

# 络合硫酸铜除藻剂应急治理水华对水质及鱼类的影响

缪柳, 洪俊明<sup>①</sup>, 林冰 (华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 在水华爆发严重时期,投加络合硫酸铜除藻剂对富营养化池塘进行应急治理,考察了投药后水体的水质动态变化及非洲鲫鱼对铜的富集作用。结果表明,水华在投药后得到了有效控制, $\rho$ (叶绿素 a)从 298.98 降至 40.71  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,浊度从 14.45 降至 5.70 NTU,投药期间水体  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  低于 0.3  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;停止投药后 10 d 藻类生物量开始上升,叶绿素 a 浓度从 40.71 上升至 125.29  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,浊度从 5.70 上升至 12.15 NTU,22 d 后水体  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  低于检出限。非洲鲫鱼各组织对铜的富集能力从大到小依次为肝脏(512.50  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、鳃(17.00  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、肌肉,鱼肉中未发现明显的铜富集,停止投药后鱼鳃中铜富集量明显降低。

**关键词:** 除藻剂; 应急治理; 水质动态变化; 水华; 生物富集

**中图分类号:** X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2011)05-0063-04

**Effects on Water Quality and Fishes of Copper Sulfate Complex Applied as Algaecide for Emergency Control of Algae Bloom.** MIAO Liu, HONG Jun-ming, LIN Bing (College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Copper sulfate complex was applied as algaecide for emergency control of algae bloom in eutrophicated ponds. Effects of the application on water quality and Cu enrichment in *Tilapia* sp. were studied. Results show that algae bloom was effectively put under control after the application, with chlorophyll a concentration falling from 298.98 to 40.71  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and turbidity from 14.45 to 5.70 NTU simultaneously. During the period of the treatment, the concentration of copper ions in water was lower than 0.3  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Ten days after the treatment, the algae began to increase in biomass, bringing up chlorophyll a concentration from 40.71 to 125.29  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and turbidity from 5.70 to 12.15 NTU, and 22 days after the treatment,  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in the water fell below the detectable limit. Various organs of *Tilapia* sp. followed the order: liver (512.50  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) > gill (17.00  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) > muscle in Cu enrichment ability. No obvious Cu accumulation was found in fish meat. In addition after the treatment, Cu accumulation in gills of the fish declined significantly.

**Key words:** algaecide; emergency treatment; dynamics of water quality; algae bloom; bioaccumulation

水体富营养化是当今世界面临的最主要的水污染问题之一。湖泊的富营养化日益加剧,使得藻类(尤其是蓝绿藻)过度繁殖,水华现象频繁出现,对人类、动物以及水生生态系统的健康和经济的可持续发展构成严重威胁<sup>[1-3]</sup>。水华的频繁爆发对藻类的应急治理提出了更高的要求。化学药剂控藻是水华应急治理的重要方法,在治理国内外富营养化水体过程中的作用不可忽视。

硫酸铜类药剂是应用最多的应急杀藻剂。虽然铜对藻类具有抑制作用,但是越来越多的研究表明铜的加入将导致微生物和生物地球化学系统的重大变化,主要表现为对鱼、底栖生物、水质以及水生生态系统的稳定性产生不利影响<sup>[4-5]</sup>。硫酸铜的持续投加使得藻类对铜及其化合物产生耐受性<sup>[6-7]</sup>。

厦门市某农村富营养化池塘常年水量为 2 900  $\text{m}^3$ ,平均水深 1.97 m,汇水面积为 1.32 万  $\text{m}^2$ 。受农村生活污水和初期雨水的影响,池塘水质处于富营

养化状态,并伴随着水华现象。为了遏制水华,在藻类爆发期间,对其投加络合硫酸铜除藻剂进行水华应急治理。笔者通过对主要水质指标及水生生物体的监测,探讨投加络合硫酸铜除藻剂进行水华应急治理后富营养化池塘的水质动态变化,并研究非洲鲫鱼体内铜的富集情况。

## 1 材料与方法

### 1.1 除藻剂应急除藻概况

络合硫酸铜除藻剂组成: $w$  为 20% 的五水硫酸铜化合物(相当于  $w$  为 5% 的金属铜,为主要活性成分), $w$  为 0.6% 的氨水,其余为水。

