

3 种工业废水对中国对虾幼体及仔虾的急性毒性效应

马绍赛, 曲克明

(中国水产科学研究院 黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:通过室内毒理实验,研究印染废水(主要有毒物质为苯胺 $C_6H_5NH_2$ 和苯酚 C_6H_5OH ,质量浓度分别为 20 mg/L 和 24 mg/L)、电镀废水(主要有毒物质为锌、铜和铅,质量浓度分别为 1 970 mg/L、9 mg/L 和 7.5 mg/L)、农药废水(主要有毒物质为久效磷和亚磷酸盐二甲酯)及其混合废水对中国对虾(*Penaeus chinensis*)无节幼体和仔虾的急性毒性作用。结果表明,印染废水、电镀废水、农药废水及其混合物对无节幼体 48 h LC_{50} (95% 可信限区间)和 96 h LC_{50} (95% 可信限区间)分别为 2.27% (1.72% ~ 2.99%)、0.29% (0.22% ~ 0.37%)、0.86% (0.64% ~ 1.15%) 及 0.30% (0.22% ~ 0.40%) 和 1.03% (0.79% ~ 1.34%)、0.16% (0.12% ~ 0.19%)、0.38% (0.30% ~ 0.48%) 及 0.18% (0.13% ~ 0.24%);对仔虾 48 h LC_{50} (95% 可信限区间)和 96 h LC_{50} (95% 可信限区间)分别为 3.51% (2.38% ~ 5.18%)、0.40% (0.29% ~ 0.55%)、2.06% (1.34% ~ 3.17%) 及 0.52% (0.39% ~ 0.71%) 和 1.44% (1.06% ~ 1.96%)、0.21% (0.15% ~ 0.29%)、0.71% (0.51% ~ 0.99%) 及 0.22% (0.17% ~ 0.29%)。3 种工业废水的毒性从大到小依次为:电镀废水、农药废水、印染废水,无节幼体较仔虾对这废水的毒性更为敏感。3 种废水以等体积混合时,对无节幼体和仔虾的联合毒性表现为协同作用。

关键词:工业废水;中国对虾;无节幼体;仔虾;毒性效应

中图分类号:X174 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-8737-(2004)03-0220-05

随着工业的发展,每年有大量的工业废水排入海中,而印染废水、电镀废水和有机磷农药废水是常见的污染物排放源,其对海洋生物,特别是海洋生物的早期生命阶段,具有致命的毒性效应。有关印染废水、电镀废水和有机磷农药废水对海洋生物的毒性效应已经有许多报道^[1-9],曲克明等^[10-11]曾经对上述 3 种工业废水对牙鲆(*Paralichthys olivaceus*)胚胎和仔稚鱼的毒性效应作过研究,发现这 3 种工业废水对牙鲆胚胎和仔稚鱼均有较强的毒性作用。然而,印染废水、电镀废水和有机磷农药废水及其混合废水对中国对虾(*Penaeus chinensis*)早期生命阶段的毒性效应尚未见报道。

本研究通过室内毒理试验,研究测定了这 3 种工业废水及其混合废水对中国对虾无节幼体和仔虾发育生长的毒性效应,旨在评价工业废水对海洋生物和生态系统的影响以及制定有效的污染防治措施提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 受试生物 实验用中国对虾无节幼体和仔虾系越冬对虾自然排卵受精孵化而成,无节幼体为无节幼体 I 期(N_1),仔虾为 1 日龄(P_1),取自中国水产科学研究院黄海水产研究所遗传与育种研究室。

1.1.2 工业废水 印染废水取自青岛某印染厂未经处理的印染废水,主要有毒物质为苯胺($C_6H_5NH_2$)和苯酚(C_6H_5OH),其质量浓度分别为 20 mg/L 和 24 mg/L;电镀废水取自青岛某电镀车间未经处理的电镀废水,主要有毒物质为锌、铜和铅,其质量浓度分别为 1 970 mg/L、9 mg/L 和 7.5 mg/L;农药废水取自青岛农药厂久效磷车间未经处理的废水,其主要有毒物质为久效磷和亚磷酸盐二甲酯。混合废水为以上 3 种废水等体积混合而成。

1.2 实验方法

实验采用 96 h 静水法,按等比间距系列设置实验浓度组,每个浓度组设有 3 个平行样,同时设对照组。无节幼体实验容器为 200 mL 玻璃烧杯,仔虾实验容器为 1 000 mL 的玻璃烧杯,每个烧杯中放 10 尾无节幼体或仔虾。每 24 h 用相应浓度的工业废

