

铅锌冶炼厂废水对鱼类危害的调查*

陈其晨 王成维 徐关文

(温州市卫生防疫站) (温州市淡水养殖试验场)

提 要

本文报道了铅锌冶炼厂废水中所含有的铜、锌、铅、镉污染物对鱼类的毒性调查。初步查明了污染物在不同季节、气温条件下引起鱼类死亡、畸变的影响。通过调查分析发现,污染区鱼体重金属含量显著高于对照区;畸变鱼高于未畸变鱼。畸变鱼体内四种重金属含量的顺序是锌>铜>铅>镉,与水中含量顺序一致。畸变鱼体内镉的含量比对照区高18倍,从而认为镉与畸变可能有密切关系。鱼体的不同部位四种重金属含量有明显差异,值得进一步探讨。

前 言

铅锌冶炼厂废水污染物对鱼类的危害很大。在1980年8月中旬,冶炼厂附近河道中网箱饲养的鲢、鳊鱼种,两天内中毒死亡120万尾。1981年10月下旬,又一次发生了急性中毒,死亡60万尾。随着急性死亡之后,都出现大批畸变鱼种。另外,饲养在内塘里的鱼苗孵化率和鱼种成活率也都明显下降。为此,我们于1980—1982年,进行了河水、底质泥、鱼体等受重金属污染情况调查,并对鱼类受毒性的影响进行了初步研究。

鱼类中毒症状观察

1. 急性中毒症状

鱼类死亡之前的行为异常,行动偏促不安,忽上忽下,跳跃,时而旋转打圈,呈挣扎游动。不久仰浮水面死亡。死鱼的高峰期出现在鱼开始死后的20小时左右。

2. 畸变

(1) 情况 1980年9月,即发生急性死亡后的一个月左右,出现大量畸变鱼,畸变率最

* 本文承上海水产学院金有坤副教授审阅、指导,参加此项工作的还有温州市卫生防疫站的张锦澜、胡云、黄文贤等同志。一并致谢。

高达76.4%，各网箱的平均畸变率为20.4%。81年11月，第二次发生急性死亡后的一星期，就出现畸变鱼种，10天后大量出现。畸变鱼绝大部分在45天内相继死亡。

(2) 鱼体外观 鱼体畸变部位多数在躯干，最多见的是鱼种脊柱呈“S”型左右弯曲(图1.1)；部分鱼种呈“S”型兼翘尾畸形(图1.2)；也有的鱼种呈短尾畸形(图1.3)等。

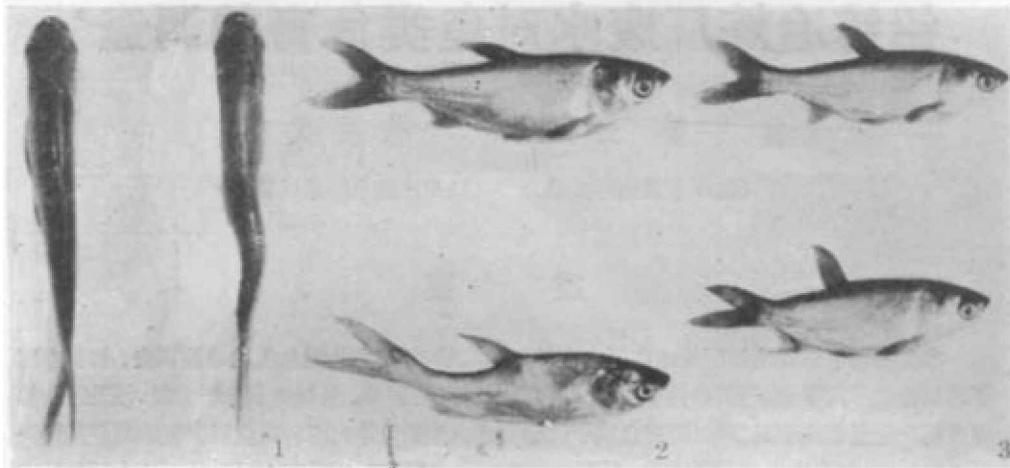


图1 白鲢鱼种畸变鱼和正常鱼体型比较

1. “S”型左右弯曲。左为正常鱼，右为畸变鱼；
2. “S”型兼翘尾，上为正常鱼，下为畸变鱼；
3. 短尾畸形，上为正常鱼，下为畸变鱼。

(3) 脊椎的观察 脊柱呈“S”型左右弯曲的畸变鱼种，经解剖观察脊椎骨弯曲处骨节肥大，骨皮质增厚，发生畸变一般在第15—22椎骨，平均畸变骨节数为7—8节。畸变现象与 Bengtsson 等报告^[1]，畸变发生在后躯椎与前尾椎部的情形相符合。据 Kawai 等(1976)试验报告^[2]镉可引起骨骼变形。

