

制浆造纸废水对不同水生动物的毒性效应

沈新强, 晁敏, 沈鑫绿, 王云龙

(中国水产科学研究院 东海水产研究所, 农业部海洋与河口渔业重点开放实验室, 上海 200090)

摘要:以竹苇制浆造纸废水为实验液,开展了其对不同水生生物(鱼类3种、虾类1种、蟹类2种和贝类1种)的急性毒性效应实验。实验结果显示:当实验液的特征指标 COD_Cr 为 707 mg/L , BOD_5 为 776 mg/L , AOX 为 17.87 mg/L 时,对日本鳗鲡 (*Anguilla japonicus*) 幼体、黑鲷 (*Sparus macrocephalus*) 幼鱼和斑马鱼 (*Brachydanio rerio*) 96 h-LC_{50} 稀释浓度比分别为 $1:33.2$ 、 $1:24.55$ 和 $1:13.0$;对脊尾白虾 (*Exopalaemon carinicauda*) 96 h-LC_{50} 稀释浓度比为 $1:6.0$,对三疣梭子蟹 (*Portunus trituberculatus*) 仔蟹和中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*) 大眼幼体 96 h-LC_{50} 稀释浓度比分别为 $1:4.5$ 和 $1:1.25$,对缢蛏 (*Sinonovacula constricta*) 96 h-LC_{50} 稀释浓度比为 $1:0.59$ 。实验结果表明,制浆造纸废水对不同水生生物的毒性效应存在较大的差异,制浆造纸废水对鱼类的毒性效应最大,其次是虾类,第三是蟹类,对贝类的毒性效应最小。[中国水产科学,2007,14(7):84-88]

关键词:制浆造纸废水;水生生物;毒性效应; 96 h-LC_{50}

中图分类号:X171.5

文献标识码:A

文章编号:1005-8737-(2007)07-084-05

造纸工业废水的污染是全世界公认的“六大”公害之一。根据统计,2000年全国县及县以上造纸及纸制品工业废水排放量为35.3亿t,约占全国工业废水排放量的18.6%,其中 COD_Cr 排放量为287.7万t,约占全国 COD_Cr 排放总量的44.0%,为全国第一污染行业^[1]。造纸废水毒性的研究在国际上正引起人们的高度重视,造纸工业废水在污染水体的同时,对水生生物产生毒性效应,甚至造成大量死亡,废水中的有机氯化物对水生生物具有致毒、致畸、致突变作用,并通过食物链最终影响到人类^[2-6]。国内学者也进行了较为广泛的研究,如造纸废水的急性毒性研究^[7-9],漂白纸浆废水对鲫鱼血清性类固醇激素和肝脏微粒体代谢酶的影响研究^[10-11]等。但这些研究主要集中在废水对单一鱼类的影响,现有的研究表明,污染物的毒性效应随生物种类的不同而存在差异,即便是相同种类,在不同

的生命阶段对污染物的耐受浓度存在较大差异。在对各类废水的毒性效应研究中,研究对象基本都是多种污染物的混合物,而传统的毒理学分析方法大都局限于对单一毒性物质或综合性指标 COD 影响的检测,这些方法对于自然环境中的混合物所造成的污染的毒性很难进行评价,因为混合物所导致的毒性效应并非简单的单个因素效应的累加,各种物质和因素之间还存在着协同或拮抗作用^[12]。本研究拟开展制浆造纸废水对不同水生生物的急性毒性效应实验,探讨制浆造纸废水对不同水生生物的毒性效应的差异。

1 材料与方法

1.1 造纸废水及实验动物

实验用制浆造纸废水取自福建邵武纸业公司,其主要理化指标如表1所示。

表1 实验用制浆造纸废水主要理化指标

Tab.1 Main chemical indexes of pulp papermill effluent for experiment

$\text{COD}_\text{Cr}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{BOD}_5/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{AOX}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{SS}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
707	776	17.87	37	5.48

收稿日期:2007-01-18; 修订日期:2007-03-29.

基金项目:科技部社会公益研究专项(2005DIB3J021).