收稿日期:2003-10-08;修订日期:2004-01-08。

基金项目:社会公益研究专项资金项目(2001DHB0082,2001DA0014)。

作者简介:马绍赛(1951-),男,研究员,从事海洋渔业生态环境研究。E-mail:mass@ysfri.ac.cn

水换水1次,换水量为80%。无节幼体实验过程不投饵;仔虾每日投卤虫幼体约30尾。

实验用水采用沉淀过滤海水,盐度33.0, pH 8.0。实验采用水浴恒温控制,温度 $(16 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。自然光,光照周期为L:D=13:11。

实验过程中每24 h检查记录各实验组无节幼体和仔虾的存活死亡情况,死亡的判断标准为,无节幼体或仔虾被触动5 s,无任何反应即视为死亡。

1.3 实验数据的处理

实验数据采用 Litchfield-Wilcoxon 法,计算各工业废水对中国对虾无节幼体和仔虾的半致死浓度 LC_{50} 及95%可信限区间。

2 结果与分析

2.1 工业废水对中国对虾无节幼体的急性毒性

整个实验过程中对照组无节幼体的存活率均高于90%,属于正常范围。根据3种工业废水及其混合废水对中国对虾无节幼体的急性毒性实验结果(表1),计算出48 h LC_{50} (95%可信限区间)和96 h LC_{50} (95%可信限区间)分别为2.27%(1.72%~2.99%)、0.29%(0.22%~0.37%)、0.86%(0.64%~1.15%)及0.30%(0.22%~0.40%)和1.03%(0.79%~1.34%)、0.16%(0.12%~0.19%)、0.38%(0.30%~0.48%)及0.18%(0.13%~0.24%)。对存活的无节幼体进行检查发现,对照组中的幼体几乎全部都形态正常,游动活泼,幼体有较好的趋光性;而实验组中的幼体则随着废水浓度的增加,对触动的反应越来越不敏感,幼体的趋光性也越来越差。

表1 工业废水对中国对虾无节幼体(N_1)的急性毒性实验结果

Table 1 Acute toxic effects of industry effluents on nauplii of <i>Penaeus chinensis</i> (N ₁)												ind	
废水类别 Effluent category	体积分数/% Volume fraction	24 h 死亡数 24 h dead number			48 h 死亡数 48 h dead number			72 h 死亡数 72 h dead number			96 h 死亡数 96 h dead number		
印染废水 Dyeing effluent	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0
	0.4	0	1	1	1	1	1	2	1	2	3	2	2
	0.8	1	2	1	2	2	1	2	2	3	3	3	3
	1.6	1	2	1	2	3	2	4	5	4	8	7	7
	3.2	3	3	2	6	5	5	7	7	6	9	9	10
	6.4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
电镀废水 Electroplating effluent	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
	0.04	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1
	0.08	0	0	1	0	1	1	1	1	2	2	2	3
	0.16	1	1	0	2	1	2	3	3	4	4	4	6
	0.32	3	2	2	4	4	3	5	6	5	7	8	8
	0.64	7	6	5	8	9	7	10	10	10	10	10	10
	1.28	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
农药废水 Pesticide effluent	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0
	0.2	0	0	1	0	0	1	1	1	1	2	2	3
	0.4	1	1	2	3	2	3	3	3	4	5	4	4
	0.8	3	2	2	5	3	4	6	6	7	7	8	9
	1.6	4	3	3	7	6	7	8	9	8	9	10	10
	3.2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
混合废水 Intermixture	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	0.04	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1	0
	0.08	0	1	1	1	1	1	2	2	1	3	2	2
	0.16	1	1	0	2	2	3	4	3	3	5	4	4
	0.32	1	1	2	3	3	2	5	5	6	7	6	6
	0.64	6	5	6	8	7	8	9	8	9	10	9	9
	1.28	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

注:印染废水主要有毒物质为苯胺和苯酚,其浓度分别为20 mg/L和24 mg/L;电镀废水主要有毒物质为锌、铜和铅,其浓度分别为1 970 mg/L、9 mg/L和7.5 mg/L;农药废水主要有毒物质为久效磷和亚磷酸盐二甲酯。混合废水由3种工业废水等体积混合而成。

Note: The major constitute of industry effluents: Dyeing effluent, including aniline(20 mg/L) and phenol(24 mg/L); Electroplating effluent, including zinc(1 970 mg/L), copper(9 mg/L) and lead(7.5 mg/L); Pesticide effluent, including organophosphorus pesticide; Intermixture, mixture ratio of 1:1:1 of the three industry effluents.

