

李氏禾修复重金属(Cr Cu Ni)污染水体的潜力研究

陈俊^{1,2,3}, 王敦球¹, 张学洪¹, 刘杰¹, 梁延鹏¹, 魏彩春¹, 康彩霞¹, 芦晓燕¹

(1. 桂林工学院广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复研究中心, 北京 100101; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:李氏禾(*Leersia Hexandra Swartz*)是中国境内发现的第一种铬超富集植物。通过水培实验,评价了李氏禾对水中Cr、Cu、Ni的去除潜力。结果表明,李氏禾能够有效去除水体中的Cr、Cu、Ni污染物,重金属初始浓度分别为10和20 mg·L⁻¹的营养液,10 d后Cr浓度降低到原子吸收分光光度法检出限以下,10 d后Cu浓度降低到1.02 mg·L⁻¹和1.25 mg·L⁻¹,20 d后Ni浓度降低到1.10和2.14 mg·L⁻¹。收获的植物根、茎、叶中重金属含量均较高,根中重金属含量显著高于茎、叶。单株生物量的比较结果表明,含Cr培养液中生长的李氏禾生物量与对照相比无显著减少($P>0.05$),含Cu、Ni营养液中生长的李氏禾生物量均显著低于对照($P<0.05$),表明李氏禾对Cr的耐性强于Cu和Ni。李氏禾适宜于湿生环境中生长,能对多种重金属产生大量富集,对Cr、Cu、Ni等重金属污染水体的修复表现出较强的潜力。

关键词:植物修复;李氏禾;重金属污染水体;铬;铜;镍

中图分类号:X173 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)04-1514-05

The Ability of *Leersia Hexandra Swartz* to Remediate Heavy Metals (Cr, Cu, Ni) Contaminated Waters

CHEN Jun^{1,2,3}, WANG Dun-qiu¹, ZHANG Xue-hong¹, LIU Jie¹, LIANG Yan-peng¹, WEI Cai-chun¹, KANG Cai-xia¹, LU Xiao-yan¹

(1. The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: *Leersia Hexandra Swartz* is the first Cr-hyperaccumulator discovered in South China (Guangxi Zhuang Autonomous Region). The aim of this paper was to investigate the capacity of this species to remove Cr, Cu and Ni from the contaminated water. Hydroponic experiments were treated with Cr, Cu and Ni, each at the level of 10 mg·L⁻¹ or 20 mg·L⁻¹. After 10 days (20 days for Ni treatment) of the experiment, Cr concentrations decreased below the detect limit, Cu concentrations decreased to 1.02 mg·L⁻¹ and 1.25 mg·L⁻¹, Ni concentrations decreased to 1.10 mg·L⁻¹ and 2.14 mg·L⁻¹ in the solutions with 10 mg·L⁻¹ treatments and 20 mg·L⁻¹ treatments respectively. The contents of heavy metals in plant tissues were high, especially in root. Biomass of *L. Hexandra* showed significant decrease with Cu and Ni treatments ($P<0.05$). However, significant decrease of biomass was not observed with Cr treatment ($P>0.05$). It indicated that this species possesses higher tolerance to Cr than to Cu and Ni. *L. Hexandra Swartz* also has remarkable accumulating capacity for Cu and Ni. So it is an excellent species for the remediation of heavy metals contaminated water.

Keywords: phytoremediation; *Leersia Hexandra Swartz*; heavy metals contaminated waters; Chromium; Copper; Nickel

铬、铜、镍是电镀行业普遍采用的3种重金属元素,极易随电镀废水的排放进入水体,对水环境造成严

重污染。铬是人和动物新陈代谢过程中所必需的微量元素^[1],少量的铬可激发植物的生长^[2],但过量的铬对动植物均有很强的毒害作用,并被公认为致癌物质^[3]。过量的铜会导致多种细胞器的膜系统的脂质过氧化^[4]、影响植物体内酶的活性^[5,6]并抑制植物的光合作用^[7]。镍离子可通过多种途径进入动植物细胞^[8,9],并可与多种生物组织结合^[9],从而改变细胞功能及结构^[10,11]。铬、铜、镍均被美国环保总局列为优先控制污染物。

