

文章编号: 1674 - 5566(2012)05 - 0784 - 10

3 种沉水植物对水体重金属镉去除效果的实验研究

张饮江^{1,2}, 易 冕¹, 王 聪¹, 董 悦¹, 刘晓培¹, 文晓峰¹, 李 岩¹

(1. 上海海洋大学 水产与生命学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 水域环境生态上海高校工程研究中心, 上海 201306)

摘要: 运用植物修复 (phytoremediation) 技术, 选取金鱼藻 (*Ceratophyllum demersum* L.)、伊乐藻 (*Elodea nuttallii*)、苦草 (*Vallisneria spiralis*) 3 种沉水植物, 比较研究不同 pH 与镉浓度对它们生长及去除镉效果的影响。结果表明, 3 种沉水植物均能耐受一定浓度范围的镉污染, 并能不同程度地去除水体中的镉; 在实验对照组中, 金鱼藻与伊乐藻在 pH 为 8.5、镉浓度为 15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的溶液中, 去除镉的能力最强, 苦草在 pH 为 7.5、镉浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的溶液中, 去除镉的能力最强。在沉水植物活体中, 伊乐藻对水体镉的抗性和去除率最大 (达 92%), 金鱼藻次之 (达 90%), 苦草最小 (为 66%); 沉水植物粉对水体镉的去除效果较沉水植物活体显著, 去除率表现为伊乐藻粉最大 (达 95%), 金鱼藻粉次之 (达 93%), 苦草最小 (为 88%), 但苦草粉对镉的去除率随溶液镉浓度、pH 等条件的变化波动较小, 较稳定, 为 81% ~ 88%。3 种沉水植物适应范围广, 高效无污染, 可用于镉污染废水的植物修复。

研究亮点: 利用金鱼藻、伊乐藻、苦草 3 种沉水植物修复含镉废水, 高效价廉、绿色环保、克服了传统方法不适于处理低浓度重金属的困难, 能选择性去除低浓度重金属。目前国内有关这 3 种沉水植物修复含镉废水效果比较研究尚未见报道。

关键词: 沉水植物; 镉; 吸附; 金鱼藻; 伊乐藻; 苦草

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

近年来, 由于人类对自然资源不合理的开发和利用, 以及工农业生产对环境造成的污染, 使生态环境发生了一系列的变化, 严重影响了人们的生活与社会经济的发展。目前, 重金属造成的环境污染危害日益严重, 是当前亟待妥善解决的突出环境问题。2011 年初, 国务院就正式批复《重金属污染综合防治“十二五”规划》, 这是我国出台的第一个“十二五”专项计划, 解决重金属污染危害人们健康的突出环境问题。镉是环境中普遍存在于水体和土壤中的一种重金属, 对动植物有很强的毒性, 也直接或间接地危及到人类本身, 越来越受到人们的高度重视。1984 年联合国环境规划署将镉列为 12 种具有全球意义的危险物质中的首要物质^[1], 联合国粮农组织和世界卫

生组织公布镉是对人体毒性最强的重金属之一。环境中的镉污染主要来自工农业的生产活动, 如金属矿砂的开采冶炼、污水灌溉、化肥和农药的滥用等^[2-3]。处理含镉废水常用方法有生物方法、化学方法和物理方法, 传统的物理化学方法, 技术要求高或者费用昂贵或易引起二次污染^[4], 并且在实际应用上存在很多局限, 如大多只适用于水体重金属离子含量较高的情况^[5], 而实际生产生活水体中的重金属含量并不高。生物方法中的植物修复技术是利用植物去除废水和污染土壤中重金属的技术, 是新近发展的一种绿色生物技术, 它高效价廉、适应性好、吸附量大、操作简单、不易造成二次污染, 且能选择性去除低浓度重金属^[6], 高效、低成本, 具有显著而独特的环

收稿日期: 2012-03-31 修回日期: 2012-05-03

基金项目: 国家水专项 (08ZX07101-005); 国家科学技术委员会 (05ba908b23); 上海市科学技术委员会重大项目 (08dz1900408); 上海市世博专项 (05dz05823); 上海市重点学科建设项目 (Y1101, S307017)

作者简介: 张饮江 (1961—), 男, 副教授, 研究方向为水域环境生态学、水环境科学与工程和水域景观工程学。E-mail: yjzhang@shou.edu.cn