作者简介:沈新强(1951-),男,研究员,主要从事渔业生态与环境保护研究. E-mail: esrms@public2.sta.net.cn

实验动物包括：鱼类[日本鳗鲡 (*Anguilla japonicus*) 幼体、黑鲷 (*Sparus macrocephalus*) 幼体、斑马鱼 (*Brachydanio rerio*)], 虾类[脊尾白虾 (*Exopalaemon carinicauda*)], 蟹类[三疣梭子蟹 (*Portunus trituberculatus*) 仔蟹、中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*) 大眼幼体]和贝类[缢蛏 (*Sinonovacula constricta*)]。其中日本鳗鲡幼体通过长江口鳗鲡苗张

网获取,黑鲷幼体、三疣梭子蟹仔蟹取自浙江宁波海湾育苗场,斑马鱼取自当地观赏鱼市场,中华绒螯蟹大眼幼体取至江苏启东金海岸水产育苗场,脊尾白虾取自浙江宁波海湾育苗场附近虾塘,缢蛏取自宁波海湾育苗场附近滩涂。各实验动物的规格和实验条件列于表 2。

表 2 实验动物的规格和实验条件
Tab.2 Size of tested animals and experimental conditions

种类 Species	体长 /mm Body length	体质量 /g Body weight	水温 /℃ Temperature	盐度 Salinity	pH
日本鳗鲡幼体 <i>Anguilla japonicus</i> larva	58.00±3.16	0.16±0.03	23±1	3.0	7.30~8.30
黑鲷幼鱼 <i>Sparus macrocephalus</i>	10.72±0.39	0.01±0.004	19±1	24.0	7.30~8.30
斑马鱼 <i>Brachydanio rerio</i>	34.20±2.70	0.25±0.04	23±1	/	7.30~8.30
脊尾白虾 <i>Exopalaemon carinicauda</i>	61.72±3.81	1.88±0.24	19±1	24.0	7.30~8.30
三疣梭子蟹 <i>Portunus trituberculatus</i>	I 期仔蟹	/	24±1	24.0	7.30~8.30
中华绒螯蟹 <i>Eriocheir sinensis</i>	大眼幼体	/	19±1	10.0	7.30~8.30
缢蛏 <i>Sinonovacula constricta</i>	59.30±3.53	13.26±1.6	19±1	24.0	7.30~8.30

1.2 实验方法和数据处理

黑鲷幼体、三疣梭子蟹和中华绒螯蟹大眼幼体实验前暂养 2 d,其余实验动物实验前暂养 5~7 d,然后选择足够数量、个体差异小的生物用于实验。实验用水为曝气 1 周的自来水和天然海水混合调节到实验盐度(表 2)。实验器皿为容积 2 L 的烧杯。在对各实验动物进行预试验的基础上,按等对数设置 7 个浓度组和 1 个对照组,各实验组设 2 个平行组。其中,缢蛏每平行组置 20 尾,其余生物每平行组置受试生物 10 尾。采用静水实验法,进行 96 h 的急性毒性暴露实验,每 24 h 更换实验用水 1 次,逐时记录实验动物的死亡情况。

实验数据把造纸废水稀释浓度比转化为稀释百分比 C,取稀释百分比 C 的对数 ln(C) 与 96 h 的各类幼体死亡率作线性回归分析,利用统计软件 SPSS 计算各实验动物 24 h、48 h、72 h 和 96 h 的半致死浓度(LC₅₀)及其 95%置信区间。

2 结果与分析

用表 1 中的制浆造纸废水作为实验液,按设定稀释比稀释后对鱼类(日本鳗鲡幼体、黑鲷幼鱼和斑马鱼),虾类(脊尾白虾),蟹类(三疣梭子蟹和中华绒螯蟹)和贝类(缢蛏)进行了 96 h 的急性毒性效应的暴露实验。通过对不同稀释浓度组死亡率进行统计分析,得到造纸废水对各实验动物 96 h-LC₅₀值及其 95%置信区间(表 3)。

2.1 鱼类

制浆造纸废水对日本鳗鲡幼体、黑鲷幼鱼和斑马鱼 96 h-LC₅₀稀释浓度比分别为 1:33.2、1:24.55 和 1:13.0,3 种受试鱼类死亡率与制浆造纸废水浓度间存在显著线性相关关系(P<0.05)。

