

菹草对微污水中重金属复合污染的净化效果

崔晨 蔡建波 华玉妹 刘广龙 朱端卫

华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

摘要 采用小型围隔中的沉水植物菹草(*Potamogeton crispus* L.)研究其对微污水中 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等重金属复合污染的累积和去除效果。结果表明:在有沉水植物菹草生长的情况下,上覆水中重金属去除效果明显高于没有菹草生长时的情况;菹草对不同重金属有着不同的吸收富集能力,对重金属 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 具有超积累的富集作用,其中对 Mn^{2+} 的富集作用最为显著,即菹草是一种喜锰和耐锰的水生植物;菹草不同部位重金属积累量也大不相同,菹草茎叶对 Cd^{2+} 的单位富集能力很强,新叶中 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等重金属单位含量高于老叶、根部和茎。

关键词 重金属; 沉积物; 上覆水; 菹草; 围隔; 生物富集

中图分类号 X 52 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2014)02-0072-06

随着经济的快速发展,冶炼、电镀、采矿等生产活动产生的工业废水和固体废物以及生活垃圾产生的渗滤液等大量进入水体,导致水体中重金属含量日益升高^[1]。进入水体的重金属难以被自然降解或被微生物分解,往往在水中积累或沉积到水体底质中,影响水生态安全。水体中的重金属可以被水生生物吸收,通过食物链富集,进而损害动物和人类健康^[2]。因此,水体重金属污染修复是目前污水治理的研究热点之一。工业与生活污水中的重金属清除、回收具有重要的经济和环保意义^[3]。目前,修复水体重金属污染的方法较多,一般分为物理方法、化学方法和生物方法,其中植物修复技术因具有投资小、环境友好和操作简便等优点而备受关注。水生植物种类一般包括漂浮植物、浮叶植物、挺水植物和沉水植物^[4]。沉水植物的整个植株都生活在水中使得其具有独特的生态功能,且许多沉水植物都是当地水域的优势物种,其根、叶都可以累积很高含量的重金属^[5-6],是很好的重金属累积植物。笔者以沉水植物菹草(*Potamogeton crispus* L.)为研究对象,考察其对环境中常见的微污染水中 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属复合污染的净化效果,为重金属污染水体的修复提供参考方法。

1 材料与方法

1.1 供试沉积物与上覆水

供试沉积物采自武汉市南湖,采样点地理位置坐标为 $\text{N}30^{\circ}28'28''$, $\text{E}114^{\circ}21'50''$,利用高功率水泵将其输送到试验围隔中,同时采集样品。经测定供试沉积物的基本性质为:pH值7.56,含水率55.6%,有机质、总氮、总磷分别为47.70、3.16、2.07 g/kg。用于围隔试验的上覆水来自学生生活区域自动收集的微污染水,总磷、总氮、氨态氮、硝态氮、亚硝态氮背景值分别为1.47、13.7、2.8、1.6、0.030 2 mg/L。

1.2 试验围隔设计

本试验的小型围隔的构筑为砖混结构,外衬水泥池面,围隔尺寸为 $3\text{ m}\times 4\text{ m}\times 1.5\text{ m}$,在离池底0.7、0.3、0.8 m处留有进出水孔,其中围隔中水样从取水管四周钻孔中自然渗入到取水管中,围隔结构如图1所示。

1.3 围隔试验及管理

选择2个围隔作为试验场所,围隔中注入30 cm厚的供试沉积物后,将沉积物铺平,沉积物铺平后通过进水孔沿池壁加入一定量(厚度30 cm)的自

收稿日期: 2013-06-24

基金项目: 国家科技重大水专项(2012ZX07104-001)和国家自然科学基金项目(40973056)

