

衣藻与黄丝藻在硫酸铜污水中的富集效应

钟 恒 谢永泉 刘伟灵 张以顺

(中山大学生物学系, 广州 510275)

摘 要 在春、夏两季选择3个采样点及1个对照点, 样品经过ICP等检测, 结果发现, 衣藻(*Chlamydomonas*)在该污水中具高富集铜等效应, 是污水处理的理想藻种。

关键词 硫酸铜, 污水, 衣藻, 黄丝藻

分类号 X171

广州电磁线厂建于1969年, 主要产品是铜线的漆包线, 加工前将铜线投入硫酸池中除去铜表面的氧化物, 生成的硫酸铜溶液加工制得副产品硫酸铜。被硫酸处理的铜线用高压水龙冲洗, 再经废铁渣处理, 置换出铜。排出的污水虽加入石灰, 但pH3~5, 仍未达到国家排放标准, 污水中含有大量具毒性的铜、铁等硫酸盐类, 污水排放口附近的地域(图1)常有硫酸铜等铜离子结晶析出。

为监测硫酸铜污水对藻类的影响, 在春、夏两季调查藻类种群和数量的变化, 以及研究了藻类富集铜等金属元素的特性, 为用藻类处理硫酸铜污水作初步的评价。

1 材料与方方法

在电磁线厂排放硫酸铜污水的2000m²荒地(原为稻田)范围内, 按污水的流向, 选择3个不同浓度硫酸铜污水的采样点(水洼): 1>2>3, 和附近一菜田对照点4(图1)。1988年春(3月)和夏(5月)2次采样, 由于采样点是小水体只有8~15cm深, 采用勺子采集水样1000mL。其中500mL用作藻类定量计数^[1], 另500mL用滤纸过滤到蒸发皿上, 在水浴中蒸发浓缩至20mL左右, 转入25mL容量瓶中, 用双蒸馏水洗蒸发皿2~3次, 定容至25mL, 送中山大学测试中心ICP(光谱)检测。

藻类等植物材料, 先后用自来水和蒸馏水多次冲洗至干净, 60~80℃烘干, 取1g干材

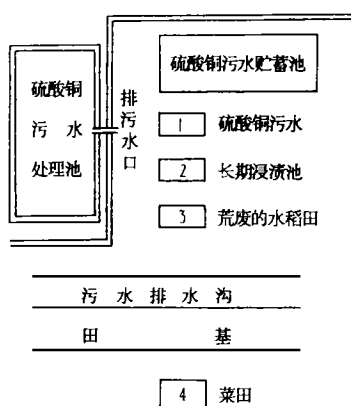


图1 调查地点示意图
(1, 2, 3, 4, 为采样点号)

Fig. 1 Sketch map of investigative sites

料置烧杯中,加入浓 HNO_3 (AR) 5mL 和 HClO_4 2mL,在电炉上加热消化,然后加入 HNO_3 3 mL,转入 25mL 容量瓶中,用双蒸馏水洗烧杯及盖在其上的表面皿,倒入容量瓶中至 25mL,送 ICP 检测。

叶绿素按常规方法提取后,烘干,称重,同上法消化后,送 ICP 检测。

衣藻水液离心,3000r/min,10min,蒸馏水多次离心洗涤,80~100℃烘干,衣藻干粉放置碳台上,喷碳后,送测试中心能谱仪检测。纯培养的衣藻藻种来自中科院水生所。

2 结 果

2.1 硫酸铜污水中的藻类种群

电磁线厂的铜线经硫酸、铁渣和石灰处理,排出的污水 pH3~5,污水中含有大量具毒性的铜、铁等硫酸盐(表 1)。3 个采样点的污水水体中藻类种群结构较单一呈纯群生长,只有适应硫酸铜污水的种类才能保存下来,并得到发展。有的水体是绿藻类的衣藻(*Chlamydomonas*)纯群,兼有少量硅藻类的舟形藻(*Navicula*);有的水体则为黄藻类的黄丝藻(*Tribonema*),也大量纯群生长。对照点 4,则有常见的绿藻的水绵(*Spirogyra*)等藻类生长。

