



## 稀土元素在渔业上的应用

Application of rare earth elements in fisheries

韩希福 王军萍

(河北大学生物系, 保定 071002)

Han Xifu Wang Junping

(Department of Biology, Hebei University, Baoding 071002)

**关键词** 稀土元素, 渔业, 促生长

**Key words** rare earth element, fishery, enhancement

稀土元素的化合物已广泛应用于电子技术、原子能工业、玻璃及制陶工业、石油、化工、医学、农业等领域。稀土元素对渔业的影响和在渔业上的应用也引起了人们的注意。在过去二、三十年中, 有关学者测定了水体和部分水生动物体内稀土元素的含量, 研究了稀土对少数几种水生生物的毒性, 报道了池塘施用稀土和饵料中添加稀土的增产效果和防病治病作用, 并初步研究了稀土的作用机理<sup>[1-3]</sup>。

### 1 天然水体中的稀土元素

全球水圈中稀土元素的含量很低, 其中以镧含量最高。渤海湾中以镧浓度最高, 约为太平洋北部表层中的 5.14 倍<sup>[4]</sup>。淡水中的资料仅见有关金沙江稀土元素含量的报道<sup>[5]</sup>。天然水体中稀土元素含量很低, 一般达不到对生物活性产生效应的最低浓度, 更不会产生毒副作用。

### 2 稀土对水生动物的毒性作用

胡泗才<sup>[6]</sup>研究了硝酸稀土对几种鱼类和蛙类的急性毒性。结果表明, 鲢、草鱼、金鱼、泥鳅对硝酸稀土 24 h 的中间忍受限分别为 14.0、33.61、39.45、71.50 mg/L。以 96 h 中间忍受限的 1/10 推算的安全浓度依次为 0.937、3.182、3.600 和 6.575 mg/L。大蟾蜍蝌蚪 24 h 的中间忍受限为 470.9 mg/kg, 黑斑蛙蝌蚪为 407.5 mg/kg。中华大蟾蜍皮下注射及灌胃的 LD<sub>50</sub> 分别为 (1.67 ± 0.255) 及 (4.10 ± 0.481) g/kg, 黑斑蛙皮下注射及灌胃的 LD<sub>50</sub> 分别为 (0.84 ± 0.133) 及 (5.65 ± 0.622) g/kg。胡泗才<sup>[7]</sup>进行了硝酸稀土对鳊类的毒性试验。结果隆线鳊对硝酸稀土的中间忍受限度 24 h 为 38.67 mg/L, 48 h 为 32.09 mg/L。在 24 ~ 31℃ 的水温下, 用含 0.039、0.195 及 0.390 mg/L 硝酸稀土的培养液连续培养隆线鳊, 对亲代、子 1 代的繁殖力, 亲代、子 1 代及子 2 代的生存率和生命期限等均未见明显的不良影响。从以上结果看出, 硝酸稀土对鲢、草鱼、金鱼、泥鳅、隆线鳊及蝌蚪, 48 h 的 TLm 值都大于 10 mg/L, 因此硝酸稀土属低毒物质。不同的水生动物对稀土耐受能力有差别, 蝌蚪最高, 底层鱼类的忍耐力高于中上层鱼类, 隆线鳊的忍耐力与金鱼相似。

