

含酚废水对鱼类的毒性影响

賀錫勤 惠嘉玉 刘元斌

(中国科学院水生生物研究所)

一、引 言

随着我国工业建设的飞跃发展,各种工业废水排入天然水体的数量,日益激增。由于大多数废水在排放前缺乏必要的净化处理,在排入江河后,改变了水的自然性质,造成了不同程度的污染。这些废水中常含有某些毒物,给人民健康和水产资源带来了严重的后果^[1]。

对于这些有毒的工业废水,目前主要采取回收利用与处理相结合的办法,降低其毒性至对水生生物无害的程度,再排入天然水体。但作为工业部门处理的基础及卫生、水产部门监督的依据,必须相应开展各种工业废水对水生生物特别是对鱼类毒性影响的研究,从而制訂出工业废水排放的最大容許浓度。正确地制訂排放废水的标准,既可杜絕那些一时尚不易觉察的有害影响,也不致增加工业部门在处理上的一些不必要的负担。

我所在1958—1959年曾先后进行了铁矿浮选厂尾矿废水对家鱼的毒性及排放指标的試驗^[2]及工业废水中八十余种有毒物质对鱼类致毒的試驗^[3]。該两项工作主要是关于有毒物质对鱼类急性中毒方面的研究,所提出的最大容許浓度可能是偏高的。据松井等^[4]用农药1605对鲫鱼及青鳉的試驗,即使在低于其致死浓度以下,对鱼类也并不安全。为此,我们在上述工作的基础上,进行了含酚废水对鱼类耗氧率、迴避反应及生长等方面影响的試驗。为了对比,同时也进行了废水对鱼类急性中毒試驗,以便观察一般中毒症状,得到半致死浓度(TL_{50}),求出安全浓度。

工业废水种类繁多,但就我国当前情况,就其影响的面及严重性而言,首推冶金工厂煤气发生站所排出的含酚废水。因而我们选用含酚废水作試驗对象。本文是有关这方面的一些試驗的初步报导。

二、材料与方 法

本試驗用废水取自某一焦化厂,每月采集一次。水样取回后,即放入温度保持在2—3°C的冰箱中贮存备用。化学分析的項目进行了pH值、有机物、硫化物、氰化物及酚的測定。有机物的測定采用高锰酸钾法;硫化物—碘量法;氰化物—吡啶联苯胺法;酚—碘量法。

(一) 急性中毒試驗

采用一般生物檢定法,試驗对象为当年白鲢幼鱼,平均体长6.3厘米,平均体重4.4克。按废水体积用自来水稀释为所需的各个試驗浓度。每一試驗浓度用鱼10尾,放入两个容积10升的圆形玻璃缸中。經24小时和48小时后,确定其中存活鱼的尾数。

(二) 耗氧試驗

以当年白鲢幼鱼作材料,采取流水試驗装置(图1):

容器A、B分别盛放清水及試驗所需浓度的废水,通过虹吸,A、B中的水可不断地流入玻璃柱C及D。调节螺旋夹a'、b',使水从玻璃柱C、D的頂端稍有溢出,水在試驗过程中始終保持在C、D柱的水平面。C或D中的水先流入溶氧采样瓶E,然后再流过容量为1800毫升的呼吸瓶F。F瓶浸浴于大水族箱中,用