(4) 生长指数 从同一网箱中随机取畸变鱼与未畸变鱼比较(见表1)。畸变鱼与未畸变鱼体全长有显著性差别($P < 0.01$)，体重也有显著性差异($P < 0.01$)，说明畸变鱼生长发育已受到障碍。

表1 鱼生长指数比较

	观察数	全长(厘米)		体重(克)	
		范围	平均数	范围	平均数
畸变鱼	21	12—15.5	13.4	14—31.5	20.0
未畸变鱼	19	13—15.2	14.2	22.7—33.9	28.9

环境的调查

1. 调查范围与采样

对铅锌冶炼厂工业废水污染的水域，进行分段采样，由上游至下游设置六个点，并选

择未受污染的水域为对照区。对河水、底质泥、浮游生物进行铜、锌、铅和镉的含量分析。

2. 样品处理和分析方法

- (1) 河水 水样浓缩, 消化, 原子吸收分光光度法测定。
- (2) 底质泥 样品用 0.5N 硝酸浸提, 原子吸收分光光度法测定。
- (3) 浮游生物 样品干法灰化(加硫酸氢钾酸性溶液^[8])原子吸收分光光度法测定。

3. 测定结果

- (1) 河水 结果见表 2。

表 2 河水中重金属含量

单位: ppm

	采 样 点	铜	锌	铅	镉
污染区	1(排污口上游 500 米)	0.013	0.213	未检出	未检出
	2(排污口附近)	0.012	1.001	0.069	0.008
	3(排污口下游 300 米)	0.008	1.142	0.025	0.008
	4(排污口下游 1000 米, 即网箱处)	0.015	0.320	未检出	未检出
	5(排污口下游 1500 米)	0.018	0.240	未检出	未检出
	6(内塘水)	0.018	0.073	未检出	未检出
对照区		0.005	0.020	0.012	0.001

铅锌冶炼厂排污口附近的河水中, 铜、锌、铅、镉的含量都较高, 明显超过对照区, 其中以锌最高(1.001mg/l)。离排污口下游约 1000 米的养殖场网箱处, 铜、锌含量与对照区比较, 铜高 3 倍, 锌高 16 倍。

- (2) 底质泥 结果见表 3。

表 3 河底质泥酸溶性重金属含量

单位: ppm

采 样 点	铜	锌	铅	镉
1(地点同表 2, 下同)	13.53	71.21	33.26	0.94
2	20.45	400.1	64.21	5.72
3	14.17	75.38	30.17	0.96
4	13.70	91.29	33.32	0.92
5	14.87	69.76	29.95	0.92
6	12.79	59.66	32.82	0.87

从表 3 可以看出, 重金属在河道底质泥中大量沉积。其分布情况为: 冶炼厂排污口附近沉积重金属量最高, 渐向下游递减。在网箱处的四种重金属已大量沉积, 以锌含量为最高。四种重金属的含量次序为锌 > 铜 > 铅 > 镉。

河底质泥中所含重金属的结合态是多种的, 我们做过酸浸法和灰化法的比较, 灰化法所测的结果均高于酸浸法。

(3) 浮游生物 选择污染区两个点进行采样,结果见表4。浮游生物体内四种重金属含量的次序为锌>铅>铜>镉。网箱处浮游生物对各种重金属的富集系数,锌为 1.6×10^4 ; 铜为 1.9×10^3 ; 铅和镉的富集系数不低于 10^4 。