崔晨, 硕士研究生. 研究方向: 水环境生态工程. E-mail: cc1366227@126.com

通信作者: 蔡建波, 硕士, 讲师. 研究方向: 水环境生态工程. E-mail: jbcail@mail.hzau.edu.cn

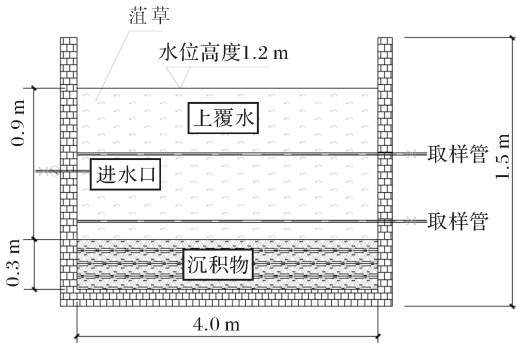


图 1 试验围隔基本结构及尺寸

Fig.1 Basic structure diagram of the test enclosure

表 1 重金属投放前后围隔上覆水重金属的质量浓度

Table 1 Concentrations of heavy metals in the enclosures before and after their launch

mg/L

围隔 Enclosure	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
投放前菹草围隔 <i>P. crispus</i> enclosure before launch of heavy metal	0.000	0.141	0.000	0.213	0.057	0.001
投放后菹草围隔 <i>P. crispus</i> enclosure after launch of heavy metal	0.610	0.550	0.175	5.250	2.090	2.940
投放前空白围隔 Blank enclosure before launch of heavy metal	0.000	0.000	0.000	0.160	0.000	0.025
投放后空白围隔 Blank enclosure after launch of heavy metal	0.610	0.550	0.175	5.280	2.160	2.830

成待测水样，测得其各自重金属质量浓度(表 1)，将投放重金属后的上覆水作为研究对象。

试验于 2012 年 4 月 19 日向菹草池注入微污水(水深 1.2 m)，到 5 月 7 日试验结束共 19 d。每隔 3 d 取样，即分别在 4 月 19 日、4 月 22 日、4 月 25 日、4 月 28 日、5 月 1 日、5 月 4 日和 5 月 7 日用梅花点(5 点)方法采集上覆水、沉积物样品；在试验开始前和试验结束时用梅花点(5 点)方法采集植物样品，其中菹草上部第 1、2 片叶片为新叶，基部以上的第 1、2 片叶片为老叶(4 月 19 日和 5 月 7 日分别采集老叶，为了与老叶比较，5 月 7 日还采集了新叶)。用彼得森采样器采集围隔中表层沉积物，上覆水样品随即测 pH 值和溶解氧(dissolved oxygen, DO)，取出的沉积物样品随后装入黑色塑料袋，用试验用水掩盖沉积物，并排出空气封紧。上覆水、沉积物及植物样品带回实验室，水样放置在 4 °C 冰箱中保存，在 5 d 内测定完毕；沉积物样品冷冻干燥后研碎，过孔径 149 μm 网筛后备测；植物样在去离子水清洗表层污垢后 105 °C 杀青 0.5 h，65 °C 烘至恒质量后研磨过孔径 149 μm 网筛后备测。

1.4 测定方法及数据处理

水样水质指标(pH、DO)测定：pH 用玻璃电极法测定，DO 采用溶解氧仪测定^[7]。Cd²⁺、Cr³⁺、

来水盖住沉积物以防止氧化。设置不种菹草的空白围隔和种植菹草的菹草围隔。选取大小及生长状况基本相似的菹草石芽，按照 64 颗/m² 的种植密度均匀铺撒在菹草围隔的沉积物上，于露天自然光照下进行培养，待到菹草长势良好后进行重金属处理试验。试验前排空自来水，立即从进水孔分别向菹草围隔和空白围隔中注入微污水。根据菹草对不同重金属耐受浓度，将一定量的可溶性醋酸镉、氯化铬、硫酸锰、氯化镍、氯化锌和硫酸铜投加到微污水中配制成一定浓度复合重金属的上覆水。对投加重金属前后的上覆水在上、下 2 个取样口采样混合

Cu²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 等重金属含量的测定参照文献[7]方法，植物样品和沉积物中重金属含量的测定参照文献[8]方法。数据平行测定 3 次，采用 Excel 2003 和 Origin 8.5 作图，用 SPSS 19.0 数据统计软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 菹草对上覆水 pH 值和 DO 的影响