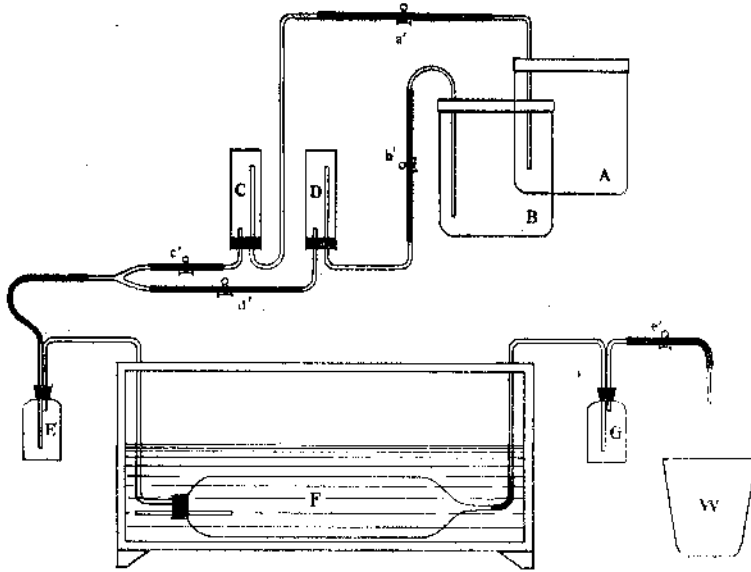


图 1

以减低气温对 F 瓶所发生的影响。經魚呼吸后的水，再通过溶氧采样瓶 G 而流出。F 瓶中插有溫度計，每次測定时記錄当时的水温。試驗前 15 小时左右，即将試驗魚(4 尾)放入呼吸瓶中，使魚适应瓶中生活及流水环境。試驗时水的流量，視魚体的大小，由螺旋夹 e' 控制在 7—8 升/小时之間。在一次試驗中，保持流量始終不变。整个試驗过程，未曾有气泡产生。

試驗开始时，先打开螺旋夹 a'、c'，关闭 b'、d'，使 A 瓶中清水先进入試驗系統。每隔 15 分钟同时取下 E、G 两瓶水样，測定其中氧含量。經若干次測定后，再打开螺旋夹 b'、d'，关闭 a'、c'，废水即由 B 瓶进入試驗系統。同样每隔 15 分钟測定 E、G 两瓶中氧含量。由 E、G 两瓶中氧含量之差，乘以流量，再被試驗魚的总重量除，即得出每单位体重在单位時間內的耗氧数值。

(三) 迴避試驗

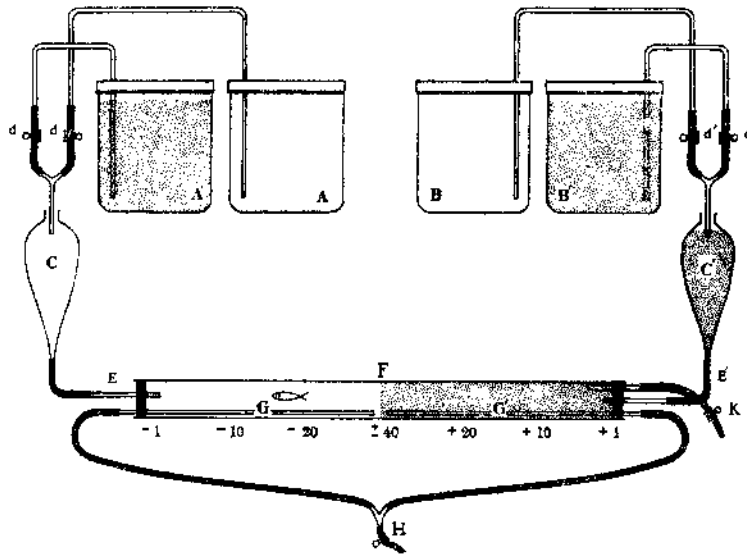


图 2

亦以当年白鲢幼鱼作材料，其间也曾以当年草鱼幼鱼作过一次试验，以比较不同种的鱼对废水敏感性的差异。白鲢体长为6.2—11厘米，体重2—7.5克；草鱼体长5.4—7.3厘米，体重1.5—3.5克。试验采用如图2所示的装置进行。

容器A、B及A'、B'分别盛放清水及试验所需浓度的废水。通过虹吸，试验用水不断流入C、C'两分液漏斗中，并以螺旋夹d、d'调节水量，使两边水位保持恒定的同等高度。清水经E，废水经E'，同时从两侧流入F玻璃筒中。进入筒中的水，即分别随橡皮管G、G'经H管而排出。螺旋夹H用以调节流量，流量控制在每分钟1.4升左右。在整个试验中，由于两端的水压相等，因而清水与废水在玻璃筒F中形成了明显的分界线。试验进行一定时间后，也可将清水与废水互换位置。这种互换约需2—3分钟即可完成。F为一圆柱形玻璃筒，筒长80厘米，内径5.6厘米。筒上刻有尺度，以便记录鱼的活动情况。筒的一端设有排气管K，以排出气泡。试验开始时，先将鱼放入F筒中，以清水暂养30—45分钟，使其适应环境后才进行试验。每次试验，筒中仅放鱼1尾，并每半分钟记录一次鱼在筒中的位置及其反应。