表 1 硫酸铜污水的金属元素含量

Tab. 1 Metals ionic content of waste water containing CuSO_4 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

采样点	Cu	Fe	Ca	Mn	Mg	pH
1	525	10.8	209	3.1	10.3	3
2	350	1.9	164	1.2	7.1	3.5
3	117	0.88	41.7	0.2	1.71	5
4	2	0.2	60	0.25	4.26	6.5

2.2 衣藻在硫酸铜污水中的富集效应

高浓度的铜对藻类具有毒害作用^[2],根据 Fott(1971)报导,衣藻在 0.5mg/L 硫酸铜水溶液中就中断生长,我们用小球衣藻(*Chlamydomonas microsphaera*)纯培养也证实这个结论。但是,已适应硫酸铜污水生长的衣藻,硫酸铜污水铜离子浓度高达 525mg/L 仍能大量纯

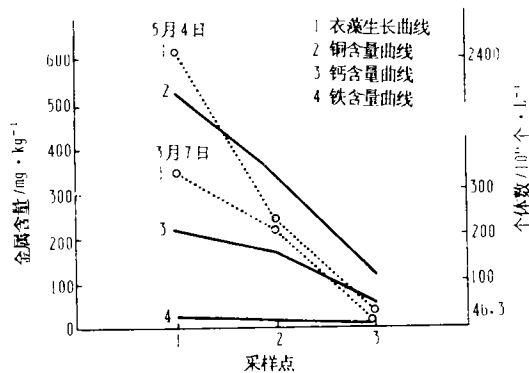


图 2 衣藻生长与污水中铜、钙和铁含量的相关关系

Fig. 2 Correlation between the growth of *Chlamydomonas* and the content of Cu, Ca and Fe in waste water

群生长. 该种在硫酸铜污水中藻体色泽为蓝绿色, 而不是正常衣藻的草绿色. 这是显示藻体内含有大量硫酸铜的铜离子之故.

衣藻在初夏(5月, 水温 28~29℃)个体生长量(细胞数目)可高达 2440×10^6 个/L, 比春季(3月, 水温 16~17℃)高. 在一定浓度的硫酸铜污水中, 衣藻的生长量与铜的浓度呈正相关, 而且, 也与污水中钙和铁的浓度呈正相关(图 2, 表 1, 2). 崔澄^[3]曾指出铁对铜有拮抗作用, 铁能消除铜对向日葵的毒害. 电磁线厂为了在硫酸铜污水中回收铜, 投入足量的铁渣, 因而也实质为消减硫酸铜对生物的毒害作了处理. 调查表明, 水中有 Fe^{3+} , Fe^{2+} 等的化合物存在, 不但能减少硫酸铜对衣藻的毒害, 而且使已适应硫酸铜污水生长的衣藻具有高富集铜、铁和锌的效应. 而纯培养无污染的衣藻未检出这些重金属(表 3).

表 2 硫酸铜污水中衣藻和舟形藻的数量变化

Tab. 2 Quantitative variance of *Chlamydomonas* and *Navicula* in waste water of $CuSO_4$ / 10^6 个 · L⁻¹

种 群	1		2		3		4	
	3月7日	5月4日	3月7日	5月4日	3月7日	5月4日	3月7日	5月4日
衣 藻	355	2440	240	251	1.47	46.3	1.72	3.51
舟形藻	0.181	0	0.491	0.219	1.06	0.271	3.25	0.168

注: 3月水温: 15~16.5℃; 5月水温: 28~30℃

小球衣藻既不能在人工配制的 0.1mg/L 硫酸铜的培养液中生长, 也不能在各种浓度的硫酸铜污水中生长. 而污水衣藻采回室内继续用硫酸铜污水培养仍能正常生长, 说明该衣藻是硫酸铜污水长期自然选择的结果, 已经发生了生理变异.