试验过程中菹草围隔和空白围隔中上覆水 pH 值和 DO 含量变化如图 2 所示。试验期间，菹草围隔和空白围隔上覆水 pH 值均有上升，菹草围隔上覆水 pH 值明显高于空白上覆水，并且试验期间菹草围隔上覆水 pH 值增加 1.23 个单位，高于空白围隔上覆水 1.16 个 pH 值单位。试验过程中菹草围隔上覆水 DO 呈波动上升趋势且均高于空白围隔，而空白围隔上覆水 DO 基本稳定。

2.2 菹草对上覆水不同重金属含量的影响

随着时间的增加，菹草围隔中上覆水 Cd²⁺ 含量明显下降，且在 5 月 7 日时含量显著低于空白围隔中上覆水(P < 0.05)(图 3A)，菹草围隔上覆水中 Cd²⁺ 从 0.61 mg/L 降至 0.04 mg/L，去除率达 93%。对于上覆水中 Cr³⁺(图 3B)，到 5 月 1 日时，经过 12 d 处理，菹草围隔和空白围隔最终质量浓度都降为 0 g/L，但是菹草围隔中 4 月 19 日至 5 月 1

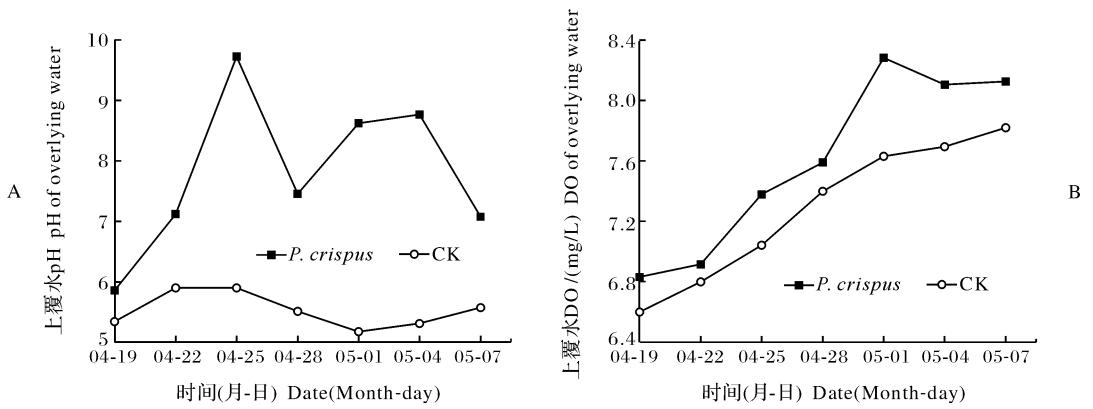


图 2 菹草对上覆水 pH 值(A)和 DO(B)的影响

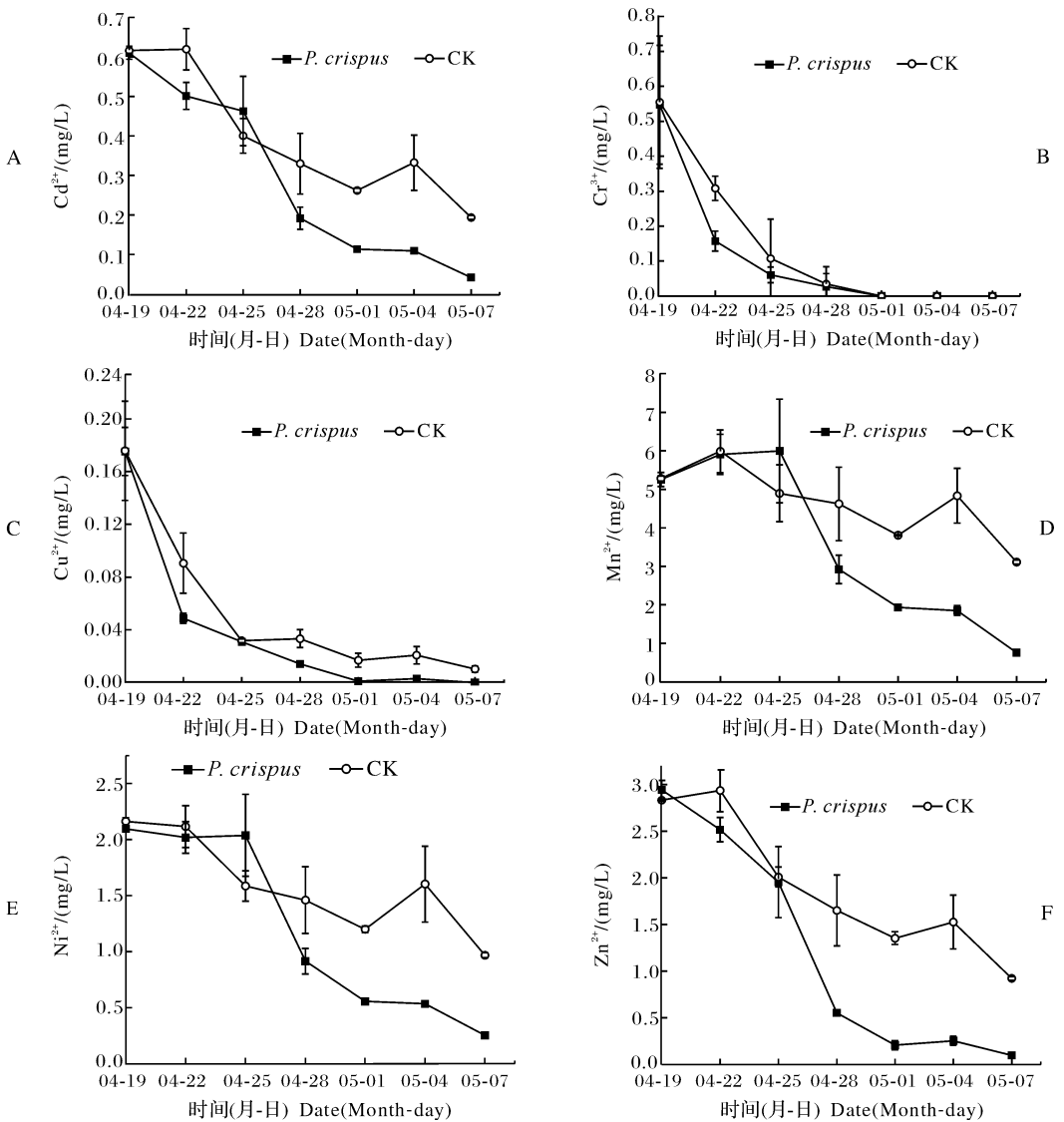
Fig. 2 Effect of *P. crispus* on pH(A) and DO (B) of overlying water

图 3 菹草对上覆水不同重金属质量浓度的影响