2.2 工业废水对中国对虾仔虾的急性毒性

整个实验过程中对照组仔虾的存活率均高于90%,属于正常范围。根据3种工业废水及其混合对中国对虾仔虾的急性毒性实验结果(表2),计算出48 h LC_{50} (95%可信限区间)和96 h LC_{50} (95%可信限区间)分别为3.51%(2.38%~5.18%)、0.40%(0.29%~0.55%)、2.06%(1.34%~

3.17%)及0.52%(0.39%~0.71%)和1.44%(1.06%~1.96%)、0.21%(0.15%~0.29%)、0.71%(0.51%~0.99%)及0.22%(0.17%~0.29%)。对存活的仔虾进行检查发现,对照组中的仔虾几乎全部都形态正常,游动活泼;而实验组中的仔虾则随着废水浓度的增加,对触动的反应越来越不敏感。

表2 工业废水对中国对虾仔虾(P_1)的急性毒性实验结果

Table 2 Acute toxic effects of industry effluents on post larva of *Penaeus chinensis* (P_1)

ind

废水类别 Effluent category	体积分数/% Volume fraction	24 h 死亡数 24 h dead number			48 h 死亡数 48 h dead number			72 h 死亡数 72 h dead number			96 h 死亡数 96 h dead number		
印染废水 Dyeing effluent	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	0.2	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0
	0.4	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1	1	2
	0.8	1	0	1	2	1	1	2	1	2	3	3	2
	1.6	1	2	1	2	2	2	4	3	4	5	6	5
	3.2	2	3	2	4	5	4	5	5	5	7	7	6
	6.4	7	6	6	8	8	7	9	10	8	10	10	10
电镀废水 Electroplating effluent	0.0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1
	0.04	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1
	0.08	0	1	1	0	1	1	1	1	1	2	2	2
	0.16	1	1	0	2	1	1	3	3	3	4	5	4
	0.32	2	1	2	3	2	3	4	3	4	5	4	5
	0.64	3	5	4	6	6	7	7	7	8	9	9	10
	1.28	8	9	8	9	9	10	10	10	10	10	10	10
农药废水 Pesticide effluent	0.0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
	0.1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
	0.2	0	0	1	0	0	1	1	0	1	2	1	2
	0.4	1	1	0	1	2	1	3	3	2	3	4	3
	0.8	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	5	6
	1.6	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	6	7
	3.2	5	4	5	6	6	7	7	7	8	9	10	9
混合废水 Intermixture	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.04	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0
	0.08	0	1	0	1	1	0	1	2	1	2	2	2
	0.16	0	1	0	2	2	2	3	3	3	4	3	4
	0.32	1	0	2	2	3	2	5	4	5	5	6	5
	0.64	3	3	4	5	5	5	6	6	7	7	9	8
	1.28	6	7	6	8	8	9	9	10	10	10	10	10

注:印染废水主要有毒物质为苯胺和苯酚,其浓度分别为20 mg/L和24 mg/L;电镀废水主要有毒物质为锌、铜和铅,其浓度分别为1 970 mg/L、9 mg/L和7.5 mg/L;农药废水主要有毒物质为久效磷和亚磷酸盐二甲酯。混合废水由3种工业废水等体积混合而成。

Note: The major constitute of industry effluents: Dyeing effluent, including aniline(20 mg/L) and phenol(24 mg/L); Electroplating effluent, including zinc(1 970 mg/L), copper(9 mg/L) and lead(7.5 mg/L); Pesticide effluent, including organophosphorus pesticide; Intermixture, mixture ratio of 1:1:1 of the three industry effluents.

3 讨论

实验结果表明,电镀废水、农药废水和印染废水对中国对虾无节幼体和仔虾的发育,均产生了明显

的毒性效应,主要表现为:活动滞缓、对触动反应不敏感、幼体的趋光性差以致死亡等。根据实验得出的3种废水对中国对虾无节幼体和仔虾的半致死浓度,可以看出,3种废水的毒性都很大,但相比之下,

电镀废水的毒性最高,农药废水次之,印染废水较低。无节幼体对这3种工业废水及其混合废水的毒性均较仔虾更为敏感。其与这3种工业废水及其混合废水对牙鲆的毒性实验结果相似^[10]。