收稿日期 1997-04-28

### 3 水生动物对稀土元素的富集作用

天然水体中的稀土元素经体表、鳃或饵料生物等途径进入水生生物体内,使水生生物身体组织中具有一定的本底值,其数值大小与环境水体中稀土的含量密切相关。已测定的水生动物有鲤、草鱼、团头鲂、鲫、梭鱼、青海湖裸鲤、中国对虾、南极磷虾等<sup>[8,9]</sup>。从这些结果看,同一水体中各种鱼肌肉中每种稀土元素的含量差别很小,这可能是因为它们处于相同的稀土浓度下,而且具有相同的代谢机制。梭鱼和虾肌肉中稀土元素的含量比淡水鱼体中的含量高,这可能是因为海水中稀土元素含量较淡水的高。同一种动物,不同的组织,稀土元素的含量差别很大,梭鱼依次为: 鳍( $697.3 \times 10^{-6}$ ) > 骨( $497.9 \times 10^{-6}$ ) > 鳞( $413.9 \times 10^{-6}$ ) > 鳃( $368.3 \times 10^{-6}$ ) > 肝( $32.5 \times 10^{-6}$ ) > 卵巢( $25.16 \times 10^{-6}$ ) > 肌肉( $22.86 \times 10^{-6}$ ) > 肠( $1.71 \times 10^{-6}$ ); 青海湖裸鲤顺序为: 骨( $98.62 \times 10^{-6}$ ) > 鳞( $90.13 \times 10^{-6}$ ) > 鳃( $44.75 \times 10^{-6}$ ) > 肠( $14.14 \times 10^{-6}$ ) > 肝( $8.68 \times 10^{-6}$ ) > 卵巢( $7.06 \times 10^{-6}$ ), 含量较多的是鳍、鳞、鳃和骨, 内部器官较少。这提示鳍、鳞和鳃这些暴露在水中的器官可能具有较多的稀土吸附, 而积累主要发生在骨骼中。中国对虾及南极磷虾的外骨骼中稀土元素的含量远远高于肌肉和卵巢可能也出于同样原因。不同组织中虽然各种稀土元素的含量顺序有差别, 但无规律性。稀土在水生生物体内生物富集作用的研究很少, 王晓蓉等<sup>[10]</sup>研究小球藻对有机酸稀土配合物的富集, 发现富集作用符合表面配合模型。并以鲤为试验生物, 室内模拟研究了轻[La( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O]、中[Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]、重[Yb( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O]稀土元素在鱼体主要部分的分布和累积<sup>[12]</sup>。试液稀土元素浓度为0.50 mg/L(接近于实际环境的使用值)时, 鱼体各部分富集能力顺序为: 内脏>鳃>骨>肌肉, 内脏富集能力最强, 主要可食部分肌肉的富集最少。鳃>骨>肌肉, 这一顺序与自然水体中测定的结果相同, 但天然水体中肠、肝、卵巢等内脏中稀土的含量均小于鳃。研究还发现: 轻、中、重稀土元素之间没有协同拮抗作用。鱼体各部分对稀土的富集在30 d和40 d达到或接近平衡。鱼体对不同稀土元素的富集能力差异明显, 对重稀土的富集能力最弱, 这一点具有积极意义。