(四) 生长试验

以当年草鱼幼鱼作材料，在室内容积为50升的釉质瓦缸中进行。试验鱼先在清水中驯养3周，每天定时定量投喂瓢莎。试验按废水体积稀释成5个浓度组，相应含酚量为5.00、2.50、0.50、0.25、0.05毫克/升。每个浓度组放鱼10尾。溶液在每周的二、五两天各换水一次，以保持浓度的相对稳定性。试验过程中每天投喂瓢莎一次，每次投喂15克。为了减少瓢莎及鱼粪对水质的影响，在投喂后约4—5小时，即用小捞网取出吃剩的瓢莎，并用吸管吸出鱼的粪便。

所有试验的稀释用水，均采用武昌东湖自来水。其主要化学成份：有机物耗氧量7—11毫克/升；硬度2.5—4度；碱度5.5—6.5毫克当量/升；氯化物8—16毫克/升；pH值7.8—8.4。

三、结 果

(一) 某一焦化厂废水主要化学成份

酚441.01—703.24毫克/升；氰化物3.50—11.28毫克/升；硫化物7.75—9.57毫克/升；有机物耗氧量1302.0—1890.85毫克/升；pH值8.2—8.8。

(二) 急性中毒试验及中毒症状

在秋季和冬季各进行了一次试验。秋季试验时水温为24—25°C，稀释比例为2.5%、1.25%、0.25%，含酚量相应为13.01毫克/升、6.50毫克/升、1.30毫克/升。2.5%、1.25%的两组在48小时内试验鱼全部死亡；0.25%组试验鱼在48小时内全部存活。根据第一次试验结果，在冬季进行了第二次试验。试验

表1 含酚废水对白鲢的毒性试验

稀释浓度 (%)	酚浓度 (毫克/升)	试验鱼尾数	24小时存活尾数	48小时存活尾数
1.55	7.75	10	5	1
1.15	5.75	10	10	6
0.65	3.25	10	10	10
0.49	2.45	10	10	10
	0	10	10	10

水温为6—8°C，共选定了4个稀释比例：1.55%、1.15%、0.65%、0.49%。其结果列于表(1)：

首先可以看出，温度对毒性的大小有明显的影 响。如果说高温时，稀释浓度为1.25%组的试验鱼在48小时内全部死亡，则在低温时，1.55%组试验鱼在48小时内仍有存活。其次，可计算半致死浓度，24小时半致死浓度为1.55% (含酚7.75毫克/升)，48小时半致死浓度在半对数纸上，依截线法求得为1.22% (含酚6.10毫克/升)。按Hart-Dandoroff-Greenbank氏^[9]公式，得出在低温条件下(6—8°C)的安全浓度：

$$C = \frac{48\text{小时}TL_m \times 0.3}{\left(\frac{24\text{小时}TL_m}{48\text{小时}TL_m}\right)^2} = 1.13 \text{ 毫克/升}$$

下(6—8°C)的安全浓度：

一般認為酚对鱼类主要是一种神經毒物，致毒的魚表现出明显的特定症狀^[7]。根据我們的观察，魚类在某一焦化厂废水（稀釋度1.55%）中的症狀表现，按其出现的次序大致可分为四个阶段：

- 1) 潜伏期：魚开始表现不安；尾柄首先开始出现顫动。
- 2) 兴奋期：魚全身表现强烈顫动；呼吸不規則；出现遊擊和陣发性冲撞，这种冲撞是无定向，直綫进行的。
- 3) 抑制期：魚失去平衡，或仰游，或滚动。
- 4) 致死期：魚进入麻痺昏迷状态，側臥水底，呼吸微弱，繼而死亡。

上述症狀表现是在 24 小时 TZ_m 下观察的结果。各阶段反应时间的长短会随毒物浓度而变化，如在酚浓度較低时，潜伏期可能延长，在酚浓度較高时，潜伏期可能不明显，而兴奋期提前。致毒的魚如果在抑制期以前，立即轉移至清水中，即能恢复正常生活。

(三) 耗氧試驗

白鯰在含酚废水中的耗氧試驗采用 1%（含酚 6.07 毫克/升）及 0.5%（含酚 3.52 毫克/升）两个浓度組。前者測定 3 次，后者測定 4 次。每次測定時間持續 4 小时左右。測定結果見表 2。