表4 污染区浮游生物重金属含量

单位: ppm

采 样 点	铜	锌	铅	镉
1(地点同表2,下同)	56.33	3071.3	133.92	17.90
4	28.38	5023.9	99.12	20.18

浮游生物对重金属的富集作用较大,又通过食物链进入鱼体。对浮游生物重金属的测定能间接地反映水体污染程度。

鱼 体 分 析

(1) 鱼样 污染区的鱼样取自养殖在网箱中畸变和未畸变鱼种,对照组鱼样则取未污染区水域。

(2) 测定方法 将鱼体解剖,区分肌肉、椎骨、鱼鳃和肝脏四部分。均取干样进行干法灰化(加酸性硫酸氢钾溶液),原子吸收分光光度法测定。

(3) 测定结果 见表5。

表5 鱼体不同部位金属含量

单位: ppm

鱼体部位	铜			锌			铅			镉		
	污 染 区		对 照 区	污 染 区		对 照 区	污 染 区		对 照 区	污 染 区		对 照 区
	畸 变	未畸变		畸 变	未畸变		畸 变	未畸变		畸 变	未畸变	
肌肉	13.73	19.79	11.09	80.83	53.11	42.45	1.30	1.30	0.06	0.83	0.09	0.03
椎骨	4.14	—	5.20	19.48	—	58.35	0.80	—	0.08	0.44	—	0.09
鱼鳃	13.02	14.42	18.92	327.39	189.73	60.79	4.11	1.62	1.97	0.66	0.66	0.21
肝脏	132.01	132.06	32.06	501.34	96.29	63.33	46.62	10.52	5.28	13.81	7.06	0.62

注: 对照组鱼体全长: 11.5—14cm, 体重: 2.1—21g。

畸变鱼的重金属含量远比对照鱼高,也比未畸变鱼为高,其中以锌含量为最明显。

毒 性 试 验

I. 中间忍耐限度(TLM)试验。

试验鱼: 鲢鱼鱼种,全长 5.0—6.6 cm, 体重 1.0—1.5 g。试验前暂养 36 小时。

试验用水: 池水,其水温 28—29°C, pH 7.6, 溶解氧 4.5 mg/l。

试验水: 取铅锌冶炼厂工业废水(排污口废水含锌量 75.6 mg/l), 用池水稀释成不同

浓度,分别放入试验鱼 10 尾。

容器: 5000 毫升白色搪瓷面盆。

方法: 进行 48 小时连续观察。

试验结果: 见表 6。

表 6 不同废水浓度毒性试验结果

编 号	废水浓度体积百分数%	试验鱼数	试验鱼成活数		
			8 小时	24 小时	48 小时
1	100	10	0(25 分钟全死)	0	0
2	50	10	0(34 分钟全死)	0	0
3	30	10	0(55 分钟全死)	0	0
4	10	10	0	0	0
5	5.6	10	2	0	0
6	3.2	10	8	4	0
7	1.8	10	10	10	2
8	1.0	10	10	10	8
9	对照区	10	10	10	10

试验结果证明,冶炼厂排污口废水对实验鱼的毒性很大。当废水浓度为 3.2% 以上,48 小时使鱼急性中毒死亡,废水浓度为 1.8% 时,48 小时仅成活 20%,废水浓度为 1.0% 时,48 小时已出现明显中毒症状。对照组 48 小时成活率 100%。

用直线内插法求得 48 小时中间忍耐限度(TLM)为 1.4%(废水浓度体积百分数)。48 小时 TLM 值乘以经验系数 0.1 为安全浓度 ($1.4\% \times 0.1 = 0.14\%$)。以锌为例 48 小时的安全浓度为 $75.6 \text{ mg/l} \times 0.14\% = 0.1058 \text{ mg/l}$ 。

2. 锌、镉对鱼苗的毒性试验

试验鱼苗: 孵出后 3—7 天的鲢、鳙鱼苗。

试验用水: 池水。水温 25—28°C, pH 7.8、硬度 3.9, 溶解氧 8.8 mg/l、含锌 0.09 mg/l、铅 0.004 mg/l、镉 0.004 mg/l。

试验溶液: 先将硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$], 硫酸镉 (CdSO_4) 配制成标准储备液, 使用前再稀释成各种不同浓度的试验液。每种浓度放入试验鱼苗 20 尾。

容器: 500 毫升白色搪瓷碗。

方法: 急性中毒症状, 畸变等观察。

试验结果: 见表 7、表 8。

表 7、表 8 表明, 当锌浓度 1.6 mg/l 时, 48 小时全部死亡; 浓度为 1.00—1.50 mg/l 时经十天成活率为 10—15%, 全部麻痹濒死。镉对鱼苗的畸变率高, 锌和镉的混合液可以增强对鱼苗的毒性, 畸变率也显著提高。

表7 锌对鲢鱼苗急性致毒试验结果

浓度 (mg/l)	8小时成活 (%)	24小时成活 (%)	48小时成活 (%)	72小时成活 (%)
10.0	0			
6.3	0			
4.0	0			
2.5	30	0		
1.6	85	25	0	
1.0	100	75	60	45

表8 不同浓度的锌、镉对鲢鱼苗的毒性(十天结果)