2.2 虾类

分析结果表明制浆造纸废水对脊尾白虾 96 h-LC₅₀稀释浓度比为 1:6.0,受试虾类死亡率与制浆造纸废水浓度存在极显著线性相关关系(P<0.01)。

表3 制浆造纸废水对各受试生物的急性毒性实验结果

Tab.3 Acute toxicity experiment results of pulp papermill effluent on tested organism

种类 Species	96 h 半致死浓度 96 h-LC ₅₀			
	稀释浓度比 Dilution ratio	相关系数 Relative coefficient	95% 置信区间 (%) Confidence interval	P
日本鳗鲡 <i>Anguilla Japonicus</i>	1:33.2	0.775 8	0.60~28.49	0.049
黑鲷 <i>Sparus macrocephalius</i>	1:24.55	0.864 7	2.02~7.58	0.022
斑马鱼 <i>Brachydanio rerio</i>	1:13.0	0.880 2	3.43~14.76	0.018
脊尾白虾 <i>Exopalaemon carinicauda</i>	1:6.0	0.923 6	8.92~22.67	0.001
三疣梭子蟹 <i>Portunus trituberculatus</i>	1:4.5	0.794 2	8.93~36.48	0.017
中华绒螯蟹 <i>Eriocheir sinensis</i>	1:1.25	0.935 6	32.00~61.56	0.007
缙蛭 <i>Sinonovacula constricta</i>	1:0.59	0.961 3	40.94~84.88	0.02

2.3 蟹类

制浆造纸废水对三疣梭子蟹仔蟹和中华绒螯蟹大眼幼体 96 h-LC₅₀ 稀释浓度比分别为 1:4.5 和 1:1.25, 其中三疣梭子蟹仔蟹死亡率与制浆造纸废水浓度存在显著线性相关关系 ($P < 0.05$), 中华绒螯蟹大眼幼体死亡率与制浆造纸废水浓度存在极显著线性相关关系 ($P < 0.01$)。

2.4 贝类

制浆造纸废水对缙蛭 96 h-LC₅₀ 稀释浓度比为 1:0.59, 其死亡率与竹苇浆漂白废水浓度存在显著线性相关关系 ($P < 0.05$)。

3 讨论

3.1 制浆造纸废水对不同水生生物的毒性效应的差异

制浆造纸废水由于材种和工艺不同, 废水的有机物组成有较大的差异, 废水中生物毒性物质的含量也不尽相同; 另外各毒性物质之间存在协同作用或拮抗作用, 使废水毒性作用机制较为复杂。李政一^[7]利用白鲢作为受试生物, 以蔗渣、麦草为原料产生的制浆废水为实验液, 实验液的 COD_{cr} 值为 1 333 mg/L, 96 h-LC₅₀ 的 COD_{cr} 值为 152 mg/L。丁来保等^[8]研究了 CTMP、APMP 木浆废水对花鲢的急性毒性, 结果表明细叶桉制浆废水 COD_{cr} 值为 4 447 mg/L, 96 h-LC₅₀ COD_{cr} 值为 162 mg/L; 马尾松制浆废水 COD_{cr} 值为 5 808 mg/L, 96 h-LC₅₀ COD_{cr} 值为 215 mg/L; 意大利杨制浆废水 COD_{cr} 值为 5 596 mg/L, 96 h-LC₅₀ COD_{cr} 值为 672 mg/L。

本实验废水为竹苇浆漂白废水, 实验液的 COD_{cr} 值为 707 mg/L, BOD₅ 值为 776 mg/L, AOX 值为 17.87 mg/L。实验结果表明竹苇浆漂白废水对

不同水生动物的毒性效应存在较大的差异。以竹苇浆漂白废水对不同水生生物的 96 h-LC₅₀ 稀释比的比较可以发现, 竹苇浆漂白废水对鱼类的毒性效应最大; 其次是虾类; 第三是蟹类; 对贝类的毒性效应最小。在受试的 3 种鱼类中, 漂白废水对日本鳗鲡幼体的影响最大, 96 h 造成 50% 个体死亡的废水稀释比为 1:33.2, 而斑马鱼 96 h 内所受影响低于日本鳗鲡和黑鲷幼鱼。在受试的 2 种蟹类中, 漂白废水对三疣梭子蟹的毒性效应要大于对中华绒螯蟹大眼幼体的影响。