Fig. 3 Effect of *P. crispus* on concentration of different heavy metals of overlying water

日 Cr^{3+} 下降速率快于空白围隔。随着时间的延长上覆水中 Cu^{2+} 质量浓度逐渐下降,处理 12 d 左右时,菹草围隔中 Cu^{2+} 质量浓度已经达到极低的水平,和空白围隔相比,菹草围隔上覆水中 Cu^{2+} 质量浓度下降速率快于空白围隔,同时 Cu^{2+} 的去除率也高于空白围隔(图 3C)。在试验过程中,上覆水中 Mn^{2+} 随着时间的增加浓度逐渐降低,并且最终菹草围隔中 Mn^{2+} 质量浓度显著低于空白围隔 ($P < 0.05$),菹草围隔中 Mn^{2+} 去除率为 85%,比空白围隔高 41%(图 3D)。

菹草围隔上覆水中 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 质量浓度下降明显快于空白围隔,而最终质量浓度显著小于空白围隔 ($P < 0.05$)。菹草围隔中 Ni^{2+} 质量浓度从初始 2.1 mg/L 降至 0.25 mg/L, Zn^{2+} 质量浓度从初始 2.9 mg/L 降至 0.1 mg/L,其中 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的去除率分别达到 88% 和 97%,去除率比空白围隔分别高 55% 和 67%(图 3E, F)。