表 2 白鯰的耗氧率(毫克/克/小时)

測定号別	I	II	
酚 浓 度	6.07毫克/升	3.52毫克/升	
魚体总重(克)/尾数	12/4	9.5/4	
水 温	27.5°C	30°C	
清 水 中 耗 氧 率	8:00	0.214	0.319
	8:00—8:15	0.285	0.332
	8:15—8:30	0.303	0.345
	8:30—8:45	0.285	0.383
	8:45—9:00	0.249	0.383
平均耗氧率	0.267	0.352	
废 水 中 耗 氧 率	9:00—9:15	0.356	0.370
	9:15—9:30	0.445	0.345
	9:30—9:45	0.338	0.383
	9:45—10:00	0.356	0.306
	10:00—10:15	0.356	0.255
	10:15—10:30	0.303	0.306
	10:30—10:45	0.587	0.357
	10:45—11:00	0.427	0.345
	11:00—11:15	0.499	0.370
	11:15—11:30	0.481	
11:30—11:45	0.356		
平均耗氧率	0.409	0.337	

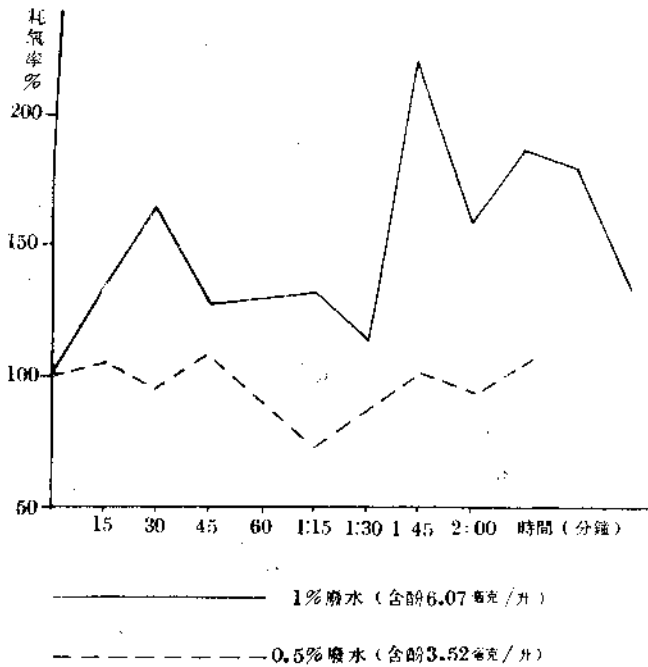


图 3 白鯰在含酚废水中的耗氧曲綫

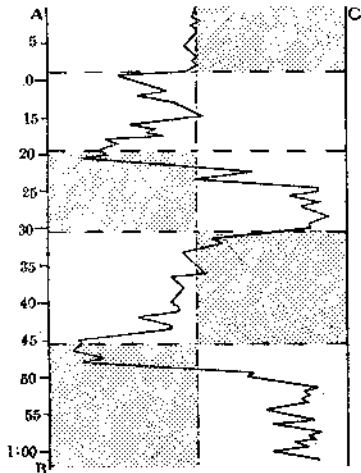


图 4 白鲢在1% 废水(含酚 7.03 毫克/升) 中的反应
水温32.1°C

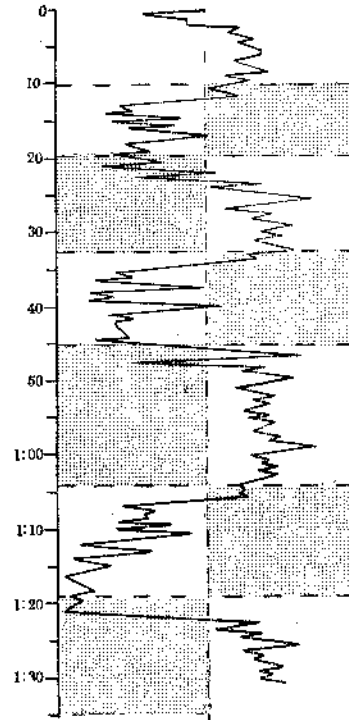


图 5 白鲢在0.5% 废水(含酚 3.13 毫克/升) 中的反应
水温24°C

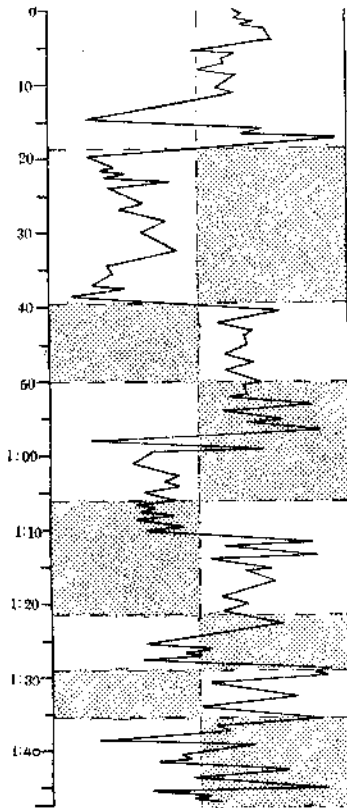


图 6 白鲢在0.3% 废水(含酚 1.52 毫克/升) 中的反应
水温20°C

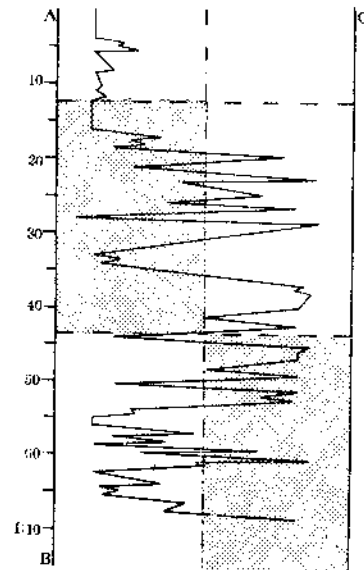


图 7 草鱼在1% 废水(含酚 7.03 毫克/升) 中的反应
水温28.5°C