表 3 硫酸铜衣藻和纯培养无污染衣藻的金属元素含量(能谱半定量分析)

Tab. 3 Metals ionic content of *Chlamydomonas* in waste water of $CuSO_4$ and in pure cultures

材 料	Al			Si			S			Ca					
	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E			
铜污水衣藻	2.16	4.33	7.93	1.96	3.77	6.17	5.88	9.90	2.85	3.08	4.16	3.19			
纯培养衣藻*	1.38	1.82	9.38	7.48	9.49	2.53	9.57	10.64	2.40	16.32	14.51	2.11			
	Fe			Cu			Zn			P			Cl		
	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E	WT%	AT%	%S. E
	34.92	33.79	1.09	41.63	35.41	1.36	10.09	8.34	3.23	/	/	/	/	/	/
	4.70	3.00	4.85	/	/	/	/	/	/	19.33	22.24	1.52	7.70	7.74	2.76

注: /表示检测不出. * 用 BBM 培养基, 藻种来自中科院水生所; WT%: 表示元素重量百分数; AT%: 表示原子百分数; %S. E: 表示误差值

2.3 黄丝藻在硫酸铜污水中的富集效应

黄丝藻生长要求较低水温条件, 只在春季出现. 在硫酸铜污水中纯群生长的黄丝藻, 藻体富集铜和铁量, 分别比一般植物正常需要量高, 藻体富集铁大于铜(表 4).

表4 黄丝藻的富集系数、藻体含金属量与正常需要金属量之比

Tab. 4 Cumulation factor of *Tribonema*, the ratio of the metals ionic content of alsaes to the normal needful quantity /mg · kg⁻¹

项 目	Cu	Fe	Ca	Mn	Mg
黄丝藻含量	2997.97	38110	828.25	35.57	853.66
植物正常需要量*	6.00	100.00	5000.00	50.00	2000.00
污水金属含量	525.00	10.80	209.00	3.1	10.3
富集系数	5.71	3528.12	3.96	11.47	82.9
藻体含金属量与植物正常需要量之比	500	381	0.166	0.71	0.426

* 录自文献[6]

从表5可得:被黄丝藻体富集的59%的铜,0.4%铁等金属离子可能与叶绿素分子络合,尚待进一步研究其分子结构图相才能确证.然而,这个结果是符合金属络合物生成常数的次序^[4]:Ca²⁺ < Mg²⁺ < Fe²⁺ < Cu²⁺.

表5 黄丝藻与槐叶萍的叶绿素的金属含量

Tab. 5 Metals ionic content of Chlorophyll of *Tribonema* and *Salvinia natans* / (μg · g⁻¹)

采样点	Cu	Mg	Ca	Fe	Mn
1 黄丝藻	1756.4	492.54	0.732	163.20	0.732
4 槐叶萍	52.81	4963.8	60.35	344.00	7.54

对照点4,槐叶萍的检测结果表明,清洁水体中植物体叶绿素分子的镁很少被铜取代.虽然,槐叶萍与黄丝藻是不同的植物类群,前者含叶绿素a和叶绿素b,后者含叶绿素a和叶绿素c,但是,两者叶绿素分子结构大致相似^[5].从表5可见黄丝藻叶绿素中的镁比槐叶萍减少10倍,而且,黄丝藻藻体含镁量也低于槐叶萍植物体.这只能推断由于黄丝藻叶绿素的镁离子在酸性条件下,镁被氢离子代替,然后铜、铁等替代氢^[5].镁从叶绿素分子中分离出来迁移出叶绿体以后,部分或全部排出藻体外.

3 结 论

(1)已长期适应硫酸铜污水的衣藻和黄丝藻,特别是单细胞衣藻生长快、适应水温广,以及具有高富集铜、铁重金属的生理效应,是硫酸铜污水处理的理想藻种.