2.3 菹草根茎叶对不同重金属的富集效果

从 2012 年 4 月 19 日试验开始至 5 月 7 日试验

结束,菹草根中的重金属含量变化见图 4A。由图 4A 可知,菹草根中平均 Mn^{2+} 含量由 4 月 19 日的 291.4 mg/kg 增加到 5 月 7 日的 786.3 mg/kg,增加 2.7 倍。同时,菹草根中 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 平均含量分别增加 2.23、2.12、1.45 倍; Cd^{2+} 在根中富集能力最弱,含量只是略有增加;与其他重金属相比, Zn^{2+} 在根中含量呈下降趋势,从 589.2 mg/kg 降至 323.1 mg/kg,减少了 45.2%。图 4B 是对应时间内菹草茎中重金属(干质量)含量的变化情况。其中,菹草茎中重金属 Cd^{2+} 含量从 28.6 mg/kg 上升到 97.8 mg/kg,增加了 2.42 倍; Cr^{3+} 含量基本保持不变。 Cu^{2+} 含量从 44.2 mg/kg 上升至 93.9 mg/kg,增加了 1.12 倍。 Mn^{2+} 净吸收量增加最大,从 179.8 mg/kg 增加到 1 233.1 mg/kg,净吸收量增加到原来的 6.85 倍。 Ni^{2+} 从 35.9 mg/kg 到试验结束时达到 287.3 mg/kg,增加到原来的 8 倍。与其他重金属相比, Zn^{2+} 在菹草茎中的含量不升反降,从 625.1 mg/kg 降至 246.2 mg/kg,降低了 60.6%,与菹草根中变化情况类似。

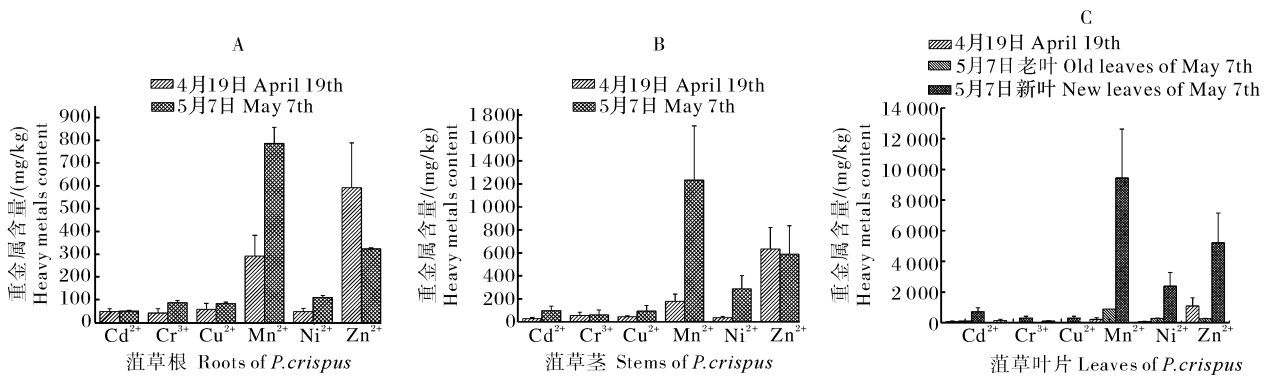


图 4 菹草根(A)、菹草茎(B)、菹草叶片(C)对不同重金属富集效果

Fig. 4 The enrichment effect of different heavy metals in the roots(A), stems(B) and leaves(C) of *P. crispus*

从试验开始到试验结束,菹草老叶 Cd^{2+} 含量从 4 月 19 日的 71.7 mg/kg 上升到 5 月 7 日的 101.9 mg/kg,上升了 30.2 mg/kg,但菹草 5 月 7 日的新叶中 Cd^{2+} 含量却达到 720.6 mg/kg(图 4C),说明菹草新叶富集 Cd^{2+} 。4 月 19 日 Cr^{3+} 在老叶中的含量为 145.6 mg/kg,在 5 月 7 日降至 7.5 mg/kg; 5 月 7 日 Cr^{3+} 在新叶中含量为 302.7 mg/kg,说明菹草新叶也富集 Cr^{3+} 。5 月 7 日 Cu^{2+} 在老叶中含量极低,为 24.8 mg/kg,在新叶中含量却增加到 306.9 mg/kg。同样, Mn^{2+} 在老叶中含量从 208.7 mg/kg 增加到 898.9 mg/kg,而在新叶中达到 9 443.6 mg/kg,新叶与老叶相比增加了 44 倍。