收稿日期:2007-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(40663002);广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻0719005-2-2A);广西科学基金项目(桂科青0728095)

作者简介:陈俊(1980—),男,博士生,主要研究方向为固体废弃物处理与植物修复。E-mail:chenjun1104@126.com

通讯作者:王敦球 E-mail:wangdunqiu@glite.edu.cn

目前,对于大流域、低浓度的有害重金属污染的治理是环境科学领域的难题^[12]。近年来,利用植物修复技术去除水环境中的重金属成为环境科学领域的一个热点。植物修复技术以其经济、有效、适合现场操作以及不破坏生态环境的优点,得到了各国政府和企业的普遍关注^[13,14]。

李氏禾是首次在中国境内发现的Cr超富集植物^[15,16],野外调查和水培实验的结果表明,该植物对Cu、Ni等多种重金属的富集能力也较强^[17,24],故开展该植物对水中Cr、Cu、Ni的去除潜力研究,具有较强的工程应用价值。

1 材料与方法

1.1 植物材料

实验所采用的李氏禾取自未受Cr、Cu、Ni等重金属污染的桂林市桃花江边。

1.2 培养方法

野外采集的植物洗净后采用1/2 Hoagland营养液预培养15 d,然后每盆选取25~35株禾苗在容积为1.5 L的塑料桶中培养,塑料桶中盛营养液1 L。培养液中Cr、Cu、Ni各设10、20 mg·L⁻¹两个处理,每个处理3个重复,Cr、Cu、Ni分别由CrCl₃、CuSO₄和NiCl₂提供。预备试验表明,含Cr、Cu的营养液中重金属浓度下降较快,而含Ni的营养液中重金属浓度下降较慢,故设定Cr、Cu的营养液中李氏禾生长时间为10 d,含Ni营养液中李氏禾生长时间为20 d。投加Cr、Cu的营养液每日同一时间取样2 mL测定重金属含量,投加Ni的营养液隔日同一时间取样2 mL测定重金属含量。每种重金属处理各设对照3个,对照溶液中不种植李氏禾。

1.3 样品的处理及测定

取回的水样用稀HNO₃定容后用原子吸收分光光度法测定重金属含量。

收获的植物用自来水洗净,105℃杀青30 min,然后80℃烘干至恒重,测定其干重。烘干的植物磨碎,采用HNO₃+HClO₄体系消解,原子吸收分光光度法测定重金属含量(PE-AA700)。

1.4 数据处理

水中重金属浓度随时间的变化及不同重金属对李氏禾生物量的影响均采用最小显著差数法(LSD)检验;相同重金属处理条件下,种植植物组与未种植植物组(对照组)溶液中重金属浓度的比较采用 t 检验。

2 结果

2.1 李氏禾对水中重金属的去除效果

培养期间营养液中重金属浓度的变化见图1。由图1可看出,李氏禾对Cr的去除是一个先快后慢的过程,在初始浓度为10 mg·L⁻¹的培养液中,第1 d Cr的浓度下降幅度最大,此后逐渐变缓,8 d后培养液中Cr浓度低于检出限;在初始浓度为20 mg·L⁻¹的培养液中,前3 d Cr的浓度下降较快,此后逐渐变缓,8 d后培养液中Cr浓度低于检出限。由于营养液中Cr的沉淀作用,未种植李氏禾的营养液中Cr的浓度也逐渐降低,但第6 d以后,对照营养液中Cr的浓度保持恒定,6~10 d对照各组营养液中Cr浓度无显著差异($P>0.05$)。

