

# 利用丝状绿藻处理含汞污水的试验

湖北省水生生物研究所第五室藻类应用组

## STUDIES ON THE TREATMENT OF MERCURY-CONTAINING WASTEWATER WITH FILAMENTOUS GREEN ALGAE

SECTION OF APPLIED PHYCOLOGY, FIFTH LABORATORY, INSTITUTE  
OF HYDROBIOLOGY, HUPEI PROVINCE

### 提 要

用刚毛藻科的丝状绿藻为材料,进行了藻类处理含汞( $\text{HgCl}_2$ )污水的试验。 $\text{Hg}^{++}$ 浓度为0.5, 1.0, 2.0, 5.0和10.0毫克/升,鲜藻与污水的重量之比为1:100,4小时内,汞的去除率为70%。进行了藻类连续去汞能力的测定,10克鲜藻依次放入4个含汞污水的水样中(水量均为1升, $\text{Hg}^{++}$ 浓度平均为3.61毫克/升),在每个水样停留时间为6小时,结果汞的去除率分别为76.8, 78.4, 61.8, 53.1%,平均为67.5%,藻类含汞浓度以鲜重计算达到970 ppm。利用藻类四级串联处理含汞量为4.0毫克/升的污水,停留时间共计24小时,总去除率达94%。从试验结果看来,藻类对汞的去除,主要是借助于表面吸附与细胞积累作用,与藻类的光合作用无关。但是0.1—10毫克/升的汞,都明显地抑制藻类的光合放氧,这种抑制作用在藻类接触汞4小时以后表现出来。

### 一、前 言

汞广泛地应用于工业生产上,或作原料,或作触媒,为许多工厂所必需。因而,随着工业的发展,含汞污水的排放所造成的汞污染愈来愈引起人们的重视。

排入水体的汞可以和水中的其他离子反应,生成沉积物沉于水底,而后者又可以和另外一些排入物反应成为可溶性汞,特别是经过水底某些厌氧细菌的活动可转化成毒性更高的甲基汞。同时,许多水生浮游植物可以直接从水体中摄取汞,从而通过食物链而危及人体。因此,对于含汞污水的处理问题,已成为当前污水处理中的重要课题之一。含汞污水处理一般均采用物理的和化学的方法<sup>[1]</sup>,有些已经取得较满意的结果<sup>[2]</sup>。在生物学方法去汞的研究方面,目前主要是试验用耐汞细菌净化含汞污水<sup>[10]</sup>。

藻类并不能直接利用汞,但它却能吸取和富集水中的汞,从而对藻类本身的生理活动产生影响。根据藻类的这种特点,有的研究者试图把藻类作为指示生物,设想用藻类间接监测水体中的汞<sup>[7]</sup>。也有资料报道,单细胞藻类能将氯化汞转化成一种较易挥发的汞,并认为利用这个机理可以从污水中去除汞的污染<sup>[5]</sup>。

1976年4月20日收到。

本实验旨在用丝状的刚毛藻类去除污水中的汞。刚毛藻类对含汞污水忍耐度较强,并能主要依靠吸附、积累作用去除水体中的汞;和单细胞藻类相比,又便于从水中分离,不致于随水流失造成二次污染。所以我们选用这类丝状绿藻为材料,初步研究了刚毛藻类的去汞能力以及汞对它们生长的影响,以探讨刚毛藻类用于处理含汞污水的可能性。

## 二、材料和方法

**藻的选择和培养** 试验所用的藻类是绿藻门刚毛藻科的丝状藻类,主要采自本所养殖试验场的无汞污染的水沟中。这些藻类在较温暖的春秋两季生长旺盛,在夏季生长较差。因为这类藻生长群落种类比较单一,所以采集后经反复冲洗便可在室内培养。用水生 18 培养基(刚毛藻培养基)进行培养,配方如下:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  250 毫克,  $\text{KCl}$  25 毫克,  $\text{NaHCO}_3$  40 毫克,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  100 毫克,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  20 毫克,  $\text{NaCl}$  10 毫克,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 毫克, 柠檬酸铁 1 毫克, 柠檬酸 1 毫克, 土壤抽出液(1:1) 200 毫升, 水加到 1,000 毫升。水温  $20^\circ\text{C}$  左右。培养器皿为圆玻璃缸,置于培养架上,底部以并排的 2 支 40 瓦日光灯光照,容器底部表面光强约为 3,000 勒克司。