### 4 稀土在渔业生产中的应用

用含镧饵料(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)饲喂鲤, 发现含La 20 mg/kg对促进鲤摄食和生长的效果最为明显<sup>[12]</sup>。湖南省1987~1991年累计推广面积达6700 hm<sup>2</sup>, 增加收入3 000多万元。投喂稀土, 使草鱼种成活率提高13.1%, 鲢成活率提高12.0%, 草鱼、鲢、鳙、鲤产量分别增加11.1%、33.1%、22.8%、18.3%, 鱼的含肉率提高14.8%, 干样蛋白质含量提高2.7%<sup>[13,14]</sup>。张芳捷报道“七五”期间稀土养鱼示范2 000 hm<sup>2</sup>多, 增产14%~18%, 成活率提高14%, 对防治草鱼赤皮、肠炎、烂鳃等病有明显效果。近20年来推广面积660万hm<sup>2</sup>, 增加效益20亿元。石文雷<sup>[15]</sup>报道了Vc稀土作为饵料添加剂对团头鲂、草鱼、青鱼、鲤、鲫、鲢、鳙等的饲养效果、Vc稀土在草鱼体内的分布及残留量分析结果证明, 饲料中添加适量的Vc稀土(团头鲂36.94~42.77 mg/kg, 草鱼54.56~58.87 mg/kg), 不仅能促进鱼体生长、降低饵料系数, 而且还能增强抗病能力、提高成活率。采用Vc稀土饲养的鱼体中未见明显的稀土残留, 试验组与对照组中都是鳃、鳃中含量较高, 鱼肉中无残留, 骨、内脏等有微量残留。说明在水产养殖中36~60 mg/kg的用量是安全的。王淑勤<sup>[16]</sup>对草鱼养殖塘泼洒“常乐”稀土(0.5 mg/kg)兼投喂含“常乐”10 mg/kg饵料, 投喂率为体重的5%, 体重增长率较对照组提高20.2%~26.8%, 并发现施用“常乐”3 d后, 池塘初级生产力提高。刘路洲<sup>[17]</sup>采用不同添加量的Vc稀土氧化物进行网箱养鲤试验, 增重率提高12.3%~25%, 添加量以43 mg/kg为宜。添加稀土甲壳素使鳊的生长速度增加<sup>[18]</sup>。何望等<sup>[19]</sup>报道, 0.05~0.2 mg/kg的硝酸稀土可使三角帆蚌对水体Ca<sup>2+</sup>的吸收率提高1.20~3.25倍, 以0.1 mg/kg效果最显著, 在此浓度下增重率比对照组提高12.07%, 壳长增长约提高71.43%。张元培<sup>[20]</sup>用稀土处理三角帆蚌, 珍珠出产率提高, 单位粒重增加, 珠体完整, 光泽好, 可能是稀土改善了蚌体的Ca<sup>2+</sup>代谢。La元素能使中国对虾的卵子孵化率提高17.1%~23.5%, 无节幼体变态率提高9.4%~11.7%<sup>[21]</sup>, 还能使海水盐卤虫孵化率、变态率和成虫率分别提高16.5%、57.3%~57.8%和12.0%~12.3%, 并使盐卤虫对杜氏盐藻的摄食强度提高, La对盐卤虫的最佳效应浓度为1.8 mg/kg<sup>[22]</sup>。以上试验肯定了稀土在渔业上的应用效果, 但所用的药物成分不同, 有硝酸稀土、Vc稀土、稀土甲壳素等, 不同研究的施用量或添加量有很大区别, 这些化合物在水体中的稳定性、在鱼类或其

它水生动物体内的吸收途径、吸收率、代谢途径等问题需进一步研究。稀土化合物促生长和防病抗病的机理等亦需深入研究。

## 5 稀土的作用机理

有关稀土的作用机理都是从哺乳动物获得的。水生动物方面的研究极少。

### 5.1 对 $\text{Ca}^{2+}$ 代谢的影响

稀土离子能改变表皮细胞膜表面的钙离子通道<sup>[23,24,34]</sup>。将稀土元素 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 注射到小鼠中,随注射量的增大, $\text{Ca}^{2+}$  在器官中的浓度也在提高,说明稀土元素使动物体中钙浓度提高是一个普遍现象<sup>[25]</sup>。Buccigross J M 等<sup>[32]</sup>研究了镧系元素  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  引起由钙调蛋白介导的 3',5'-环核苷酸磷酸二酯酶的激活能力。多数 La 元素在与所需  $\text{Ca}^{2+}$  浓度相近时,都能引起不同程度的激活。但在高浓度时,不论钙调蛋白存在与否都会引起磷酸二酯酶活性的抑制。稀土对骨有亲合力,尤其是对非钙化的骨基质,部分稀土在骨。中结合快,沉积时间长,所以鱼骨是稀土最大的蓄积池。注射或服用稀土使器官中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度提高可能不仅是因为动物对钙的吸收增加,更重要的可能是减少了钙在骨中的沉积。