水华爆发期间,利用络合硫酸铜除藻剂应急治

收稿日期: 2011-05-03

基金项目: 厦门科技计划(3502Z20093028); 国家自然科学基金(51078157)

① 通信作者 E-mail: jmhong@hqu.edu.cn

理水华。以人工倾倒的方式沿着池塘边均匀投加药剂,应急处理持续 102 d,前 33 d 的投药频率为 1 次·d<sup>-1</sup>,除第 1 天投药 7.58 L 外,其他时间每天投药 0.11 L,降雨期间,投加量提高至 0.22 L,后 69 d 的投药频率为 1 次·周<sup>-1</sup>,平均投药 31.98 L·次<sup>-1</sup>。水华治理期间共使用除藻剂 334.47 L。

## 1.2 采样方法

在富营养化池塘设置 10 个监测点(图 1),分投药期间(102 d)及停止投药后(72 d)2 个阶段,对富营养化池塘进行水质监测,监测项目包括总氮、氨氮、总磷、叶绿素 a、水温、浊度、pH 值、Cu<sup>2+</sup> 浓度。除水温由深水温度计于水面下 0.5 m 深处直接测定外,其余检测项目均采用水面下 0.5 m 深处的混合水样测定。水华应急治理期间,利用拖网采集富营养化池塘中的非洲鲫鱼,选择体长约为 10 cm 的鱼,当天分析测定肌肉、鳃以及肝脏含铜量。

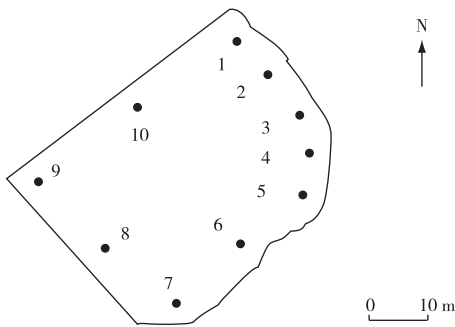


图 1 监测点位示意

Fig. 1 Sketch of the sampling sites

## 1.3 分析方法

水质分析方法依据文献[8]。pH 值采用 Orion (奥利龙)828pHs-25 型 pH 测定仪测定;浊度采用 THERMO AQ-2100 便携式浊度仪测定;Cu<sup>2+</sup> 浓度采用 PerkinElmer AAnalyst 800 原子吸收分光光度仪测定。非洲鲫鱼含铜量的测定步骤为:用医用解剖剪将鱼鳃、肝脏以及腹部肌肉去骨取出,去离子水清洗 5 遍,表面水分用滤纸轻微吸干后称量,置于电炉上用硝酸和高氯酸消解,采用原子吸收分光光度法测定鱼体各部分的含铜量<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体药剂投加量及 Cu<sup>2+</sup> 浓度的变化

投药过程中,水体 Cu<sup>2+</sup> 累计投加量及 Cu<sup>2+</sup> 浓度的变化曲线如图 2 所示。在投药期间,水体中 Cu<sup>2+</sup> 被消耗, $\rho(\text{Cu}^{2+}) < 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,低于 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》Ⅱ类水标准限

值(1.0 mg·L<sup>-1</sup>)。Cu<sup>2+</sup> 被消耗的主要原因在于藻类对 Cu<sup>2+</sup> 有很强的吸附作用<sup>[10]</sup>。水华治理期间,降雨对 Cu<sup>2+</sup> 也有一定的稀释作用。停止投药 22 d 后,水体  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  低于检出限。

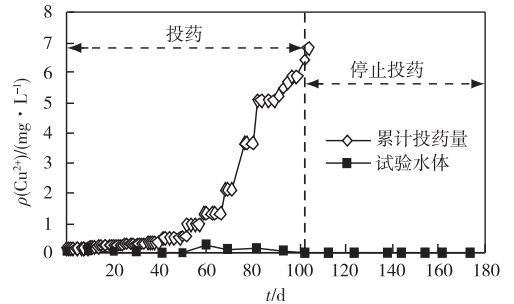


图 2 水体络合硫酸铜累计投加量和 Cu<sup>2+</sup> 浓度随时间的动态变化

Fig. 2 Cumulative Cu<sup>2+</sup> input into the waterbody and dynamics of Cu<sup>2+</sup> concentration in the waterbody with time