从表2的第I号测定中,可以看出平均体重为3克的鱼,在水温为27.5°C时,在清水中耗氧率变动于0.214—0.303之间,平均耗氧率为0.267毫克/克/小时。当换为1%浓度废水时,耗氧率变动于0.303—0.587之间,平均耗氧率为0.409毫克/克/小时。在白鲢耗氧率的第II号测定中,平均体重为2.4克的鱼,水温30°C时,在清水中耗氧率变动于0.319—0.383之间,平均耗氧率为0.352毫克/克/小时。当换为0.5%浓度废水时,耗氧率变动于0.255—0.383之间,平均耗氧率为0.337毫克/克/小时。

如果以清水中耗氧率为100,再把废水中耗氧的绝对值换算为清水耗氧率的百分比,则其耗氧曲线波动情形如图3。可以看出,白鲢在1%废水中耗氧率比正常情形为高,且呼吸很不规则。在0.5%废水中耗氧曲线波动不大,比较接近正常耗氧值。这种情形,与前述用肉眼观察的症状表现十分一致,前者表现出致毒后的兴奋阶段,后者代表酚浓度较低时,潜伏期延长的状态。

(四) 迴避試驗

白鲢在含酚废水中的迴避試驗采用1%、0.5%、0.3%、0.2%、0.1%、共5个浓度组。每个浓度组进行了3—4次观察。試驗鱼对含酚废水的反应以图4—9表示。

图中AB为观察时间,AC代表玻璃筒的长度,加黑点的部分代表污染区,空白的部分代表清水区,曲线为观察时鱼在玻璃筒中的位置。图4、5为白鲢在1%(含酚7.03毫克/升)、0.5%(含酚3.13毫克/升)浓度废水中的观察结果。可以看出,一旦废水进入玻璃筒中,白鲢约在4分钟以内即产生反应,逃往清水地带,迴避反应极为明显,图6表示白鲢在0.3%(含酚1.58毫克/升)废水中的反应情况,表明白鲢对废水的反应已较迟钝,試驗鱼进入污染区域的次数及停留时间显著增多。对白鲢幼鱼,大致已不能分辨清水与该浓度废水的差异。

表3 含酚废水对草鱼生长影响

酚浓度 (毫克/升)	試驗前 体重(克)	試驗后 体重(克)	增重 (克)	增重 (%)
5.0	38	全部死亡		
2.5	40	40	0	0
0.5	41	41	0	0
0.25	46	47	1	2.17
0.05	45	48	3	6.67
空白	40	45	5	12.50