境生态效益,成为生态环境科学领域研发的难点与热点^[7]。

沉水植物(submerged macrophyte)在水体生态系统中发挥着重要的作用,是水生态环境的关键组成部分,它不仅是维持水生物种和功能多样性的基础^[8],还对水体具有显著的净化功能^[9],它安全价廉、抗逆性强、速生高产,可就地取材,植株死体或活体均能大量吸附水体重金属离子,故可作为生物吸附剂去除污染水体中的重金属^[10],是去除水体重金属的良好材料。

国内外有关沉水植物去除水体重金属的研究起步较晚,目前比较金鱼藻、伊乐藻与苦草去除水体重金属镉效果的研究尚未见报道^[11]。因此,深入开展金鱼藻、伊乐藻和苦草3种沉水植物在含镉水体中的生长情况及其对不同镉污染水体的去除效果具有重要的意义,以期沉水植物去除水体重金属污染的深入研究与实际应用提供科学技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用金鱼藻(*Ceratophyllum demersum* L.)、伊乐藻(*Elodea canadensis*)、苦草(*Vallisneria spiralis*)于2011年6月采自上海海洋大学实验基地,挑选生长良好、个体均匀、无污染的幼苗;主要药品有:Hoagland's 营养液、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 HNO_3 、 HCl 、 NaOH 、蒸馏水等;主要仪器有:原子吸收分光光度计(TAS-990)、电热恒温干燥箱、水浴振荡器、电子天平、粉碎机、pH计、温度计、水族箱(60 L)、移液管等。

1.2 实验方法

1.2.1 沉水植物的培养

在各水族箱底平铺15 cm厚的石英砂,倒入配好Hoagland营养液的实验水体50 L,将挑选好的幼苗用蒸馏水冲洗数次(直至蒸馏水中检测不出镉),插入缸中驯化培养,将水族缸置于自然光照、水温(25 ± 1) °C、pH为 8.0 ± 0.2 条件下,每天早晚各搅拌一次溶液,换水周期为3 d,培养时间分为两批次,第一批培养10 d,第二批培养40 d,同时进行空白平行实验。选择生活力强、形态一致的植株进行分组实验。

1.2.2 实验处理

用 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)配制金属镉储备

液,在完全Hoagland营养液基础上设0(对照)、5.0、10.0、15.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ (按纯镉计)5个浓度梯度的镉浓度处理,用优级纯 $1 \sim 1.5 \mu\text{mol/L}$ 的MES和Tris溶液在pH计指示下分别将各组镉溶液pH调至5.5、6.5、7.5、8.5和9.5,每个处理重复3次,用原子吸收分光光度计(TAS-990)分析镉浓度,测得数据取平均值。

1.2.3 沉水植物活体去除镉实验

每个水族箱中掺入50 L配有Hoagland营养液的实验水体,插入驯化培养10 d的植株(浸入水体)各20 g,用优级纯 $1 \sim 1.5 \mu\text{mol/L}$ 的MES和Tris溶液在pH计指示下分别将水体的pH调为5.5、6.5、7.5、8.5和9.5。每天早晚各搅拌一次水体,培养水温、光照等条件与驯化培养时相同,在第15天、20天、25天、35天、45天时记录各植株的生长情况,培养的第35天取水样20 mL(水面下15 cm处),密封保存待测,并取出各水族箱中的植株,自来水冲洗干净后,用吸水纸吸干表面水分,称重记录。

1.2.4 沉水植物粉去除镉实验

选取适量驯化培养40 d的植株,用自来水和蒸馏水反复冲洗后,120 °C杀青0.5 h,80 °C烘干至恒重,粉碎后(粒径 $\approx 50 \mu\text{m}$)备用,称量已粉碎的样品各0.3 g,分别放入不同的镉溶液中,在23 °C的条件下,以150 r/min的转速在水浴振荡器上震荡吸附5 h后静置,用移液管吸取上层清液,密封保存待测。