**试验方法** 室内试验在圆玻璃缸内进行,内装 1 升培养液,根据需要投入人工配制的氯化汞浓缩液<sup>1)</sup>,使培养液中含有不同的、一定浓度的汞量,再加入藻类。将培养备用的藻类取出,挤去水分,并以滤纸迅速吸干后称重,每缸分别加入 10 克(湿重)藻类,藻与水的重量比为 1:100。然后置于培养架上进行试验(条件与藻种培养相同),以不接种藻类的空白作为对照。根据实验项目的需要定时取样分析。

室外试验在屋顶平台上进行,用聚乙烯薄膜作成方池,水深 10 厘米,水量 300 升,自然光照。

**分析项目及其方法** 培养液和藻体中含汞量的分析均采用双硫腙比色法测定<sup>[3,4]</sup>。藻类的光合放氧以柳本 PO-100 型耗氧测定仪测定。

## 三、结果和讨论

### 1. 刚毛藻类的去汞能力

刚毛藻类培养于含汞量分别为 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 和 10.0 毫克/升的培养液中,定时测定培养液中和藻体中含汞量的变化,发现在实验的最初 4 小时内,培养液中的汞量急剧下降,不论起始浓度如何,均可去除 70% 左右(平均为 70.2%)(图 1)。同时,藻体的含汞量迅速上升(图 2)。看来,这一阶段是一个快速吸汞阶段。此后至 24 小时,藻类吸汞缓慢,培养液中汞量下降很少;从 24 小时到 48 小时又有缓慢下降。藻体对汞的积累,在含汞量为 0.5 和 1.0 毫克/升的培养液中,从第 8 小时起至第 48 小时仍在缓慢地进行;而在 2.0 到 10.0 毫克/升的浓度范围内,则只在 8—24 小时内略有上升,然后又略为下降(图 2)。

从图 1 和图 2 中可以看出,培养液中含汞量在 2.0—10.0 毫克/升的范围内,在 24 小时以后,藻类含汞量稍有下降,表明已不再吸收溶液中的汞,但培养液中的汞量却仍在减少。而且,溶液中残存的和藻体中积累的汞量的总和与原先加入溶液的汞量相比,往往有

1) 试验最初用某厂含汞污水进行,因该污水仅含  $\text{HgCl}_2$ , 组分单一,以后为方便起见,试验改用人工配水进行。

一部分汞“丢失”，浓度愈高，时间愈长，“丢失”就愈多。过去有人认为用于试验的玻璃器皿，在不同条件下，也会吸附不同量的汞<sup>[8]</sup>。或者无机汞通过藻类的作用而变成挥发性的汞去除了<sup>[6]</sup>。我们用不加藻的空白含汞培养液所得的结果也发现这种汞的“丢失”现象，到底原因何在，尚有待进一步研究。

刚毛藻对汞的去除率在其忍耐度范围内，与培养液中汞浓度的高低并无明显关系，而藻体对汞的吸取量则随浓度增大而增多（图 3）。

2. 刚毛藻类的连续去汞能力  
利用过的藻类能否继续保持吸取汞的能力，乃是实际应用中的重要问题。为此我们作了刚毛藻连续去汞能力的实验。将培养的藻取 10 克（湿重）置于一升含汞培养液中处理 6 小时后，把藻迅速取出，挤干水分，马上放到另一个含汞浓度基本相等的新培养液中处理 6 小时，这样反复转换 4 次，并测定每次处理前后培养液中的含汞量，结果如表 1。

表 1 24 小时内刚毛藻类连续去汞能力的测定结果

次数	起始浓度 (毫克/升)	6 小时 去汞量 (毫克/升)	去除率 %	藻体颜色
1	3.54	2.72	76.8	深 绿
2	3.62	2.84	78.4	↓ 黄 绿
3	3.54	2.19	61.8	
4	3.73	1.98	53.1	
总和	14.43	9.73	—	
平均	3.61	2.43	67.5	