### 2.2 水体富营养化指标的动态变化

水华爆发严重时期富营养化水体叶绿素 a、浊度、pH 值、TP、TN 及 NH<sub>3</sub>-N 的动态变化见图 3~7。

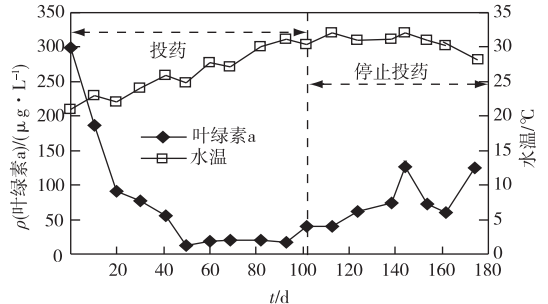


图 3 投加络合硫酸铜除藻时水体叶绿素 a 浓度和水温随时间的动态变化

Fig. 3 Dynamics of chlorophyll a concentration and water temperature in the waterbody when copper sulfate complex was applied as algicide

叶绿素 a 浓度和浊度的变化反映了水体中藻类生物量的变化。从图 3~4 可以看出,投药期间,由于药剂对藻类的去除作用,水体  $\rho(\text{叶绿素 a})$  迅速降低,从初始的 298.98 降至 40.71  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (第 102 天),浊度从 14.45 降至 5.70 NTU。受降雨影响,浊度的波动性较大。停止投药 10 d 后,由于水体  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  降低,合适的光照、水温的升高以及 pH 值的上升引起藻类生物量增加<sup>[11-12]</sup>, $\rho(\text{叶绿素 a})$  从 40.71 增至 125.29  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (第 174 天)。浊度的变化趋势与  $\rho(\text{叶绿素 a})$  基本一致:投药阶段,浊度呈

现波动性下降; 停止投药后, 浊度从 5.70 上升至 12.15 NTU。

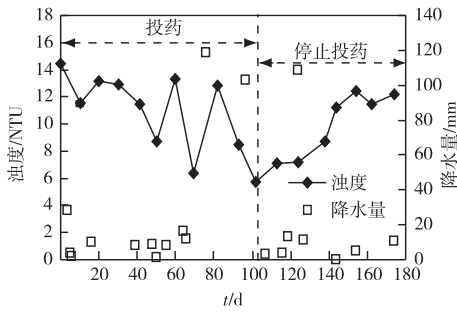


图4 投加络合硫酸铜除藻时水体浊度及降水量随时间的动态变化

Fig.4 Dynamics of turbidity of the waterbody and rainfall with time when copper sulfate complex was applied as algacide

由图5可以看出, 投药阶段水体 pH 值有所降低, 这是因为络合硫酸铜除藻剂的投加对藻类的光合作用产生影响, 藻细胞破裂, 释放出易生物降解的有机物, 经微生物作用, 消耗碱度, 产生 CO<sub>2</sub>, 导致试验塘 pH 值略有降低<sup>[11]</sup>。停止投药后, 由于水体  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  不断降低, 对藻类的抑制作用减弱, 藻细胞破裂产生的有机物减少进而引起水体 pH 值呈现波动性回升。

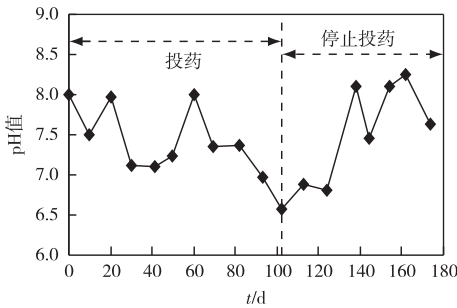


图5 投加络合硫酸铜除藻时水体 pH 值随时间的动态变化  
Fig.5 Dynamics of pH of the waterbody with time when copper sulfate complex was applied as algacide