金属	浓度(mg/l)	成活率(%)	中毒症状
锌	0.25—0.75	55—95	麻痹率 11.7—18.1%，其余有毒性影响。 全部麻痹濒死。
	1.00—1.50	10—15	
镉	0.0125—0.0375	80—95	畸变率 6.2—17.6%，其余有毒性影响。 畸变率 23—100%，其余有毒性影响。
	0.05—0.10	40—95	
锌+镉	Zn 0.25—1.00 Cd 0.0125—0.05	75—100	畸变率 10—66.6%，其余有毒性影响。
	Zn 0.5 Cd 0.075	30	

讨 论

1. 水域调查结果表明,冶炼厂下游河系已受铜、锌、铅和镉等重金属的严重污染。回顾 1980 和 1981 年两年中,不同季节对该河系水体重金属污染的化学监测(见表 9),有助于较全面地了解污染现状与污染程度逐年加重的趋势,并发现重金属对鱼类的危害,因季节、水温和气候条件等变化亦有所不同。从底质泥污染调查结果进一步证明,河道遭受严重污染。浮游生物对水体中的重金属的富集作用很大,也可反映现阶段环境污染的程度,并可初步说明鱼体富集重金属的渠道主要是通过食物链,所以浮游生物中的重金属的含量可视为潜在危险的标志。

表9 1980、1981年水质监测结果(全年平均值)

单位: ppm

年份	采样点	铜	锌	铅	镉
1980	2(排污口附近)	0.01	1.4	0.25	0.04
	4	0.004	0.33	0.03	未检出
1981	2(排污口附近)	0.55	2.60	0.05	0.035
	4	0.19	0.67	0.03	0.009

2. 通过对鱼体的分析,可直接了解重金属在鱼体内的富集情况及其危害,也可间接反映生活环境污染的程度。分析结果表明,污染区鱼体各部位重金属含量高于对照区;如肝脏中铜高 4 倍、锌高 8 倍、铅高 8 倍、镉高 22 倍。在同一群鱼中畸变鱼的重金属含量明显高于未畸变鱼,如肝脏锌高 5 倍、铅高 4 倍、镉高 2 倍。四种重金属在鱼体内含量以锌最高,其他三种含量是铜>铅>镉。畸变鱼体内各种重金属含量之比为锌:铜:铅:镉=59:10:3:1。畸变鱼与对照区鱼比较,镉在体内量大 18 倍,这揭示了镉在鱼体内大量蓄积,可能与鱼类畸变有密切的关系。这与 Kawai 等(1976)报道镉引起骨骼变形相一致。污染区鱼体内各部位的重金属分布,以肝脏含量最多,其次是鳃、肌肉、脊椎。

1975 年养殖场处的鲢鱼肌肉测得锌含量为 1.57mg/l,镉未检出。1978 年草鱼、鳊鱼、链鱼、鳙鱼肌肉中都仍未检出镉。从这次对鱼体重金属含量分析来看,镉等重金属含量明显增高与近年来环境受到了工业废水的严重污染相一致。

对受污染影响的池水中的鳊鱼(10 龄)和对照区鳊鱼(2 龄)进行分析比较(表 10),明显看出由于受污染的长期影响,锌、铅、镉在 10 龄鱼体内蓄积量明显高于对照鱼。

表 10 鱼体不同部位重金属含量

单位: ppm

鱼体部位	铜			锌			铅			镉		
	池水		对照区	池水		对照区	池水		对照区	池水		对照区
	雄	雌		雄	雌		雄	雌		雄	雌	
肌肉	3.32	3.59	7.98	24.64	87.16	14.58	1.68	1.21	0.45	0.16	0.14	0.05
椎骨	3.84	5.23	2.87	30.98	24.98	27.26	1.13	1.50	0.72	0.13	0.14	0.11
肝脏	44.24	60.09	55.86	145.83	171.53	66.03	1.10	2.48	0.51	3.91	5.33	0.16
鱼鳃	2.11	3.66	0.27	67.82	57.08	29.20	3.67	2.00	0.42	0.36	0.14	0.09

3. 在毒性试验中,用冶炼厂废水进行对鱼类中间忍耐限度试验证明可使鱼类急性中毒死亡。如废水浓度体积为 1.8%(V/V),48 小时试验鱼 80%死亡;浓度体积为 1.0%(V/V)死亡率为 20%。将以上浓度体积换算为实际含锌浓度为 0.75—1.36mg/l,这与污染区网箱内大批鱼种急性中毒死亡后,所测得水体中锌含量为 0.64mg/l(死鱼时,实际浓度可能高些)浓度接近。