从表 1 可以看出，在起始浓度为 3.5 毫克/升左右（平均 3.61 毫克/升，远高于一般工厂经回收后排水中的含汞量）时，刚毛藻类至少可重复利用 4 次，去除率稳定在 70—60 %（平均为 67.5 %），10 克鲜藻共去汞 9.73 毫克，每克藻平均去除 0.97 毫克汞，即以鲜重计算藻体含汞浓度几乎达到 1,000ppm。总的看来，随着利用次数的增加，去除率有逐渐下降的趋势。从藻类的外表观察来看，藻体颜色由绿变黄。

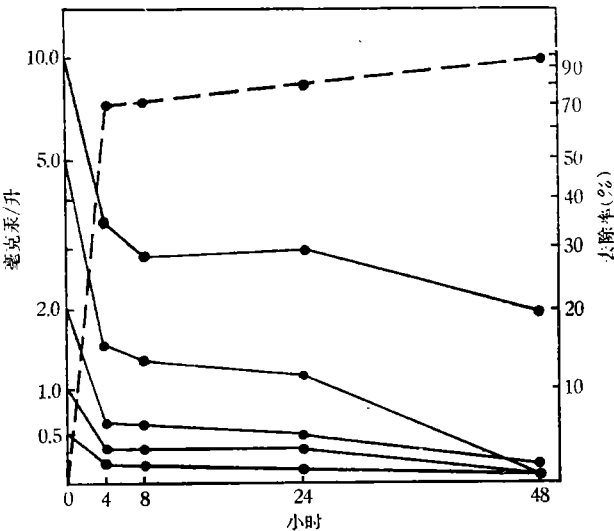


图 1 刚毛藻类对汞的去除情况  
实线表示去除量，  
虚线表示平均去除率(%)

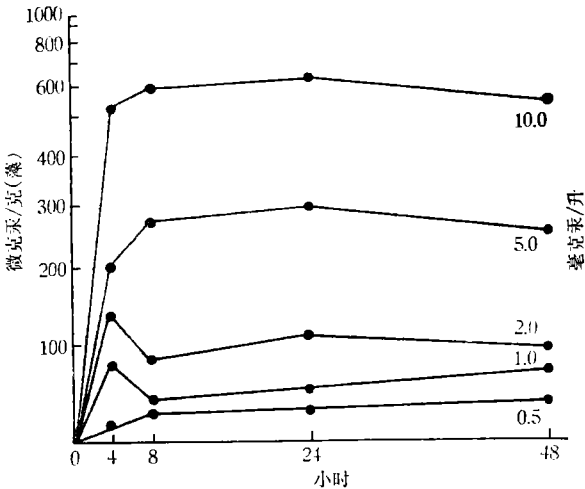


图 2 在含不同浓度氯化汞的培养液中藻对汞的富集  
(从 0 至 8 小时之间各出现一高峰，其原因尚不清楚)

刚毛藻类能去除培养液中的汞,为其用于处理含汞污水提供了基本条件,连续去除试验中藻体由绿变黄,又给实际应用造成了困难。针对这个问题,我们利用已经去除过汞再培养了几天的藻在室外进行大型试验。1975年6月6日,我们将曾经处理过含汞污水、尔后又在无汞水中培养了数天的藻,按前面讲到的藻、水比例,放入汞浓度为3.28毫克/升的300升水量的塑料方池中,在自然光照下进行试验。6小时后取水样分析,培养液中残留汞量为1.09毫克/升,去除率为66.8%;之后,将藻类捞出,置入清水(加少量营养成分)中培养,4天后并未见有汞的明显释放,从外表观察,藻类生长正常。6月11日,将此藻取出再作实验,按同样比例于上午11时置于汞浓度为4.45毫克/升的培养液中,6小时后(17:00)取水样分析,培养液中残留汞量为1.65毫克/升,去除率为62.9%。试验表明,室外自然光照条件下,与室内人工条件下的去汞率相一致。用过的藻类经一段时间培养后,未见汞的明显释放,藻类可以恢复并再使用。