由图6~7可知, 络合硫酸铜除藻剂对水华的应急治理主要是通过 Cu<sup>2+</sup> 直接作用于藻体, 对 TN、TP 没有直接的去除作用。整个水华治理过程中, 对 TP、TN、NH<sub>3</sub>-N 的去除效果不明显。同时, 由于富营养池塘水质受周边生活污水排入的影响, TP、TN、NH<sub>3</sub>-N 浓度波动性较大。投药期间  $\rho(\text{TP})$  的变化范围为 0.11 ~ 0.46 mg · L<sup>-1</sup>,  $\rho(\text{TN})$  的变化范围为 1.7 ~ 4.8 mg · L<sup>-1</sup>, 停止投药后  $\rho(\text{TP})$  的变化范围

为 0.30 ~ 0.69 mg · L<sup>-1</sup>,  $\rho(\text{TN})$  的变化范围为 2.8 ~ 4.2 mg · L<sup>-1</sup>。

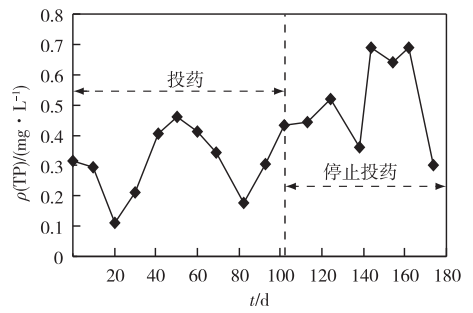


图6 投加络合硫酸铜除藻时水体 TP 浓度随时间的动态变化

Fig.6 Dynamics of total phosphorus concentration in the waterbody with time when copper sulfate complex was applied as algacide

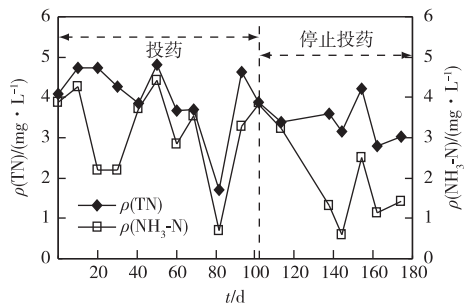


图7 投加络合硫酸铜除藻时水体 TN 和 NH<sub>3</sub>-N 浓度随时间的动态变化

Fig.7 Dynamics of total nitrogen and ammonia nitrogen concentrations in the waterbody with time when copper sulfate complex was applied as algacide

### 2.3 非洲鲫鱼对铜的富集分析

重金属离子可以通过呼吸作用经腮和吞咽食物由肠道进入鱼体内, 此外通过皮肤的渗透作用也可以进入鱼体内, 从而造成鱼体组织中金属的富集<sup>[9,13]</sup>。水华治理后非洲鲫鱼鱼体组织中重金属的富集情况见图8。由图8可以看出, 铜在鱼鳃、肝脏中都有一定富集, 但累积量相差较大。随着时间的延长, 非洲鲫鱼肝脏中铜富集量呈现先上升后下降的趋势, 主要表现为投药阶段肝脏中铜累积量呈现一定程度的上升, 停止投药后铜含量整体呈下降趋势。铜含量的下降可能是由非洲鲫鱼自身的新陈代谢作用以及解毒排泄机制所引起。鱼鳃中铜富集量总体不高, 停止投药后鱼鳃中  $w(\text{Cu}^{2+})$  明显降低, 在鱼肌肉中未发现明显的铜富集。非洲鲫鱼各组织对铜的富集能力(最大值)从大到小依次为肝脏

( $512.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、鳃( $17.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、肌肉,且肝脏中铜累积量远大于鳃和肌肉。在整个水华治理期间,未发现鱼类死亡及异常。

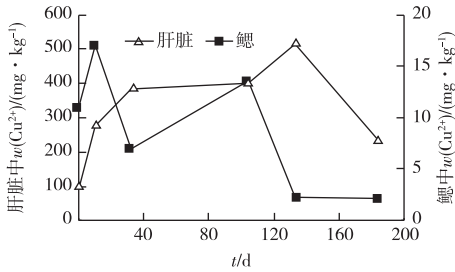


图8 非洲鲫鱼组织中铜富集量变化

Fig. 8 Variation of  $\text{Cu}^{2+}$  accumulations in various organs of *Tilapia* sp.