由于不同种类和不同地方的工业废水,所含有的化学有毒物质及浓度各不相同,因此不同的工业废水的毒性实验,难以进行直接的比较。但从工业废水所含有的主要化学有毒物质的具体情况,可以作一概括的分析。以电镀废水为例,所含有的主要化学有毒物质是锌、铜和铅。有关这些单一有毒物质对水生生物的毒性,已有大量的研究报道。吴彰宽等^[5]的研究表明:锌、铜和铅对中国对虾仔虾48 h和96 h的半数致死浓度分别为2.5 mg/L、2.25 mg/L及6.8 mg/L和0.3 mg/L、0.17 mg/L及1.6 mg/L。王安利等^[2]的研究表明:锌和铜对中国对虾仔虾48 h的半数致死浓度分别为2.62 mg/L和1.73 mg/L。二者的研究结果略有差异,这是因为所用对虾仔虾及实验条件不同所致,比较其结果不难发现,锌、铜和铅的48 h LC₅₀相差不到3倍。本次实验所用的电镀废水,重金属锌的成分占了99%以上,而铜和铅的成分不到1%,因此可以认为电镀废水的毒性主要表现为锌的毒性。

3种工业废水,都是含有多种化学有毒物质的混合物。但是其含有的主要化学有毒物质的种类较为单一,分别是重金属(电镀废水),有机磷农药(农药废水),和酚类等(印染废水)。因此,可以把3种工业废水混合而成的废水,看成是含有重金属、有机磷农药和酚类三类毒性物质的混合污水,其毒性则应该是3种废水联合作用的结果。按照浓度相加模式^[12],则:

$$C/LC_{50} = C_1/LC_{50}^1 + C_2/LC_{50}^2 + C_3/LC_{50}^3$$

式中: C 、 C_1 、 C_2 和 C_3 分别是混合废水、印染废水、电镀废水和农药废水的浓度,LC₅₀是混合废水的预期半致死浓度,LC₅₀¹、LC₅₀²和LC₅₀³分别是印染废水、电镀废水和农药废水的半致死浓度。计算结果表明,以等体积混合而成的混合废水对中国对虾无节幼体和仔虾的毒性均呈协同作用(表3)。当然,随混合污水的浓度、各组分的混合比例、致毒时间、实验生物的种类及规格等不同,联合作用的表现形式可能会有所不同。

表3 混合废水的预期半致死浓度¹⁾及联合毒性作用

Table 3 Expected LC₅₀ and joint effects of the intermixture

项 目 Item	无节幼体(N ₁) Nauplii (N ₁)	仔虾(P ₁) Post larva (1d)
预期 48 h LC ₅₀ Expected 48 h LC ₅₀	0.59%	0.92%
实测 48 h LC ₅₀ Test 48 h LC ₅₀	0.30%	0.52%
Q ²⁾	1.97	1.77
联合作用 Joint effects	协同作用 Synergism	协同作用 Synergism
预期 96 h LC ₅₀ Expected 96 h LC ₅₀	0.31%	0.44%
实测 96 h LC ₅₀ Test 96 h LC ₅₀	0.18%	0.22%
Q	1.72	2
联合作用 Joint effects	协同作用 Synergism	协同作用 Synergism

注:1) 半致死浓度以体积百分数表示。2) $Q = \text{预期 LC}_{50}/\text{实测 LC}_{50}$; $Q < 0.57$ 为拮抗作用, $Q = 0.57 \sim 1.75$ 为相加作用, $Q > 1.75$ 为协同作用。

Note: 1) LC₅₀, expressed as percentage of volume fraction. 2) $Q = \text{Expected LC}_{50}/\text{Test LC}_{50}$; $Q < 0.57$, shows antagonism; $Q = 0.57 \sim 1.75$, shows additive effects; $Q > 1.75$, shows synergism.

致谢:青岛市环保局环境监测站协助采集了工业废水样品,谨致谢忱。

参考文献:

- [1] 邓景耀,叶昌臣,刘永昌,等. 渤、黄海的的对虾资源及其管理[M]. 北京:海洋出版社,1990.
- [2] 王安利,王维娜,李铁永,等. 铜、锌、锰和铬对中国对虾仔虾的急性致毒及相互关系的研究[J]. 海洋学报,1992,14(4): 134-139.
- [3] 李永祺,丁美丽. 海洋污染生物学[M]. 北京:海洋出版社,1991,277-305.
- [4] 闫雨平. 中国近海海域经济鱼类重金属污染及其评价[J]. 海洋环境科学,1983,12(3-4): 99-103.
- [5] 吴彰宽,陈国江. 二十三种有害物质对对虾的急性致毒试验[J]. 海洋科学,1988(4): 36-39.
- [6] McKia J M. Evaluation of tests with the early life stages of fish for prediction long-term toxicity[J]. J Fish Res Board Can, 1977, 34: 1148-1154.
- [7] Metayer C. Transfer of several trace elements in Neritic and estuarine food chains: bioaccumulation in Omnivorous and Carnivorous fishes[J]. Helgolander Meeresunters, 1980,34(2): 179-191.
- [8] Nieboer E, Richardson D H S. The replacement of the nondescript term heavy metals by a biologically and chemically significant classification of metalions[J]. Envir Pollut, 1980(3): 3-26.
- [9] White S L, Rainbow P S. Regulation of zinc concentration by *Palaeomonetes elegans*, zinc flux and effects of temperate zinc concentra-