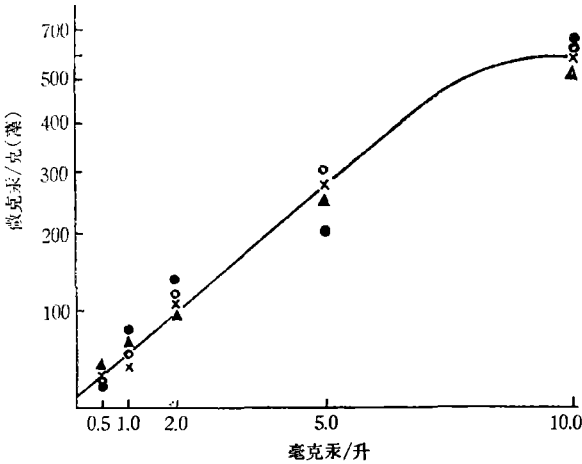


图3 藻体含汞量与培养液中含汞量的关系

3. 刚毛藻类对汞的分级处理

上述试验表明,刚毛藻类在不同氯化汞浓度的培养液中,均可以在短时间内去除相当数量的汞,假如将含一定量汞的培养液,经过藻类处理一段时间后,其残留的汞再用新鲜藻类处理,反复数次,应能使

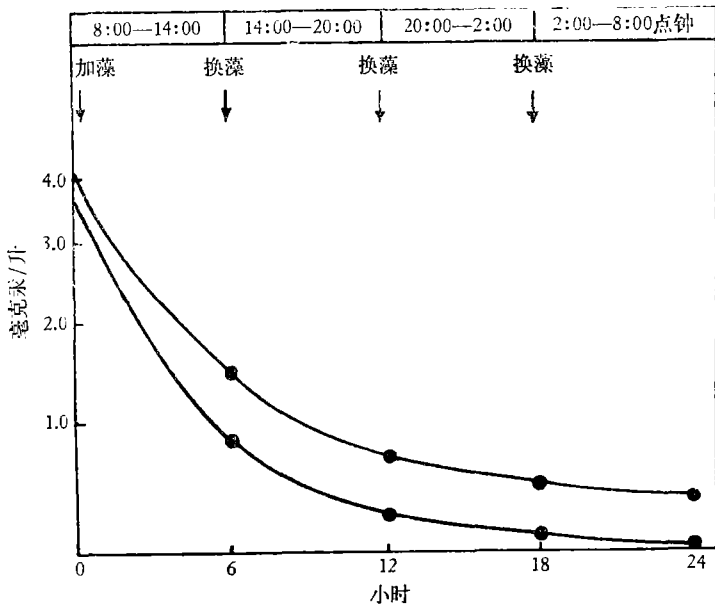


图4 刚毛藻类对氯化汞废水的分级处理结果

培养液中含汞量逐级降低,即相当于工厂含汞污水经回收后,再流经几个串联的长满刚毛藻类的处理池,最后出水含汞量应可达到或接近排放标准。基于这种设想,我们进行了刚毛藻类对氯化汞的分级处理试验。

将刚毛藻类放入含汞培养液,培养6小时后,将藻取出,同时分析培养液中汞的残留量;另取新鲜的等量的藻放入原来的培养液中培养,反复3次,即在24小时内,同一份含汞污水相继4次接触新鲜藻类。这样处理的结果见图4。两次试验的初始汞浓度分别为4.03和3.7毫克/升,最终浓度分别为0.44和0.07毫克/升,去除率分别为89%和98%,平均为94%。

试验结果表明,含汞的培养液经过四级串联的藻类处理,汞浓度逐步下降,每级的去除率依次为70,60,40,和40%(取平均值)。24小时总去除率达94%。从每次的去除率来看,稍低于表1所示结果,这可能与停留时间及起始浓度有关。尽管如此,通过四级串联处理后,汞的最终浓度达到了较低的水平,而且时间上也比一次处理减少了一半。

#### 4. 氯化汞对刚毛藻类光合作用的影响

刚毛藻类在有氯化汞存在时,在汞浓度为0.5—10.0毫克/升范围内,不论浓度高低,均明显地影响光合作用(图5)。这种影响主要是在藻类接触汞的4小时以后表现出来;4小时以后,汞对藻的光合作用的影响,基本上随着汞浓度的增大而增加。从对光合作用抑制的时间与强度来看,汞的浓度在0.5—10.0毫克/升范围内,均对刚毛藻引起急性中毒现象,使藻的光合作用强度(以放氧量计算),在接触汞的第8小时内降至正常情况下光合作用率的30—40%,然后逐渐恢复,其恢复的程度则依汞的浓度不同而有差异。在汞为0.5毫克/升时,第24小时基本上恢复到正常状况。浓度愈高则愈难恢复。在汞浓度为10.0毫克/升的培养液中,藻类的光合作用,仅恢复至约60%,然后又继续缓慢下降。由此看来,汞对藻的光合作用有急剧的抑制作用,而这种抑制又好像是暂时性的,通过一段时间的适应之后还可以恢复,其恢复程度又因汞的浓度而异,浓度愈高则愈难恢复。