Ni^{2+} 在老叶中含量由 60.2 mg/kg 增加到 282.4 mg/kg,新叶中含量增加到 2 394.1 mg/kg,增加了 7.5 倍。 Zn^{2+} 在根、茎、老叶中含量均下降,但新叶中含量增加明显,达 5 214.7 mg/kg。

2.4 菹草生长下沉积物中重金属含量变化

在种植菹草后,菹草围隔沉积物中 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 增加量高于空白围隔中沉积物,因为菹草围隔上覆水中这 2 种重金属含量最终低于空白围隔上覆水,其在菹草根、茎、叶中的含量也都增加(图 5),所以菹草围隔沉积物中 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 含量高于空白围隔沉积物,很可能是菹草根系对 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 释放所致;其他重金属(Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+}) 在菹草围隔沉

积物中含量值低于空白围隔沉积物,说明这 4 种重金属被菹草大量吸收。

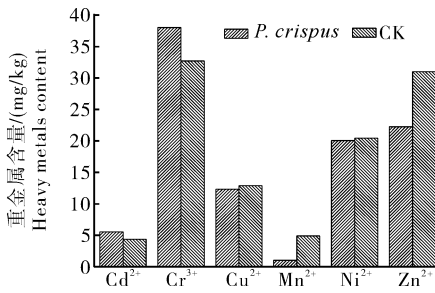


图 5 菹草生长下沉积物中不同重金属含量变化

Fig.5 The content change of heavy metals in the sediment with or without *P. crispus*

3 讨论

菹草体内不同部位对不同重金属富集能力各有不同,不同部位富集能力也各有差异。一般认为,超积累植物临界含量 Zn²⁺、Mn²⁺ 为 10 000 mg/kg, Cd²⁺ 为 100 mg/kg, Cr³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 均为 1 000 mg/kg^[9-12]。按照此标准,本研究表明,菹草对重金属 Cd²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺ 具有超积累作用,对于重金属 Zn²⁺ 的富集能力也很强。在供试围隔条件下,菹草对上覆水复合重金属污染有很好的去除效果。菹草围隔对上覆水重金属 Cd²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 的去除效果显著 ($P < 0.05$),相对而言,菹草围隔对 Cu²⁺ 和 Cr³⁺ 去除效果没有前 4 种重金属明显。这是因为在试验过程中菹草和空白对照中 pH 值均在提高,在碱性上覆水中, Cu²⁺ 和 Cr³⁺ 易生成难溶的 Cu(OH)₂ 和 Cr(OH)₃ 而不能被菹草吸收利用,在上覆水中以沉淀作用为主。值得注意的是菹草对 Mn²⁺ 的累积量非常大。低浓度的锌、铜、锰是植物所必需的微量营养元素^[13]。与氮磷等营养元素相比,微量营养元素以各种具生理功能的酶、辅酶或以维生素、生长素等形式在植物代谢过程中起着催化或(和)促进作用^[14]。作为高等植物及藻类等光系统(PS II)的重要组成部分,一般认为锰在光合放氧过程中起到电子传递作用^[15-16]。Mn(II)对菹草生长促进作用较明显,外源 Mn(II)能促进菹草的生长^[17]。所以,菹草为一种喜锰植物。

对于不同重金属而言,菹草富集能力各不相同,由于上覆水中重金属浓度较高,菹草茎叶对其表现出较高的吸收能力。本研究表明,菹草茎叶部对 Cd²⁺ 富集能力很强,菹草新叶中 Cr³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、

Ni²⁺、Mn²⁺ 含量高于老叶和根部。这和一般意义上认为植物吸收重金属的顺序为根部 > 茎部 > 叶部^[18] 明显不同,这说明在重金属浓度较高的水中生长的菹草叶片首先吸收重金属,然后转运到根部。这种转运动力很可能是水体—植物—沉积物之间重金属的浓度差所致,表现为菹草围隔沉积物中 Cu²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 增加量小于空白围隔。当然,小型围隔去除重金属复合污染过程中,也有部分重金属从上覆水直接沉淀到沉积物中。如菹草围隔沉积物中 Cd²⁺、Cr³⁺ 增加量小于空白围隔,因此在利用菹草修复水中重金属时要注意。本试验研究的是在重金属复合污染条件下,菹草对上覆水中重金属的去除及在菹草存在条件下重金属在沉积物中的累积行为。实际上,在被重金属污染的水体中极少出现单一的重金属污染,本试验正是在多种重金属复合污染情况下,研究菹草对上覆水重金属去除效果,对水体重金属污染修复具有一定的指导作用。