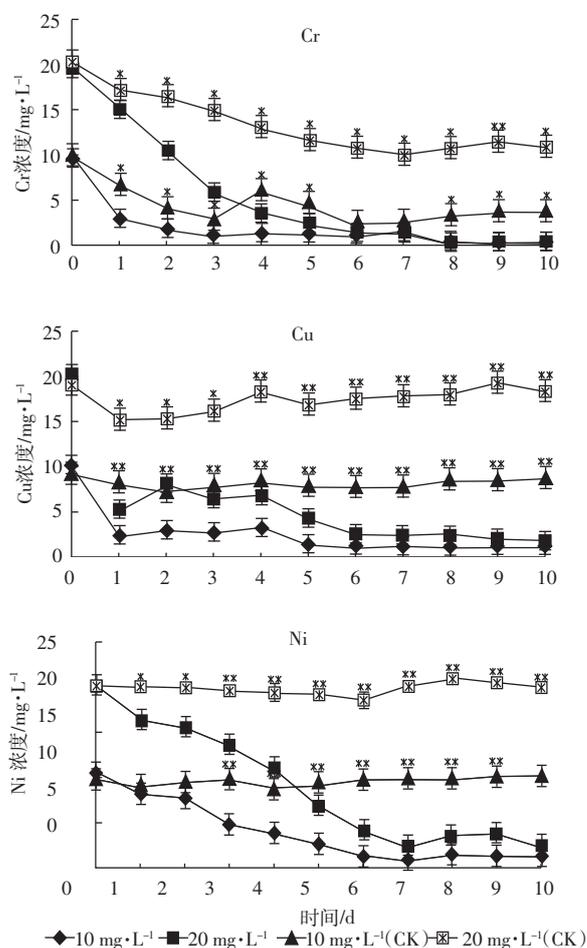


图1 李氏禾对水中Cr、Cu、Ni的去除效果

Figure 1 Cr,Cu and Ni removal effect by *L. Hexandra* from water

注:* 种植李氏禾与未种植李氏禾营养液中重金属浓度差异显著($P<0.05$),** 种植李氏禾与未种植李氏禾营养液中重金属浓度差异极显著($P<0.01$)。

李氏禾对水中 Cu 去除结果表明,李氏禾对 Cu 的去除速率非常快,初始浓度分别为 10 和 20 mg·L⁻¹ 的培养液 1 d 后 Cu 的含量分别降低到 2.13 和 5.20 mg·L⁻¹,此后,下降速率变缓,6 d 后溶液中 Cu 的浓度基本恒定,第 6~10 d,水中 Cu 浓度无显著差异($P>0.05$),第 10 d 溶液中 Cu 浓度分别为 1.02 和 1.25 mg·L⁻¹。作为对照的营养液中 Cu 浓度保持恒定,实验期间 Cu 浓度无显著差异($P>0.05$)。

李氏禾对水中 Ni 的去除结果表明,李氏禾能够有效去除水中的 Ni,但速率比 Cr、Cu 慢,第 20 d 溶液中 Ni 浓度分别降低到 1.10 和 2.14 mg·L⁻¹。作为对照的营养液中 Ni 浓度波动较小,分别维持在 8.90~10.13 mg·L⁻¹ 和 18.91~20.91 mg·L⁻¹,实验期间 Ni 浓度无显著降低($P>0.05$)。

种植有李氏禾的营养液与对照营养液中重金属浓度的 t 检验结果表明,除含 Cr 初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的营养液在第 6、7 d 不存在显著性差异外,其他各组均存在显著性差异,说明营养液中重金属浓度的降低主要是植物的去除作用。

2.2 重金属对李氏禾生长的影响

超富集植物是一种极端的金属积累型,能从生长介质中吸收和积累大量的重金属,而不造成任何生理伤害^[18]。李氏禾对 Cr、Cu、Ni 具有较强的耐受能力,除含 Ni 浓度 20 mg·L⁻¹ 培养液中生长的李氏禾叶片有轻微发黄外,其他各组李氏禾生长状况良好。收获时每盆总生物量及单株生物量分别见表 1 和图 2。

由图 2 可看出,不同的重金属对李氏禾的毒性不同,培养期间 Cr 污染条件下生长的李氏禾生物量与对照相比无显著减少($P>0.05$),而 Cu 和 Ni 污染条件下李氏禾的生物量显著少于对照($P<0.05$)。3 种重金属对李氏禾的毒性强弱关系为:Cr<Cu<Ni。

2.3 李氏禾对重金属的富集

收获后李氏禾根、茎、叶中重金属含量见表 2。

表 1 收获时每盆李氏禾的生物量

Table 1 Biomass of *L. Hexandra* in each pot

重金属	初始浓度/mg·L ⁻¹	生物量/g·pot ⁻¹
CK	0	6.84±0.93
Cr	10	5.18±0.37
	20	7.01±0.83
Cu	10	5.84±0.58
	20	5.02±0.66
Ni	10	4.02±1.65
	20	3.62±1.06