### 3 结论

(1)在水华爆发严重时期,投加络合硫酸铜除藻剂进行藻类应急治理后,水华得到了有效控制, $\rho$ (叶绿素 a)从  $298.98$  降至  $40.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,浊度从  $14.45$  降至  $5.70 \text{ NTU}$ ,水体 pH 值略有下降;停止投药后 10 d 藻类生物量、pH 值等开始上升,22 d 后  $\text{Cu}^{2+}$  浓度低于检出限。

(2)水塘内非洲鲫鱼肌肉组织对铜的富集效果不明显,非洲鲫鱼各组织对铜的富集能力从大到小依次为肝脏、鳃、肌肉。鱼体肝脏组织中铜富集量远大于鳃和肌肉,停止投药后鱼鳃  $\text{Cu}^{2+}$  含量明显降低。

#### 参考文献:

- [1] HUDNEL K. The State of US Freshwater Harmful Algal Blooms Assessments, Policy and Legislation [J]. *Toxicon*, 2010, 55 (5): 1024 - 1034.
- [2] DODDS W K, BOUSKA W W, EITZMANN J L, et al. Eutrophication of US Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages [J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 43 (1): 12 - 19.
- [3] QIAN H F, YU S Q, SUN Z Q, et al. Effects of Copper Sulfate, Hy-

drogen Peroxide and N-Phenyl-2-Naphthylamin on Oxidative Stress and the Expression of Genes Involved Photosynthesis and Microcystin Disposition in *Microcystis aeruginosa* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 99 (3): 405 - 412.

- [4] SONG L, MARSH T L, VOICE T C, et al. Loss of Seasonal Variability in a Lake Resulting From Copper Sulfate Algacide Treatment [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2011, 36 (9/10/11): 430 - 435.
- [5] 梅卓华,张哲海,赵春霞,等. 南京玄武湖蓝藻水华治理后水质和浮游植物的动态变化 [J]. *湖泊科学*, 2010, 22 (1): 44 - 48.
- [6] LIBERTAD G V, MARCOS R, MARIA A, et al. Occurrence of Copper Resistant Mutants in the Toxic Cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: Characterisation and Future Implications in the Use of Copper Sulphate as Algacide [J]. *Water Research*, 2004, 38 (8): 2207 - 2213.
- [7] SOLDI D, HARI R, SIGG L, et al. Tolerance of *Oocystis nephrocytioides* to Copper: Intracellular Distribution and Extracellular Complexation of Copper [J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, 71 (4): 307 - 317.
- [8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 246 - 723.
- [9] 贺亮. 铜在鲫鱼中的积累机制及其影响因素的研究 [D]. 成都: 成都理工大学材料与生物工程学院, 2007.
- [10] YIN P H, YU Q M, JIN B, et al. Biosorption Removal of Cadmium From Aqueous Solution by Using Pretreated Fungal Biomass Cultured From Starch Water [J]. *Water Research*, 1999, 33 (8): 1960 - 1963.
- [11] HULLEBUSCH E V, DELUCHAT V, CHAZAL P M, et al. Environmental Impact of Two Successive Chemical Treatments in a Small Shallow Eutrophied Lake: Part II. Case of Copper Sulfate [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120 (3): 627 - 634.
- [12] STERNER R W, GROVER J P. Algal Growth in Warm Temperate Reservoirs: Kinetic Examination of Nitrogen, Temperature, Light and Other Nutrients [J]. *Water Resources*, 1998, 32 (12): 3539 - 3548.
- [13] WHITAKER J, BARICA J, KLING H, et al. Efficacy of Copper Sulfate in the Suppression of Aphanizomenon Flos-Aquae Blooms in Prairie Lakes [J]. *Environmental Pollution*, 1978, 15 (3): 185 - 194.

作者简介: 缪柳 (1988—), 女, 江西萍乡人, 硕士生, 主要从事水污染控制工程方面的研究。E-mail: miaoliu0315@163.com