### 5.2 对酶活性的影响

李新民等<sup>[24]</sup>发现  $\text{La}^{3+}$  (0.5  $\mu\text{mol/L}$ ) 对  $\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$  ATP 酶和  $\text{Mg}^{2+}$  ATP 酶有较好的激活作用。实验表明,含 La 饲料能够明显增进鲤的食欲、提高生长速度及刺激多种体内酶的活性<sup>[14]</sup>。Uchida H 等<sup>[45]</sup>报道 Ce(IV) 离子可切断 DNA 分子上磷酸键的磷氧结合部,使 DNA 水解。Komiya M 等<sup>[36]</sup>亦报道  $\text{CeCl}_3$  和  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_3$  能有效地水解线性 DNA 磷酸键,可作为核酶水解 DNA。Takeda N<sup>[44]</sup> 通过研究稀土对 DNA 的水解作用,发现其水解的作用机制为:DNA 的磷酸基团与稀土元素 Ce(IV) 离子结合,在水合阴离子作用下,Ce(IV) 结合到磷原子上,然后在一般酸性催化剂作用下,核苷从戊糖上去除。稀土离子对 RNA 酶有激活作用,可使 RNA 水解速度加快<sup>[37]</sup>。镧系元素还对  $\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$  ATP 酶有作用,并与  $\text{Rb}^{+}$  和  $\text{Na}^{+}$  在肾  $\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$  ATP 酶结合上有竞争,也可以非特异性地与酶结合,降低酶构象的转换速率<sup>[36]</sup>。稀土离子 ( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ ) 能够抑制人红细胞膜  $\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$  ATP 酶的活性。Squier T C 等<sup>[43]</sup>研究了  $\text{Ca}^{2+}$  和 La 与肌质网 ATP 酶的相互作用及它们对酶的激活能力,发现 La 和  $\text{Ca}^{2+}$  在 ATP 酶特殊位点上可相互代替,过量的 La 结合在肌质网的脂质上而不是蛋白质上,La 和 Ca 都能激活 ATP 酶。

### 5.3 对细胞膜的影响

稀土和甘草酸配合物对小鼠耳部肿胀的抑制作用要高于甘草酸及季胺盐,其作用机理可能与血管通透性变化有关。稀土能稳定细胞膜的结构,从而抑制炎症物质的释放。石永忠<sup>[25]</sup>测定了  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  4 种稀土离子对血影膜带 3-蛋白质的离子转运能力和膜流动性的影响,发现稀土离子具阻碍蛋白质的离子转运能力,其能力依次为  $\text{Yb} > \text{Tb} > \text{Gd} > \text{La}$ 。稀土离子可显著降低血影膜的流动性,其对血影膜流动性影响的特征与其抑制带 3-蛋白质转运活性的特征相同。Bingham D 等<sup>[33]</sup>报道,La、Eu 溶液可被细胞膜迅速吸收,而白蛋白也许是一种适宜的生理介质。此外,稀土离子还能改变表皮细胞的  $\text{Ca}^{2+}$  通道和膜上  $\text{Na}^{+}-\text{K}^{+}$  ATP 酶的活性。高浓度 (100  $\mu\text{mol/L}$ )  $\text{LaCl}_3$  对红细胞膜的完整性有损害作用<sup>[23,38,41,42]</sup>。

### 5.4 对激素系统的影响

稀土对动物的激素系统,特别是生长激素系统有影响。低浓度对生长激素和甲状腺素 ( $\text{T}_3$ 、 $\text{T}_4$ ) 有激活作用<sup>[26]</sup>。这一发现对于说明稀土作为渔业动物饲料添加剂的机理具有重要意义。

### 5.5 防病抗病的机理

大量养殖试验说明,稀土可以提高动物的成活率,增强抗病能力。据报道低剂量 (0.1 mg/kg) 的柠檬酸稀土能增加小鼠多核细胞的吞噬作用,因而可以增强动物的免疫功能<sup>[27]</sup>。王泽民等<sup>[28]</sup>报道使用稀土与水杨酸和 8-羟基喹啉的混合物抗菌活力大大高于任一种单独使用时的效果。稀土能够抑制口腔牙龈细菌在牙表面生长<sup>[35,39]</sup>。Ohmichi T 等<sup>[40]</sup>报道,稀土能够促进动物体内有毒物质的排出, $\text{Nd}^{3+}$  对 Pb 从体内的排泄起着重要作用,它可有效地提高 Pb 分解酶在动物体内的活性。此外,稀土元素还能降解农产品和动物体内残留的六六六。Tm、Tb、Yb、Dy 可以和人体血清铁转运蛋白的 C 和 N 端结合<sup>[38]</sup>。