- tion and moulting[J]. Mar Ecol Prog, 1984, 16: 135-149.
- [10] 曲克明, 陈民山, 马绍赛, 等. 几种工业废水对牙鲆稚鱼的急性毒性及联合毒性作用[J]. 海洋水产研究, 2002, 23(4): 40-45.
- [11] 曲克明, 陈民山, 马绍赛, 等. 3种工业废水对牙鲆胚胎的毒性效应[J]. 中国水产科学, 2003, 10(2): 155-159.
- [12] 林琼芳, 刘筱娟, 梁浩才, 等. 环境医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989. 267.

Toxicity effects of three kind of industrial effluents on nauplii and post larva of *Penaeus chinensis*

MA Shao-sai, QU Ke-ming

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Dyeing, electroplating and pesticide effluents are all common industrial effluents, liable to enter in-shore sea area. This experiment was carried out in laboratory on the acute toxicity effects of dyeing, electroplating, pesticide effluents and their intermixture on nauplii and post larva of *Penaeus chinensis*. The tested nauplii and post larvae were got from Yellow Sea Fisheries Research Institute, of which the parent shrimps were all artificially cultured. Untreated dyeing, electroplating and pesticide effluents were collected from different related factories in Qingdao. The main toxic substances in dyeing effluent were aniline (20 mg/L) and phenol (24 mg/L). The main toxic substances in electroplating effluent were Zn (1 970 mg/L), Cu (9 mg/L) and Pb (7.5 mg/L). The main toxic substances in pesticide effluent were monocrotophos and phosphite. The three industrial effluents and their mixture at the volume ratio of 1:1:1 were used as the pollutant. The tests were performed as 96 h static test. Ten nauplii or post larval individuals for each group were transferred to glass beakers containing 200 mL (nauplii test) or 1 000 mL (post larva test) test solution. The concentrations of effluents were set by geometric series. The tests were run in triplicate. The seawater salinity was 33.0. Temperature was controlled at $(16 \pm 1)^\circ\text{C}$. The photoperiod regime was a standard of 13 h light:11 h dark cycle. At the end of the tests, the egg hatch rate, larvae mortality, and embryo development rapidity in each beaker were checked and registered. Then, the incipient LC_{50} values and 95% confidence limit were calculated by using Litchfield-Wilcoxon Method. The results indicated that: 1) for the nauplii (N_1) of *Penaeus chinensis*, the 48 h LC_{50} (95% confidence limits) of the dyeing, electroplating, pesticide effluents and their intermixture were 2.27% (1.72% - 2.99%), 0.29% (0.22% - 0.37%), 0.86% (0.64% - 1.15%) and 0.30% (0.22% - 0.40%) respectively (the percentages were all on the basis of volume, the same below); and the 96 h LC_{50} (95% confidence limits) were 1.03% (0.79% - 1.34%), 0.16% (0.12% - 0.19%), 0.38% (0.30% - 0.48%) and 0.18% (0.13% - 0.24%) respectively; 2) for the post larvae (P_1), the 48h LC_{50} (95% confidence limits) were 3.51% (2.38% - 5.18%), 0.40% (0.29% - 0.55%), 2.06% (1.34% - 3.17%) and 0.52% (0.39% - 0.71%), respectively; and the 96h LC_{50} (95% confidence limits) were 1.44% (1.06% - 1.96%), 0.21% (0.15% - 0.29%), 0.71% (0.51% - 0.99%) and 0.22% (0.17% - 0.29%), respectively. Based on the LC_{50} values, the toxicity sequence of the three industry effluents was in the order of electroplating effluent > pesticide effluent > dyeing effluent, and the nauplii were more sensitive to the three industry effluents than the post larva. The joint effects of intermixture to both nauplii and post larva stages were synergism, when the three industry effluents were mixed in equal volumes.

Key words: industrial effluent; *Penaeus chinensis*; nauplii; post larva; toxicity effects

* This research was supported by Social Welfare Funded Project of China (No. 2001DIBI0082, 2001DD0014).