汞的存在影响刚毛藻的光合作用,反之,藻的光合作用对其吸取汞是否有影响呢?因为这个问题涉及到光照条件,而将藻类应用于污水处理,一般说来,解决光照成为关键性问题之一。我们设想,既然刚毛藻类对汞的去除主要是靠吸附、积累作用,那么,

即使光对藻的生长是必备条件,而对汞的去除却不一定有直接关系。为此,我们曾作过光暗条件下刚毛藻类去汞能力的比较。将试验分两组,一组以黑纸包好置于暗处,另一组在光下进行,经16个小时处理,两组培养液中汞的去除率几乎相等。这证实了光合作用对藻

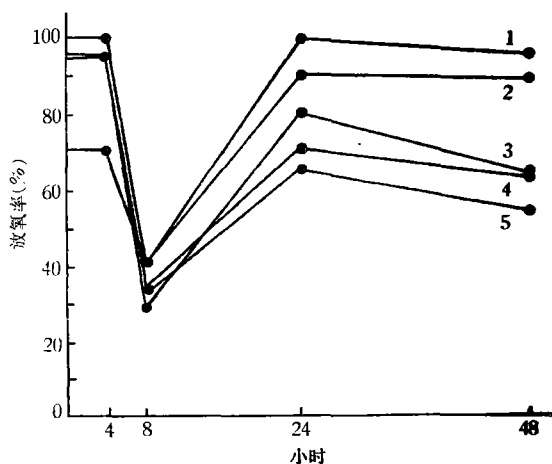


图5 氯化汞对刚毛藻类放氧作用的影响  
汞的浓度分别为(毫克  $Hg^{++}$ /升) 1—0.5, 2—1.0, 3—2.0, 4—5.0, 5—10.0。

类去汞并无直接关系。同时,在室内人工光照下和室外自然光照下所进行的实验结果,也说明去汞率与光照条件关系不大。

综上所述,培养于含汞培养液中的刚毛藻类,在8小时内可以迅速吸取汞;持续去汞处理中,藻体由绿变黄;室外实验中,用的藻类经过一段时间恢复后尚可继续去汞。这些现象和结果是与汞对刚毛藻类光合作用影响的试验结果相一致的。一般,在6或8小时的时间内是藻对汞的迅速吸取阶段,同时,在光合作用上来看又是急性中毒阶段,藻的光合作用率降到最低水平。连续去汞试验中,处理时间为6个小时,每次转换提高了汞的浓度,使藻类持续处于急性中毒期,失去了恢复期,因而光合作用率始终保持在最低水平,24小时之后,使藻类出现了由绿变黄的现象。而在室外实验中,所用的藻类经过了一个恢复期(48小时以上),所以又可以恢复去汞能力。

汞对藻的光合作用的影响,所见报道很少。R. S. Matson 等人曾报道过汞对单细胞藻类脂肪合成的影响,认为汞强烈地抑制组成叶绿体的主要组分——叶绿素和半乳糖脂——的生物合成<sup>[9]</sup>。由此看来,汞对刚毛藻光合作用的影响,特别是在汞的浓度高时,影响光合作用的恢复,可能与叶绿体组分的生物合成受抑制有一定关系。

关于藻类去除汞的机理问题,曾有报道<sup>[7]</sup>,但说法不一。从我们的试验看来,刚毛藻类在接触汞的最初4小时,培养液中的汞迅速下降,一般去除约60%。这个比例与培养液中汞的起始浓度大小并无明显关系,同时,在这段时间内,藻类积累的汞也迅速上升。从刚毛藻类的主要生命活动——光合作用来看,在接触汞的最初4小时内,并无影响。看来,在最初阶段,藻对汞的去除主要是靠表面吸附、积累作用。这种作用可能是由于藻细胞和汞离子之间的电荷引力所造成的。