## 6 存在问题及应用前景

稀土在水产养殖上的应用正处于探索阶段,存在的问题很多,如稀土对环境造成的影响,特别是中、长期影响,稀土对人体的安全性等。医学上也在研究稀土的应用如镇痛作用、抗肿瘤活性等<sup>[29,30]</sup>。目前比较一致的看法是:①稀土是动物和人类的非营养性元素,不是生物体内的必需元素;②它对动物的作用具有双重性,剂量小时不产生作用,剂量过大会抑制动植物的生长发育甚至产生毒副作用;③适宜剂量对动植物的代谢能产生影响,促进生长,提高成活率,甚至改善品质。目前使用的稀土主要有硝酸稀土、氯化稀土、稀土氧化物、Vc 稀土、稀土甲壳素等<sup>[31]</sup>。稀土元素的不同存在形式,可能在动物体内具有不同的吸收和代谢途径,产生不同的生理作用,这需要进一步研究。当前稀土的用量差别较大,都是经验数据。稀土在不同 DO、pH、硬度及氧化还原电位下的价态变化等都需细致的研究。

本文在青岛海洋大学水产学院博导李德尚、李爱杰教授指导下完成,特此致谢。

## 参 考 文 献

- 1 纪云晶, 农用稀土安全性毒理学评价, 中国环境科学, 1988, 8(5): 14~17
- 2 丁桂树, 稀土对动物的影响, 环境科学, 1989, 6(2): 70~75。
- 3 张芳捷, 等, 稀土在池塘养鱼中使用效果初试, 水产养殖, 1995(3): 20~21
- 4 张 劲, 等, 太平洋北海域中钇与稀土元素的地球化学, 海洋与湖沼, 1996, 27(1): 12~16
- 5 王晓蓉, 金沙江水系鱼体中稀土元素环境背景值研究, 南京大学学报, 1993, 29(3): 414~421
- 6 胡泗才, 等, 硝酸稀土对鱼类的急性致毒实验, 环境科学, 1980, 1(2): 60
- 7 胡泗才, 等, 硝酸稀土对溞类的毒性试验, 环境科学, 1981, 2(2): 32
- 8 李明德, 水生生物学论文集, 北京: 海洋出版社, 1991
- 9 戴全裕, 等, 东太湖几种经济鱼类的化学成分, 淡水渔业, 1986(4): 37~39
- 10 王晓蓉, 等, 小球藻对水中有有机酸类稀土配合物的富集, 环境化学, 1996, 15(2): 107~111
- 11 王晓蓉, 等, 稀土元素在鱼体中的生物富集作用, 环境化学, 1993, 10(4): 37~43
- 12 韩希福, 稀土元素镧对鲤鱼生长的影响, 河北大学学报, 1997, 4: 23~36
- 13 尹文雅, 稀土养鱼的技术与效果, 内陆渔业, 1992(3): 6
- 14 宋振东, 等, 稀土元素对鲤鱼种生长及代谢的影响, 稀土, 1992, 13(2): 60~70
- 15 石文雷, 等, 维生素 C 稀土养鱼及安全卫生评价, 见: 鱼虾营养研究进展, 北京: 科学出版社, 1995
- 16 王淑勤, 等, 硝酸稀土在渔业上应用研究报告, 广西水产科技, 1991(3): 17~23
- 17 刘路洲, 稀土添加剂网箱养鲤试验, 水利渔业, 1994(2): 40~42
- 18 胡品虎, 等, 鳊鱼饲料添加稀土甲壳素的应用研究, 水产养殖, 1994(5): 21~23
- 19 何 望, 等, 硝酸稀土对三角帆蚌幼蚌吸收钙离子及其生长的影响, 内陆水产, 1994(9): 5~7
- 20 张元培, 稀土对育珠的影响, 内陆渔业, 1995(4): 12
- 21 辛福言, 等, 镧对中国对虾卵子孵化和无节幼体变态的影响, 中国稀土学报, 1997(1): 23~26
- 22 韩希福, 稀土元素镧对海水盐卤虫孵化率的影响, 河北渔业, 1997(1): 1~5
- 23 任吉民, 等, 稀土离子与红细胞作用的<sup>133</sup>CsNMR 研究, 科学通报, 1995, 40(3): 1 191~1 193
- 24 李新民, 等, 镧和钙对人红细胞膜的作用, 中国稀土学报, 1995, 13(9): 257~259
- 25 石永忠, 稀土离子对带 3- 蛋白阴离子转运活性及血影膜流动性的影响, 生物物理学报, 1994, 10(4): 591~596
- 26 童世沪, 等, 稀土的生物效应, 稀土, 1987, 4: 42~54
- 27 陈兴安, 等, 低剂量稀土柠檬酸对小鼠多核细胞吞噬影响的研究, 中国稀土学报, 1995, 13(1): 70~73
- 28 王泽民, 等, 水杨酸和 8- 羟基喹啉与稀土混合物的特点及抗菌效果, 自然杂志, 1995, 17(1): 51~55
- 29 邓艳东, 稀土对生物和生态环境的影响, 生物学通报, 1996, 31(4): 21~24
- 30 杨汉民, 等, 稀土对胚胎频率的影响, 中国稀土学报, 1996, 12(2): 186~188
- 31 郭伯生, 等, 稀土在畜牧业上的使用, 中国稀土学报, 1996, 11(2): 183~185
- 32 Buccigross Jesane M, et al. Preliminary results of studies of the activation of 3', 5'- cyclic nucleotide phosphodiesterase by