受到一定的抑制作用。

需要指出的是,不同种的鱼对废水的敏感性有显著差异。从图7的结果可以看出,废水浓度为1%时,草鱼幼鱼尚不产生迴避现象。

(五) 生长試驗

草鱼幼鱼在含酚废水中的生长試驗,共进行28天。由于水温较低(15—18°C),試驗鱼体重增长的绝对值不大,但如换算成增长百分数,仍可看出其影响(表3)。废水含酚量在0.5毫克/升以上时,鱼完全没有增重,甚或死亡。废水含酚量在0.05—0.25毫克/升时,鱼虽然增重,但比对照組较差,

四、討 論

关于含酚废水对鱼类的毒性影响,国外已有许多作者进行了多方面的研究。Мосевич氏^[6]曾指出,煤焦工厂所排出的树脂酚,其毒性比纯酚为大。据我所在1958年試驗,纯酚对白鲢的安全浓度为5.6毫克/升(水温26—32°C)。然而以含酚废水(主要是树脂酚)对白鲢进行毒性試驗的结果,证明酚含量在5.75毫克/升时(水温6—8°C),試驗鱼在48小时内即死去40%。即使两次試驗,条件不尽相同,但含酚废水的毒性大于纯酚却十分显然。作为酚类毒物对鱼类的影响,主要应考虑树脂酚,而不是纯酚。

Fröhner—Vöcker氏^[7]认为酚是一种神经毒物,而且中枢神经系统各部分对酚具有特殊的敏感性。根据我们的观察,白鲢受到含酚废水的刺激,首先出现的是颤抖、冲撞现象。試驗鱼对容器的壁及水中物体不能辨认。这显然是感官系统受到损害的象征。中毒后期的鱼进入昏迷麻痹状态,呼吸逐渐减弱,毒性才逐渐波及延脑呼吸中枢。由于神经系统各部分对酚类毒物敏感性的上述差异,不能认为以鱼类耗氧率作为检验酚中毒的指标是恰当的。因为在酚的浓度高时,刺激鱼产生兴奋,呼吸很不规则。这时,从外观上已能判明鱼中毒的症状。在酚的浓度低时,潜伏期又相应延长,短时间内看不出耗氧率有明显的变化,直

到鱼完全被毒物所控制时,才产生呼吸的障碍。

关于鱼类嫌弃含酚废水的情况, Kalabina 氏^[9]曾报告当河水含酚在 0.02 毫克/升时,还存在丰富多样的鱼群,而当河水含酚达 0.28 毫克/升时,却未发现鱼。由此,他得出鱼类不在河流含酚超过 0.2 毫克/升的地区栖息的结论。根据我们在实验室内的观察,废水含酚量在 1.58 毫克/升以上时,鱼即开始嫌弃污染区域,产生回避现象。由于我们是实验观察,且反应是在几分钟内即产生,所得结果,较天然条件下的结果显著偏高。

低浓度含酚废水对鱼类影响,最明显的方面是对生长的抑制。A. T. Пажииков^[4]曾用冶金工厂废水进行了对鱼类生长影响的试验。指出鱼生活在含树脂酚 1.8 毫克/升的废水中,10天失重 10.16%,而在含树脂酚 0.9 毫克/升的废水中,仅失重 4.65%。根据我们的试验,亦可看出,废水含酚 0.05 毫克/升时,其生长率 (6.67%) 也不及对照 (12.50%)。这里抑制生长的浓度,约为急性中毒试验安全浓度的 1/23。

对于毒物对鱼的毒性,通常以半致死浓度 (TL_m) 为基准^[6]。由半致死浓度,加上安全系数,进而求出安全浓度 (最大容许浓度)。这种方法的优点是简便迅速,在一定程度上也能说明毒性影响。但需要指出的是,包含不同毒物的各种工业废水,其致毒的机制不同,鱼类对毒物最敏感的部分也应有所差异。因此,应根据废水的性质,选择不同的生物检定法。单独使用常规的生物检定法以评价工业废水的毒性是远不够的,必须补充以更精细的毒性研究方法。