(2)评价硫酸铜污水对植物的毒性,应考虑有拮抗作用的铁等金属离子、碱性的水环境、自然有机质与铜络合作用^[7]等因素的去毒效应.调查结果表明,有足量铁渣和石灰,以及自然有机质的存在,能减少硫酸铜污水对衣藻和黄丝藻的毒害作用,是硫酸铜污水去毒处理的有效方法.据报道^[8],广东顺德县肝癌高发区与铜高、锰低有关.因而用铁、钙等化合物对铜的去毒作用,对肝癌的及早预防可能有指导意义.

参 考 文 献

- 1 饶钦止,黎尚豪等.湖泊调查基本知识.北京:科学出版社,1964.278~279,369~370

- 2 况琪军,夏宜璋. 重金属对藻类的毒性. 水生生物情报, 1987, 3: 1~10
- 3 李庆远, 崔澄. 中国科学院微量元素研究工作会议汇刊, 北京: 科学出版社, 1964, 11
- 4 A. M. 菲亚班, D. R. 威廉斯(冯子道等译). 生物无机化学原理, 北京: 科学出版社, 1977. 43
- 5 潘瑞炽, 汪正琮, 董愚得. 植物生理学, 北京: 人民教育出版社, 1961, 145~147
- 6 曹宗巽, 吴相钰. 植物生理学. 上册. 北京: 人民教育出版社, 1979, 161
- 7 陈慈美, 张珞平, 吴瑜端. 厦门河口海湾水体中天然有机质—铜铬合容量及其对硅藻生长的效应. 中国环境科学, 1988, 8(1): 29~35
- 8 李增禧. 全国微量元素临床研究及测试分析学术讨论会文集, 1983, 336

Accumulative Effect of *Chlamydomonas* and *Tribonema* in Waste Water of Salphate of Copper

Zhong Heng* Xie Yongquan Lu Meiling Zhang Yishun

Abstract When 0.5 mg/L CuSO_4 was added to the culture medium, the growth of *Chlamydomonas* was broken. However, those that had adapted to the waste water with 525 mg/L CuSO_4 grew to a large number of pure population, and highly cumulated Cu (41.63%), Fe (34.92%), Zn (10.09%) and other metals. But *Chlamydomonas* of pure cultures do not contain these heavy metals. The algae grown in waste water of CuSO_4 with the single pure population growing. In some water hole, the number of cells of *Chlamydomonas* was as high as 2440×10^6 cells/L in early summer. The number of cells (growing quantity) of *Chlamydomonas* not only positively correlated with the ionic content of Cu, but also to the ionic content of Ca, and Fe. In some water hole, filaments of *Tribonema* are 2997.97 $\mu\text{g/g}$ and 38109.76 $\mu\text{g/g}$ respectively, 500 times and 381 times the normal needful quantity of plants. The *Tribonema* filaments copper cumulative factor of 3, 4 and 6 indicates that the cumulation of Cu positively correlated with the Cu content in the water. The copper content of *Tribonema* chlorophyll is as high as 1756.44 $\mu\text{g/g}$ showing that the complexing content of chlorophyll molecule and copper was corresponded to 59% of the total copper content of the algal filament. In control group (beside the waste water of CuSO_4), the chlorophyll molecule copper of *Salvinia natans* (belonging to water fern) only contained 52.8 $\mu\text{g/g}$; but the Mg content was as high as 4963.79 $\mu\text{g/g}$, which was 10 times higher than *Tribonema* chlorophyll molecule Mg. The waste water of CuSO_4 containing Fe and Ca compound may eliminate the toxicity of CuSO_4 from the algae. *Chlamydomonas* and *Tribonema* had adapted themselves to the waste water of CuSO_4 , and highly cumulated Cu, Fe, Ca and other elements, and chlorophyll molecule Mg were replaced by Cu and other elements in physiological reaction.

Keywords waste water, CuSO_4 , *Chlamydomonas*, *Tribonema*

* Department of Biology, Zhongshan University, Guangzhou 510275