参 考 文 献

- [1] 刁维萍,倪吾钟,倪天华,等. 水体重金属污染的生态效应与防治对策[J]. 广东微量元素科学,2003,10(3):1-5.
- [2] 黄永杰,刘登义,王友保,等. 八种水生植物对重金属富集能力的比较研究[J]. 生态学杂志,2006,25(5):541-545.
- [3] 谢枫,樊在军,张青林,等. 柿单宁在重金属吸附中的应用研究进展[J]. 华中农业大学学报,2012,31(3):391-396.
- [4] 颜素珠. 中国水生高等植物图说[M]. 北京:科学出版社,1983.
- [5] NIRMAL-KUMAR J I, SONI H, KUMAR R N. Macrophytes in phytoremediation of heavy metal contaminated water and sediments in Pariyej Community Reserve, Gu-jarat, India[J]. Turkish J Fisheries Aquatic Sci,2008,8:193-200.
- [6] MISHRA V K, UPADHYAY A R, PANDEY S K, et al. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabh Pant Sagar an anthropogenic lake affected by coal mining effluent[J]. Environ Monit Assess,2008,141(1/2/3):49-58.
- [7] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [9] CHANEY R L, MALIK M, LIY M, et al. Phytoremediation of soil metals[J]. Curr Opin Biotech,1997,8(3):279-284.
- [10] SALT D E, BLAYLOCK M, KUMAR N P B A, et al. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. Nature Biotechnology, 1995,13:468-474.

- [11] BROOKS R R, CHAMBERS M F, NICKS J, et al. Phytomining [J]. Trends in Plant Sci, 1998, 3(9): 359-362.
- [12] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [13] MCHARGUE J S. The role of manganese in plants[J]. J Am Chem Soc, 1922, 44(7): 1592-1598.
- [14] GROSSMAN A. Macronutrient utilization by photosynthetic eukaryotes and the fabric of interactions[J]. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol, 2001, 52: 163-210.
- [15] SVENSSON B, TIEDE D M, NELSON D R, et al. Structural studies of the manganese stabilizing subunit in photo system II [J]. Biophys J, 2004, 86(3): 1807-1812.
- [16] 韩广业, 李淑芹, 唐崇钦, 等. 光合放氧复合物结构及其放氧机理的研究[J]. 化学进展, 2004, 16(2): 184-195.
- [17] 何成杰, 朱端卫, 郭怀成, 等. 外源 Mn(II) 对菹草 (*Potamogeton crispus* L.) 生长及其铁锰含量的影响[J]. 环境科学研究, 2010, 23(6): 690-695.
- [18] 肖昕, 冯启言, 刘忠伟, 等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 在小麦中的富集特征[J]. 能源环境保护, 2004, 18(3): 28-31.

Purification of combined pollution of heavy metals in micro contaminated water by *Potamogeton crispus* L.

CUI Chen CAI Jian-bo HUA Yu-mei LIU Guang-long ZHU Duan-wei

College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The accumulation and removal on combined pollution of Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} in micro contaminated water by submerged plant *Potamogeton crispus* were studied in small enclosures. Results showed that the removal of heavy metals in overlying water with the growth of *P. crispus* was significantly higher than that without *P. crispus*. *P. crispus* had different abilities to absorb heavy metals tested and super accumulation ability for Cd^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} . Mn^{2+} enrichment was the most significant indicating that *P. crispus* is an aquatic plant preferred manganese. The accumulation abilities of heavy metals were diverse among different parts of the plant. The enrichment of Cd^{2+} was stronger in leaves and the accumulation of Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} in new leaves were higher than those of the old leaves, roots and stems.

Key words heavy metals; sediments; overlying water; *Potamogeton crispus* L.; enclosure; bioaccumulation

(责任编辑: 陆文昌)