濃度組與其累積死亡數目間作相關分析，大多屬於正相關，即濃度愈高，死亡數愈多，且兩變數具有高度的相關性 ($R > 0.91$)。

多數有機溶劑之毒性，不屬急性，而屬於慢性，因有些濃度已高出一般養殖用水數百倍之多，值得注意的是在低濃度時的亞致死效應—攝餌不良、抗病力弱、成長緩慢，以及降低商品價值之異臭味問題，如以酚類為異臭基因，其容許界限值為 0.05 ppm，以石油乙醚抽出物之著臭界限為 1.7 ppm (日本水產資源保護協會, 1965)。

各種有機溶劑對黑鯛之安全濃度 (Biologically safe concentration)，可依 48 小時之 Lc 50 值(表 1) 乘以實施係數 0.1 (日本水產資源保護協會, 1965; Water quality criteria, 1968)，所得之值可供水產用水基準之參考。致於有機溶劑對其生理影響，宜加強研究與急性毒性結果，相互配合，以為將來訂定水產用水水質基準之參考。

摘 要

有機溶劑是河川、海洋污染物之一。本報告共探討 9 種有機化合物對於黑鯛 (*Acanthopagrus schlegeli*) 急速毒性影響，茲將所得結果列述如下：

1. 各種有機溶劑對黑鯛急性毒性，有顯著差異，並隨濃度增加其毒性愈強，毒性大小依序為對甲酚 > 酚 > 單寧酸 > 甲苯 > 二甲苯 > 氯仿 > 乙醚 > 丙酮 > 甲醇。
2. 有機化合物之沸點與冷固點高，易溶於水者比沸點低，易揮發，不易溶於水者之毒性強。依對黑鯛之 Lc 50，其毒性可分為 5 級，第一級毒性為對甲酚與酚，第二級毒性為單寧酸與甲苯；第三級毒性為二甲苯與氯仿；第四級毒性為乙醚與丙酮；第五級毒性為甲醇。各級毒性倍數比例為 1 : 1 / 10 : 1 / 34 : 1 / 485 : 1 / 867。

謝 辭

本試驗承本分所李榮涼先生提供黑鯛苗及陳萬生先生之鼎力協助，得以完成，特此致謝。

參 考 文 獻

1. 日本水產資源保護協會 (1965). 水產用水基準, 1-2.
2. 鄭森雄 (1975). 臺灣西南沿海養殖貝類大量死亡原因之研究, JCR. Fish. Rept. 18: 1-48.
3. 湯弘吉、涂嘉猷 (1979). 黑鯛養殖試驗, 中國水產, 319: 3-8.
4. 湯弘吉、涂嘉猷、蘇偉成 (1979). 黑鯛人工繁殖試驗—人工受精、孵化幼苗的培育, 中國水產, 322: 3-10.
5. 陳弘成、謝明慧 (1979). 重金屬對蝦類急速毒性之研究, 中國水產, 316: 3-10.
6. 陳全豐、陳弘成 (1980). 海洋污染物對蝦苗之毒性研究, 中國水產, 343: 15-22.
7. 陳弘成 (1981). 繁殖場草蝦苗大量死亡之研究, 中國水產, 343: 15-22.
8. 林世榮 (1981). 汞、銅、鋅, 對淡水蝦與虱目魚之急速毒性試驗, 中國水產, 339: 20-25.
9. 李榮涼、莊健隆、丁雲源、李東慶 (1983). 黑鯛飼料試驗—對蛋白質需求量之初步探討, 中國水產, 366: 5-10.
10. 林世榮 (1988). 有機溶劑對虱目魚、草蝦、文蛤之毒性及對生長之影響, 臺灣省水產試驗所試驗報告, 44: 239-251.
11. 李榮涼、張嘉鑫、丁雲源 (1989). 養殖魚業技術推廣改進—確立黑鯛種苗生產技術, 臺灣省水產試驗所試驗報告, 47: 253-258.
12. 陳萬生、丁雲源 (1989). 低濃度濃藥對虱目魚、草蝦、文蛤等成長影響, 臺灣省水產試驗所試驗報告, 46: 251-260.
13. Carrol, J.J., Etlis, S.J. and Oliver, W.S. (1979). Influences of hardness constituents on the acute toxicity of cadmium to brook trout (*Salvelinus fontinalis*). Bull. Environm. Contam Toxicol. 22: 575-581.
14. Chen, H.C. (1975). Some effects of heavy metals on the prawn, *Palaemon elegans*, Ph.D. thesis, Liverpool Univ. p.163.
15. Conner, P.M. (1972). Acute toxicity of heavy metals to some marine larvae. Mar. Pollut. Bull. 3: 190-192.
16. Hung, T.C., Chen, J.C., Lin, L.P. and Fan, K.L. (1981). Water pollution study on shell-fish cultivating area of western coast of Taiwan. Inst. Oceanogr. National Taiwan Un-

- iversity. Spec. Publ. 31 : 1-30.
17. Kurp, M.L. (1980). Interactions between the solvent acetone and the pyrethroid insecticide permethrin on activities of the bluegreen algae, *Anabaena*. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24 : 562-569.
 18. McKim, J.M. and Benoit, D.A. (1971). Effects of long-term exposure to copper on survival growth and reproduction of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) J. Fish. Res. Board Can. 28 : 655-662.
 19. Minchew, C.D., Hunsinger, R.N. and Gilles, R.C. (1980). Tissue distribution of mirex in adult crayfish (*Procambarus clarhi*), Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24 : 522-526.
 20. Sahid, I.K.A. and Ramana Rao, K.V. (1980). Correlation between subacute toxicity of malathion and acetylcholinesterase inhibition in the tissue of teleost *Tilapia mossambica*. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24 : 711-718.
 21. Skidmore, J.F. (1970). Respiration and osmoregulation in rainbow trout with gills damage by zinc sulphate. J. Exp. Biol. 52 : 481-494.
 22. Water Quality Criteria (1968). F.M.P.C.A. U.S. Dept of Interior.