- calmodolin and lanthanides. *J Less-common Met*, 1988, 149: 213~218
- 33 Bingham D, et al. Cellular uptake of lanthanide elements. *Met Compd* 1990, 4: 429~434
- 34 Ding Jiuping, Pickard, et al. Mechanosensory calcium selective cation channels in epidermal cells. *Plant J*, 1993, 3(1): 83~110
- 35 Miyachi K, Yamaguchi M J, et al. Anticariogenic action of rare earth element and its mechanism (2) - - agglutination of bacteria. *kidorui*, 1995, 26: 412~413
- 36 Komiyama M, Takeda N, et al. Rare earth metal ions for DNA hydrolysis and their use as artificial nuclease. *Nucleosides nucleotides*, 1994, 13(6~7): 1 297~1 309
- 37 Komiyama M, et al. Hydrolysis of RNA and protein by rare earth metal ions. *Taupkushitsu Kakusan Koso*, 1995, 40(7): 911~917
- 38 Messori Luigi, et al. Potron NMR studies on lanthanides substituted transferrins. *J Inorg Biochem*, 1990, 42(3): 185~190
- 39 Nguyen Trong, et al. Biological activities of some complexes of rare earth element with L - aspartic acid. *Tapchi Hoa Hoc*, 1992, 30(4): 38~41。
- 40 Ohnishi T, Sasaki M, et al. Effect of rare earth ions on the function of leadzyme. *Kidorui*, 1995, 26: 400~401
- 41 Suzuki S, et al. 1991. The effect of orally administered rare metals on the essential metals of the rat femur. *Biomed Res Trace Elem*, 1991, 2(2): 223~224
- 42 Shinohara A, et al. Distribution of administered elements and effect on calcium concentration in organs of the mice injection with lanthanide or Yt compounds. *Biomed Res Trace Elem*, 1990, 1(2): 273~274
- 43 Squier Thomas C, et al. Calcium and lanthanide binding in the sarcoplasmic reticulum ATPase. *J Biol Chem*, 1970, 245(23): 713~720
- 44 Takeda N, Takahashi N, et al. Effective hydrolysis of DNA by rare earth metal ions (2) mechanism of DNA hydrolysis. *kidorui*, 1994, 24: 80~81
- 45 Uchida H, Takahashi, et al. Effective hydrolysis of DNA by rare earth metal ions and identification of active species. *Kidorui*. 1994, 24: 78~79