注:生物量数值为平均值±标准偏差($n=3$)。

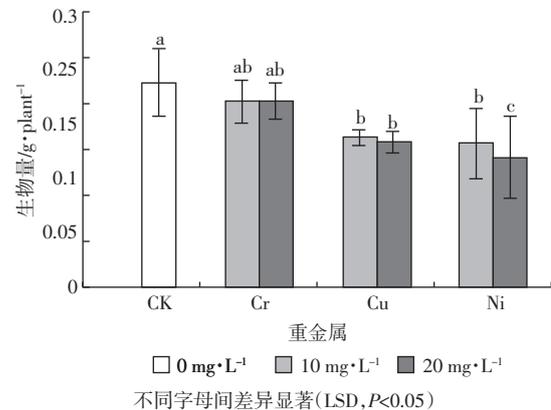


图 2 重金属对李氏禾生物量的影响

Figure 2 Effects of different heavy metals on the biomass of *L. Hexandra*

表 2 李氏禾对重金属的富集

Table 2 Heavy metals concentrations in the tissues of *L. Hexandra*

重金属	初始浓度/mg·L ⁻¹	重金属含量/mg·kg ⁻¹		
		根	茎	叶
Cr	10	2 132.43±138.26	542.58±98.54	318.42±107.20
	20	7 221.45±374.21	1 078.87±214.34	657.56±178.79
Cu	10	1 478.76±231.51	326.58±81.24	216.39±99.25
	20	1 948.48±325.32	427.35±110.32	337.76±125.35
Ni	10	1 643.30±219.59	241.23±28.17	235.09±99.02
	20	1 838.50±295.64	402.06±263.98	416.18±206.98

注:重金属含量数值为平均值±标准偏差($n=3$)。

由表 2 可看出,李氏禾能对 Cr、Cu、Ni 产生较强的富集作用,收获的李氏禾根、茎、叶中 Cr、Cu、Ni 的含量均较高,其中根中重金属含量显著高于茎、叶。同种重金属不同浓度处理条件下生长的李氏禾各组织中重金属含量比较结果表明,在重金属浓度较高的处理条件下生长的李氏禾各组织中重金属含量也较高。李氏禾被认为是 Cr 的超富集植物^[15,16],但由于本研究实验时间较短,故李氏禾对重金属的富集尚未达到超富集水平。

3 讨论

迄今为止,国内外已有较多学者开展了利用植物修复重金属污染水体的研究,并得到了诸多有价值的成果^[19],所采用的比较常见的植物有向日葵、燕麦、大麦、豌豆、烟草、印度芥菜、莴苣等。

Bennicelli R 等研究了 *Azolla caroliniana* Willd 对市政污水中 Hg(II)、Cr、Cr(VI) 的去除效果^[20],研究发现 *Azolla caroliniana* Willd 经过 11 d 能将初始含 Cr 浓度为 0.1、0.5 和 1.0 mg·L⁻¹ 的营养液中 Cr 浓度分别降低到 0.02、0.06 和 0.25 mg·L⁻¹,并认为 *Azolla*

caroliniana Willd 是一种很有潜力的修复 Cr 污染水体的植物。本研究结果表明,8 d 后李氏禾可将初始浓度为 10 和 20 mg·L⁻¹ 的营养液中 Cr 浓度降低到检出限以下,说明李氏禾在 Cr 污染水体的修复方面比 *Azolla caroliniana* Willd 具有更大的潜力。

渠荣遴等研究了玉米、豌豆、蓖麻和向日葵等植物对水体中 Cu 的去除效果,发现这几种植物对水中的 Cu 均具有良好的生态效应^[21],其中蓖麻对水中 Cu 的去除能力最强,36.3 g(鲜重)蓖麻种苗在 96 h 内可将 400 mL 含 Cu 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的营养液中 Cu 浓度降低为原来的 2.4%。本研究结果表明,干重为 5.84 和 5.02 g 的李氏禾能够将含 Cu 浓度分别为 10 和 20 mg·L⁻¹ 的营养液中 Cu 降低到 1.02 和 1.25 mg·L⁻¹。