最后,还需指出,从生物学观点,检定工业废水的毒性时,不仅要考虑鱼的存活,而且要求水质环境能保证鱼类的基本生活机能——摄食、生长和繁殖后代能正常进行。不仅要考虑鱼本身,而且要研究在水质条件恶化后,作为鱼类食料的水生生物的生活能力,从而对水体受到污染影响的后果,作出全面的评价。

五、小 结

1) 本试验用一般生物检定法,测定含酚废水对鱼类的影响。在水温 6—8°C 条件下,24 小时 TL_m 为 7.75 毫克/升,48 小时 TL_m 为 6.10 毫克/升,安全浓度为 1.13 毫克/升。

2) 试验证明,含酚废水在浓度较高时,对鱼类呼吸产生明显的影响。当由清水换为 1% 浓度废水 (含酚量为 6.07 毫克/升) 时,刺激鱼类加强呼吸,平均耗氧率由 0.267 提高到 0.409 毫克/克/小时。含酚量为 3.52 毫克/升时,耗氧率接近对照值。

3) 废水含酚超过 1.58 毫克/升时,引起鱼类回避污染区域。废水即使含酚仅 0.05 毫克/升时,已能抑制鱼类生长。

4) 文中记述了鱼类在含酚废水中的中毒症状,认为酚是一种神经毒物,感官中枢较呼吸中枢更易于接受其影响。因而,单独使用常规的生物检定法,常不足以估计其毒性,必须根据其致毒的机制,选用更精细的毒性检验方法。

参 考 文 献

- [1] 芦奋英等, 1963. 第二松花江受工业废水污染后江水中理化环境和水生生物变化的研究. 水生生物学集刊, (2), 31—47.
- [2] 张雨元等, 1959. 铁矿浮选厂尾矿废水对家鱼的毒性及排放指标的探讨. 水生生物学集刊, (3), 345—352.
- [3] 张雨元等, 1962. 工业废水对鱼类影响研究. 太平洋西部渔业研究委员会第五次全体会论文集.
- [4] Пажииков А. Т. 1937. К вопросу о влиянии феноловых на рыб. "Ученые записки МГУ".
- [5] Мосевич Н. А. и др., 1952. Феноловые сточные воды, их влияние на рыб и водоемы и нормирование их сброса. Известия ВНИИРХ, Том 31, 13—40.
- [6] Doudoroff, P., et al. 1951. Bioassay methods for the evaluation of acute toxicity of industrial wastes to fish. Sew. Industr. Wastes, 23(11); 1380—1397.
- [7] Fröhner-Völker, 1950. Lehrbuch der toxicologie für tierärzte. Ferdin and Enkeverlay, Stuttgart.

- [8] Hart, W. B., P. Doudoroff and J. Greenbank, 1945. The evaluation of the toxicity of industrial wastes, chemicals and other substances to fresh water fishes. The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., 317 pp.
- [9] Kalabina, M.M., 1935. Der phenol zerfall in Fleiszu, Staugewässer. *Zeits. für Fischerei*, 33, 295.
- [10] Matsue, Y., T. Endo and K. Tabata, 1957. Effect of an insecticide, parathion, on aquatic animals in the lower range than its lethal concentration. *Bull. Japanese Soc. Sci.* 23(7-8) 358-362.

TOXIC EFFECTS OF PHENOLIC WASTES ON FISH

Ho Hsi-chün Hui Chia-yü Liu Yuan-bing

(Institute of Hydrobiology, Academia Sinica)

ABSTRACT

Tests have been made on the fingerlings of the Cyprinid, *Hypophthalmichthys molitrix*, to determine the acute toxicity of certain phenolic effluent. The 24-hr TLm, and 48-hr TLm, were found to be 7.75 mg/L and 6.10 mg/L respectively at 6-8°C, and from which a "harmless concentration" of 1.13 mg/L was computed after the formula of Hart et al. Oxygen consumption of the fish remained practically the same in a medium of 3.52 mg/L as in the blank test; marked increase occurred when the concentration of the test solution was raised to 6.07 mg/L. On the other hand, concentration up to 1.58 mg/L was sufficient to elicit an avoiding reaction on the part of the fish. Growth rate of another Cyprinid, *Otenopharyngodon idella*, was adversely affected even at a concentration of 0.05 mg/L. In view of these findings the authors propose that in evaluating the disposal index of phenolic wastes routine bioassay method alone seems inadequate and should be supplemented by more refined toxicological research methods.