3.2 制浆造纸废水对水生生物的毒害机理

制浆造纸废水中 COD_{cr}、BOD 负荷较大, 含有大量的溶解性有机物, 它们在水体中消耗大量的氧, 降低水中的溶解氧, 危及水生生物的生存。废水中含有毒性较强的物质, 主要为氯代有机物, 其中二噁英是毒性较强的含氯化学物质。杨兴烨等^[10]研究表明, 漂白纸浆废水可以抑制鲫鱼血清 17β-雌二醇水平, 从而损害鱼体繁殖能力。尹大强等^[11]研究得出漂白纸浆废水能显著地诱导谷胱甘肽硫转移酶 (GST) 的活性, 表明废水能抑制尿二磷酸葡萄糖醛酸转移酶 (UDPGT) 的活性。蒋玫等^[13]研究表明, 高浓度的 AOX 漂白纸浆废水对鱼卵产生了一定的抑制作用。国外许多关于多个受纳造纸废水的水域生态系统研究表明, 制浆漂白废水排放对该区生物区系产生了一定的影响。这些影响不仅涉及物种个体水平如死亡或生长受到抑制, 还导致群落与生态系统水平以及细胞学与分子水平的变化^[14-19]。如瑞典对波罗的海尼亚湾的研究发现, 未处理氯漂白纸浆废水排入海湾后, 使水生生物受到明显影响, 在离排放点 11 km 以内海域, 鱼类、贝类等海洋生物显著减少, 鱼类死亡率增加, 繁殖能力下降。废水毒性

实验表明,含0.5%的废水能使鱼产卵减少,产出鱼卵受损,鱼的生理受到干扰,产生畸形,说明漂白纸浆废水在较低浓度就对水生生物有明显影响^[17]。

本实验所用的竹苇浆漂白废水含有高分子复杂有机物, COD_{cr}、BOD₅和 AOX 等特征指标含量较高,其中 COD_{cr}为 707.00 mg/L, BOD₅为 776 mg/L, AOX 为 17.87 mg/L,水生生物对这些物质可通过口、鳃、皮肤等吸收,从而产生毒性应激反应,抑制免疫应答或直接干扰与免疫应答有关的细胞功能。其毒性可能是对免疫系统的直接作用,或是通过神经——内分泌——免疫系统而作用于生物体,从而抑制生物的免疫功能。根据本实验研究成果,日本鳗鲡幼体 96 h-LC₅₀ AOX 值为 0.52 mg/L,远低于中国对非木浆漂白废水的 AOX 排放参考标准 (9 mg/L)^[20],因此急需加强制浆造纸废水中氯代有机物的毒性效应研究,为制定造纸废水的污染物排放标准提供科学依据。

参考文献:

- [1] 林乔元.我国造纸工业碱法制浆水污染的防治[J].中国造纸,2003,22(9):62-68
- [2] Hodson P V, McWhirter M, Ralph K, et al. Effects of bleached kraft mill effluent on fish in the St. Maurice River, Quebec[J]. Environ Toxicol Chem. 1992, 11: 1 635-1 651.
- [3] Kallqvist T, Carlberg G E, Kringstad A. Ecotoxicological characterization of industrial wastewater - sulfite pulp mill with bleaching[J]. Ecotoxicol Environ Saf. 1989, 18(3):321-336.
- [4] Marmorek D R, Korman J, Bernard D P, et al. Ecosystem fate and effects of pulp mill effluents in the Fraser River: Identification of research and monitoring priorities. Prepared by ESSA Ltd., Vancouver, B. C. for Environment Canada, Conservation and Protection, Pacific and Yukon Region. Fraser River Action Plan 1993-01. 1992, 151.
- [5] Robinson R D, Carey J H, Solomon K R, et al. Survey of receiving water environmental impacts associated with discharges from pulp mills. 1. Mill characteristics, receiving water chemical profiles and lab toxicity tests[J]. Environ Toxicol Chem. 1994, 13: 1 075-1 088.
- [6] Rao S S, Burnison B K, Rokosh D A, et al. Mutagenicity and toxicity assessment of pulp mill effluent[J]. Chemosphere. 1994, 28:1 859-1 870.
- [7] 李政一.对制浆造纸混合废水的急性毒性测定方法的研究[J].中国造纸,1995,14(1):44-48.
- [8] 丁来保,施英乔,李萍,等. CTMP、APMP 木浆废水鱼类急性毒性研究[J].中国造纸,2000,19(4):24-27.
- [9] 方战强.造纸工业漂白废水的毒性研究[J].西南造纸,2004,33(3):34-36.
- [10] 杨兴辉,尹大强,陈良燕,等.漂白纸浆废水对鲫鱼血清性类固醇激素的影响[J].农村生态环境,2000,16(3):18-22.
- [11] 尹大强,胡双庆,郑伟娟,等.漂白纸浆废水对鲫鱼 (*Carassius auratus*) 肝脏微粒体代谢酶的影响[J].南京大学学报:自然科学版,2003,39(3):392-396.
- [12] 周启星,孔繁祥,朱琳.生态毒理学[M].北京:科学出版社,2004:300-305.
- [13] 蒋玫,沈新强,晁敏,等. AOX 漂白废水对黑鲟鱼卵及仔鱼的毒性效应[J].环境科学研究,2006,19(2):27-30.
- [14] Andstöm O. Incomplete recovery in a coastal fish community exposed to effluent from a modernized Swedish bleached kraft mill[J]. Can J Fish Aquat Sci. 1994, 51: 2 195-2 202.
- [15] Swanson S M, Schyer R, Shelast R, et al. Exposure of fish to biologically treated bleached-kraft effluent. 3. Fish habitat and population assessment[J]. Environ Toxicol Chem. 1994, 13: 1 497-1 507.
- [16] Gagnon M M, Dodson J J, Hodson P V, et al. Seasonal effects of bleached kraft mill effluent on reproductive parameters of white sucker (*Catostomus commersoni*) populations of the St. Maurice River, Quebec, Canada[J]. Can J Fish Aquat Sci. 1994, 51: 337-347.
- [17] Sandstöm O. Incomplete recovery in a coastal fish community exposed to effluent from a modernized Swedish bleached kraft mill[J]. Can J Fish Aquat Sci. 1994, 51: 2 195-2 202.
- [18] Rao S S, Burnison B K, Efler S, et al. Assessment of genotoxic potential of pulp mill effluent and an effluent fraction using Ames mutagenicity and Umu-C genotoxicity assays[J]. Environ Toxicol Water Qual. 1995, 10: 301-305.
- [19] McMaster M E, Munkittrick K R, Van Der Kraak G J, et al. Detection of steroid hormone disruptions associated with pulp mill effluent using artificial exposures of goldfish[M]//Servos M R, Munkittrick K R, Carey J H, Van Der Kraak G J. Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, USA, 1996, 425-437.
- [20] GB3544-2001,造纸工业水污染物排放标准[S].

Toxic effects of pulp papermill effluent on different aquatic animals

SHEN Xin-qiang, CHAO Min, SHEN Ang-lv, WANG Yun-long

(East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Key Lab of Marine and Estuary Fisheries, Ministry of Agriculture, Shanghai 200090, China)

Abstract: Acute toxic effects of pulp papermill effluent derived from bamboo on different aquatic animals (3 species of fish, 1 species of shrimp, 2 species of crab and 1 species of shellfish) were investigated. Its characteristic index of COD_{Cr} , BOD_5 and AOX are 707 mg/L, 776 mg/L and 17.87 mg/L respectively. The experiment results show that the 96 h- LC_{50} dilution ratios are 1:33.2, 1:24.55 and 1:13.0 respectively for yang *Anguilla japonicus*, *Sparus macrocephalus* and *Brachydanio rerio*, 1:6.0 for *Exopalaemon carinicauda*, 1:4.5 and 1:1.25 for the larval *Portunus trituberculatus* and *Eriocheir sinensis*, respectively, and 1:0.59 for *Sinonovacula constricta*. It indicates that there are significant differences in acute toxic effects of pulp papermill effluent on different aquatic animals. The acute toxic effect is highest on fish, the shrimp comes second, the third is crabs and the lowest is on shellfish. [Journal of Fishery Sciences of China, 2007, 14 (7): 84 – 88]

Key words: pulp papermill effluent; aquatic animal; toxic effect; 96 h- LC_{50}