植物对水中重金属的去除主要是根系过滤作用(Rhizofiltration),其机理主要是植物根系对水中重金属的吸收和巨大的表面积对重金属的吸附。薛生国研究了 Mn 超富集植物商陆对水体中 Mn、Cd、Zn 等重金属的去除潜力^[22],经过 10 d 的实验,发现商陆能将含 Mn 初始浓度为 2.86 和 11.21 mg·L⁻¹ 的溶液中的 Mn 分别降低到 1.44 和 2.27 mg·L⁻¹; 能将含 Cd 浓度为 0.59 和 11.21 mg·L⁻¹ 的溶液中的 Cd 分别降低到 0.29 和 1.6 mg·L⁻¹; 能将含 Zn 浓度为 3.31 和 13.19 mg·L⁻¹ 的溶液中 Zn 分别降低到 2.05 和 7.91 mg·L⁻¹。可见,商陆对水中 Mn、Cd、Zn 的去除能力不强,其原因可能是由于商陆的根系不发达,根的比表面积较小,所以对水中重金属离子的吸附能力不强。而本实验所采用的李氏禾根系非常发达,呈絮状,比表面积非常大,所以对水中重金属离子的吸附能力很强,去除作用显著。

对未种植李氏禾的营养液(对照)中重金属检测结果表明,随着时间的推移,营养液中 Cr 的含量显著降低,而 Cu、Ni 浓度基本保持恒定,说明水中的 Cr 会发生沉淀作用。实验过程中含 Cr 营养液的 pH 值恒定在 5.0 左右,该 pH 条件下 Cr 难以形成 Cr(OH)₃ 沉淀,造成这种现象的原因,可能是营养液中的 Fe(II) 被氧化为 Fe(III),Cr 与 Fe(III) 产生共沉淀作用,使溶液中 Cr 浓度显著降低。这种现象与 Rai 等的研究结论相吻合,Rai 等研究认为,Cr 与 Fe(III) 可在 pH 值为 4~12 的条件下发生共沉淀^[22],生成(Cr,Fe)(OH)₃,且(Cr,Fe)(OH)₃ 的溶解度远小于 Cr(OH)₃^[23]。

4 结论

(1)李氏禾能够有效去除水体中的 Cr、Cu、Ni 等

重金属污染物,实验期间,李氏禾对水中 Cr 的去除率接近 100%,对水中 Cu、Ni 的最高去除率均分别达到 93.8%和 89.3%。

(2)李氏禾能够对水体中的 Cr、Cu、Ni 产生大量富集,且营养液中重金属浓度越高,植物组织中富集的重金属含量也越高,根、茎、叶中重金属含量相比较,根中含量最高。

(3)李氏禾适宜于湿生环境中生长,繁殖非常迅速,可高密度生长,单位面积生物量大,且能对多种重金属产生较强的富集作用,在 Cr、Cu、Ni 等重金属污染水体的修复中表现出广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Shrivastava R, Upreti R K, Seth P K, et al. Effects of chromium on the immune system. *FEMS Immunol Med*[J]. *Microbiol*, 2002, 34: 1-7.
- [2] Bonet A, Poschenrieder C, Barcelo J. Chromium III-iron interaction in Fedeficient and Fe-sufficient bean plants:I. Growth and nutrient content[J]. *Plant Nutr*, 1991, 14: 403-414.
- [3] Shanker A K, Cervantes C, Loza avera H, et al. Chromium toxicity in plants[J]. *Environment International*, 2005, 31: 739-753.
- [4] Ouzounidou G, Mousbakas M, Karataglis S. Responses of maize (*Zea mays* L.) plants to copper stress: growth, mineral content and ultrastructure of roots[J]. *Environ Experi Bot*, 1995, 35(2): 167-176.
- [5] McBride M B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective [J]. *J Environ Qual*, 1995, 24: 5-18.
- [6] Knopfel M, Schulthess G, Funk F. Characterization of an integral protein of the brush border membrane mediating the transport of divalent metal ions[J]. *Biophys J*, 2000, 79: 874-884.
- [7] Ouzounidou G. Copper-induced changes on growth, methal content and photosynthetic function of *Alyssum montanum* Plants[J]. *Environ Experi Botany*, 1994, 34(2): 165-172.
- [8] Cangul H, Broday L, Salnikow K, et al. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 127, 69-75.
- [9] Kasprzak K S, Sunderman F W, Salnikow K. Nickel carcinogenesis[J]. *Mutat Res*, 2003, 533: 67-97.
- [10] Wataha J C, Lockwood P E, Schedle A, et al. Ag, Cu, Hg and Ni ions alter the metabolism of human monocytes during extended low-dose exposures[J]. *J Oral Rehabil*, 2002, 29: 133-139.
- [11] Robinson B, Duwing C, Bolan N, et al. Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*) [J]. *The Science of the total Environment*, 2003, 301: 67-73.
- [12] 薛生国. 超积累植物商陆的锰富集机理及其对污染水体的修复潜力[D]. 杭州: 浙江大学, 2005. 106-115.
XUE Sheng-guo. Mechanisms of manganese hyperaccumulation by *Phytotacca acinosa* and potential for phytoremediation of metal-contaminated waters[D]. A Dissertation Submitted to Zhejiang University for the Degree of Master. Hangzhou: Zhejiang University, 2005. 106-115.
- [13] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. *科学通报*, 2002, 47(3): 207-210.