为了进一步验证重金属的毒理作用,进行了锌和镉不同浓度的单因子与双因子对鱼苗的毒性试验。当水中锌浓度为 1.6mg/l,48 小时实验鱼全部死亡,锌 0.25—0.75 mg/l、镉 0.0125—0.0375 mg/l,经十天观察,实验鱼几乎全部受到毒性影响,症状为游泳失调、麻痹、畸变等。锌和镉的毒性症状有明显区别:锌对鱼苗的毒性作用快,急性死亡率高,镉对鱼苗的毒性作用相对缓慢,但畸变率高。当锌和镉混合时,则对鱼苗的毒性增强,畸变率明显提高。据文献报道^[5,6,7]重金属混合物对鱼类有协同总合的毒性作用,往往比单一的成分具有更大的危害,水中镉浓度分别低至 0.001 与 0.057 mg/l,尚能使鱼类发生畸变。联系近几年鱼卵大量中毒死亡,孵化率低,畸变率高和鱼种成活率低等,这显然与重金属的污染直接有关。

小 结

养殖场附近的水域已受到了上游冶炼厂铜、锌、铅和镉等有害金属的污染,引起了鱼类中毒死亡,畸变、对渔业危害严重。底质泥中重金属大量沉积,构成了对水域环境的潜在危害。浮游生物对重金属的富集作用,可通过食物链进入鱼体内大量蓄积,进而影响人类。通过鱼体重金属含量分析,初步地探索了重金属在鱼体内的分布和蓄积情况,以及环境污染与鱼类畸变的关系。鱼类的毒性实验证明了各种重金属对鱼类的毒性影响。

重金属对鱼类的毒理作用,引起鱼体畸变的机理,对鱼类繁殖、遗传的影响,以及自然环境中重金属的迁移,转化规律等,将有待于进一步探索研究。

参 考 文 献

- [1] 朱新源译,1977。镉对真鲷脊椎骨的损害。环境污染分析译文集(第四集),298。科学技术文献出版社。
- [2] Kawai et al, 1976. Morphological alterations in experimental cadmium exposure with special reference to the onset of renal lesion. In: Nordberg, C. F (ed), "Effects and dose response relationships of toxic metals", Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 343—370.
- [3] Heanes, D. L., 1981. Determination of trace elements in plant materials by a dry-ashing procedure, Part I. Cobalt and molybdenum. *Analyst*, 106(1259): 172.
- [4] Heanes D. L., 1981. Determination of trace elements in plant materials by a dry-ashing procedure. Part II. Copper manganese, and Zinc. *Analyst*, 106(1259): 182.
- [5] 格鲁什科, H.M. (钟祥浩译), 1979。工业水中的有害金属及其它化合物。20, 201。科学出版社。
- [6] 姜礼燧等, 1979。重金属对草鱼、鲢鱼胚胎发育的影响。环境科学, 1: 6。
- [7] 山根靖弘等编著(贺振东等译), 1981。环境污染物质与毒性(无机篇), 91。四川人民出版社。

AN INVESTIGATION ON THE DEFORMITY AND MORTALITY OF FISH CAUSED BY POLLUTED WATER FROM THE ZINC AND LEAD SMELTERY

Chen Qichen and Wang Chengwei

(Wenzhou Hygienic and Epidemic Prevention Station)

Xu Guanwen

(Wenzhou Fresh-water Cultivate and Experimental farm)

Abstract

Four heavy metals—copper, zinc, lead and cadmium were found in the discharged water from the lead and zinc smeltery. These four heavy metals remain a rather high content in the water all the year around. Most of them was deposited in the silt of the riverbed, it is considered to be the potential harmfulness to fish. These heavy metals

gradually accumulate in planktons and then transfer to the fish body. The coefficient of accumulation is $Zn = 1.6 \times 10^4$, $Cu = 1.9 \times 10^3$, respectively. The content of lead and cadmium in the fish body is not less than 10^4 .

The ratio of the content of the four heavy metals in the body of the deformed fish is $Zn:Cu:Pb:Cd = 59:10:3:1$. The content of cadmium in the deformed fish was eighteen times higher than that in the controlled group. This shows that the high concentration of cadmium may be the causal factor of the deformation of fish.

The experiment has proved that the pernicious heavy metals in the waste water discharged from the smeltery have toxic effects on fish. When the water contains 1.4% in volume, the TLM of the experimental fish is 48. When the content of zinc is high above 1.5mg/l, fish will die in acute poisoning and the content of zinc and cadmium reach to 0.25mg/l and 0.0125mg/l, respectively, the symptoms of ataxia in swimming, paralysis and deformation will appear. Zinc has a quick toxic effect, always cause high mortality. Cadmium has a great effect on deformation. The mixed solution of Zn and Cd has a combined effect on fish.