处理8小时后,光合作用率普遍下降;在  $\text{Hg}^{++}$  浓度为0.5—10.0毫克/升范围内,下降的幅度几乎相等,说明部分汞离子已透入细胞内,抑制了光合放氧。其透过的汞量,可能受到细胞质膜的限制,不论溶液中的汞浓度如何,基本上是接近的。随着时间的延长,汞的渗入量也会随浓度增加而增加,因此恢复的程度也就不同。

## 四、小 结

1. 刚毛藻类的去汞能力较强,在含汞量为0.5—10.0毫克/升的培养液中,经过4—8小时的培养,一般可去除培养液中60—70%的汞。藻对汞的去除率与培养液中汞的起始浓度关系并不大,而藻体对汞的吸取量则有随培养液汞浓度增大而增加的现象。随着时间的延长,藻对汞的去除率缓慢增加。若延长到两天,则去除率可达90%左右。

进行了室外实验。室外自然条件与室内人工条件相比,去汞率基本上是一致的。用过的藻经过一段时间的无汞培养后,可以恢复,恢复期间并未见有汞的明显释放,恢复后的藻类还可以重复去汞。

在所试范围内,在含汞污水中每6小时更换一次新鲜藻类,即进行四级处理,汞浓度依次下降,每次的去除率分别为70, 60, 40, 40%, 24小时总去除率达94%。因此,假如用四池串联处理,出水汞量可以达到较低的浓度,处理时间可以缩短。

2. 汞对藻的光合作用(以放氧量计算)有强烈的抑制作用,这种抑制作用是在藻体接触汞的4小时之后表现出来。在第8小时抑制表现最为强烈,在所试浓度范围内,放氧率

下降到正常值的 30—40%。第 8 小时后,抑制作用减轻,藻类的光合放氧逐步恢复,恢复程度与汞浓度有关,浓度愈高,恢复愈难,第 24 小时后,光合作用率又缓慢下降。看来,汞对刚毛藻类的光合作用的影响,可以分为急性中毒阶段,恢复阶段和慢性中毒阶段。

3. 从我们的试验看来,在刚毛藻类和汞接触的最初阶段,藻体大量积累汞的现象主要是依靠表面吸附、积累作用(少量是主动吸收),这种作用可能是由藻细胞表面和汞离子之间的电荷引力造成的。

### 参 考 资 料

- [1] 哈尔滨建工学院水处理研究室, 1974. 含汞废水的回收利用与处理技术. 环境保护, 1974 第 3 期。
- [2] 上海医用仪表厂, 1972. 含汞废气废水净化处理. 卫生研究, 1972 第 3 期。
- [3] 中国医学科学院劳动卫生研究所, 1972. 水中微量汞的比色测定. 卫生研究, 1972 第 3 期。
- [4] 湖北省水生生物研究所六室化学组, 1975. 有机体中汞的测定方法(手稿)。
- [5] Ben-Bassat, D. et al, 1972. Growth of *Chlamydomonas* in a medium containing mercury. *Nature*, **240** (3): 43—44.
- [6] Ben-Bassat, D. & Mayer, A. M., 1975. Volatilization of mercury by algae. *Physiol. Plant.*, **33**: 128—132.
- [7] Burkett, R. D., 1975. Uptake and release of methylmercury<sup>203</sup> by *Cladophora glomerata*. *J. Phycol.*, **11**: 55—59.
- [8] Glooschenke, W. A., 1969. Accumulation of <sup>203</sup>Hg by the marine diatom *Chaetoceros constatum*. *J. Phycol.*, **5** (3): 224—226.
- [9] Matson, R. S. et al., 1972. Mercury inhibition on lipid biosynthesis in freshwater algac. *Environ. Sci. Technol.*, **6**: 158—160.
- [10] Suzuki, T. et al., 1968. Removal of inorganic mercurial compounds in waste by the cell-resistant cell-reused method of mercury-resistant bacterium. *J. Ferment. Technol.*, **46** (12): 1048—1055.

### 勘 误

本刊第 5 卷第 4 期 504 页表 1 “水生硅 1” 配方中 “硝酸氨” 应为 “硝酸钠”。