- CHEN Tong-bin, WEI Chao-yang, HUANG Ze-chun, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(3):207-210.
- [14] 孙约兵, 周启星, 郭关林. 植物修复重金属污染土壤的强化措施[J]. 环境工程学报, 2007, 1(3):103-109.
SUN Yue-bing, ZHOU Qi-xing, GUO Guan-lin. Phytoremediation and strengthening measures for soil contaminated by heavy metals [J]. *Chinese journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(3):103-109.
- [15] 张学洪, 罗亚平, 黄海涛, 等. 一种新发现的湿生铬超积累植物——李氏禾(*Leersia hexandra* Swartz)[J]. 生态学报, 2006, 26(3):950-953.
ZHANG Xue-hong, LUO Ya-ping, HUANG Hai-tao, et al. *Leersia hexandra* Swartz: a newly discovered hygrophite with chromium hyperaccumulator properties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(3):950-953.
- [16] Zhang X H, Liu J, Huang H T, et al. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz[J]. *Chemosphere*, 2007, 67:1138-1143.
- [17] 张学洪, 陈俊, 李海翔, 等. 铬超富集植物李氏禾对铜的富集特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2008,27(2):521-524.
ZHANG Xue-hong, CHEN Jun, LI Hai-xiang, et al. Study of characteristics of copper uptake by Cr-hyperaccumulator *Leersia hexandra* Swartz[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008,27(2):521-524.
- [18] 薛生国, 陈英旭, 骆永明, 等. 商陆(*Phytolacca acinosa* Roxb.)的锰耐性和超积累[J]. 土壤学报, 2004, 41(6):889-895.
XUE Sheng-guo, CHEN Ying-xu, LUO Yong-ming, et al. Manganese tolerance and hyperaccumulation of *Phytolacca acinosa* Roxb[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(6):889-895.
- [19] Raskin L, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment[J]. *Curr Opin Biotechnol*, 1997, 8(2):221-226.
- [20] Bennicelli R, Stezpniewska Z, Banach A, et al. The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal wastewater[J]. *Chemosphere*, 2004, 55:141-146.
- [21] 渠荣遴, 李德森, 杜荣骞, 等. 水体重金属污染的植物修复研究(IV)——种苗过滤去除水中重金属铜[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2):167-169.
QU Rong-lin, LI De-sen, DU Rong-qian, et al. Phytoremediation for heavy metal pollution in water (IV)——The blastofiltration of Cu from water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2):167-169.
- [22] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium [J]. *Sci Total Environ*, 1989, 86:15-23.
- [23] Rai D, Sass B M, Moore D A. Cr(III) hydrolysis constants and solubility of Cr(III) hydroxide[J]. *Inorg. Chem*, 1987, 26:345-349.
- [24] 张学洪, 陈俊, 王敦球, 等. 李氏禾对镍的富集特征[J]. 桂林工学院学报, 2008,28(1):98-101.
ZHANG Xue-hong, CHEN Jun, WANG Dun-qiu, et al. Accumulating characteristics of nickel by *Leersia Hexandra* Swartz[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2008,28(1):98-101.