1.2.5 计算方法

吸附量的计算公式如下:

$$q_1 = (C_{i1} - C_{f1})V_1/W_1 \quad (1)$$

$$q_2 = (C_{i2} - C_{f2})V_2/W_2 \quad (2)$$

式中: q_1 为沉水植物对镉的吸附量($\mu\text{g/g}$); q_2 为沉水植物粉对镉的吸附量($\mu\text{g/g}$); C_{i1} 为镉的初始浓度($\mu\text{g/L}$); C_{i2} 为镉的初始浓度($\mu\text{g/L}$); C_{f1} 为吸附平衡时镉的浓度($\mu\text{g/L}$); C_{f2} 为吸附平衡时镉的浓度($\mu\text{g/L}$); V_1 为溶液体积(L); V_2 为溶液体积(L); W_1 为沉水植物质量(g); W_2 为沉水植物粉干重(g)。

沉水植物对镉的去除率为:经沉水植物处理始末的含镉水体的镉浓度差与初始镉浓度的比值。

数据处理:测定结果用SPSS 13.0软件进行方差分析,用LSD法进行均数的多重比较以及进

行相关分析,显著性水平设为 0.05。

2 结果与分析

2.1 3 种沉水植物对镉污染水体的耐受性比较

3 种沉水植物在驯化培养时生长状况良好,但经过不同 pH 与不同浓度的镉溶液处理后,由表 1 可知,各实验植株的叶绿素含量在一定时间内产生了不同程度的变化,表现出多种中毒症状:有些叶片颜色由青变黄,有些甚至枯萎坏死,过度时间在 25 d,此阶段是沉水植物的快速生长期,可见镉对处于快速生长期的 3 种沉水植物影响明显。苦草最先表现出中毒症状,然后是金鱼藻,最后出现中毒症状的是伊乐藻,说明伊乐藻对镉有较强的耐受能力。在 pH 介于 5.5~8.5 时,金鱼藻与伊乐藻表现出中毒症状的时间随

pH 的升高而推迟,而在 pH 超过 8.5 时表现出提早的趋势;在 pH 介于 5.5~7.5 之间时,苦草表现出中毒症状的时间随水体 pH 的增加而推迟,在 pH 超过 7.5 时有提早的趋势,同时用紫外分光光度计测定各条件下 3 种沉水植物的叶绿素含量可知,随镉浓度的升高,3 种沉水植物叶绿素含量很快下降,后又趋于平缓,苦草叶绿素含量减低最多,其次是金鱼藻,降低最少的是伊乐藻。镉浓度为 20 $\mu\text{g/L}$,pH 为 5.5 或 9.5 时,叶绿素总量与对照组差异极显著($P < 0.101$)。说明酸性和碱性过强的环境不利于它们的生长。3 种沉水植物的生长状况随水体镉浓度的增大而变差,说明镉会抑制它们的生长,甚至对它们的生长有害,且镉含量越高对它们的毒害性越大,当浓度达到植株的耐受极限时会导致植株死亡。

表 1 3 种沉水植物在不同镉溶液中的生长情况

Tab. 1 The growth of the three submerged macrophytes in different cadmium contaminated water

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	35 d 褪绿	基本正常	生长正常	生长正常	基本正常
	5	25 d 褪绿	基本正常	基本正常	生长正常	45 d 褪绿
	10	35 d 发暗	35 d 褪绿	35 d 褪绿	基本正常	35 d 褪绿
	15	35 d 枯萎	25 d 褪绿	35 d 褪绿	35 d 褪绿	45 d 发暗
	20	25 d 枯萎	35 d 枯萎	35 d 发暗	35 d 发暗	35 d 发暗
伊乐藻	0	45 d 褪绿	基本正常	生长正常	生长正常	生长正常
	5	35 d 褪绿	基本正常	生长正常	生长正常	基本正常
	10	45 d 发暗	35 d 褪绿	35 d 褪绿	基本正常	45 d 褪绿
	15	45 d 枯萎	35 d 发暗	45 d 发暗	45 d 褪绿	35 d 褪绿
	20	35 d 枯萎	45 d 枯萎	45 d 枯萎	45 d 发暗	45 d 发暗
苦草	0	35 d 褪绿	基本正常	生长正常	基本正常	35 d 褪绿
	5	35 d 发暗	35 d 褪绿	基本正常	35 d 褪绿	35 d 发暗
	10	25 d 发暗	25 d 褪绿	35 d 褪绿	25 d 褪绿	25 d 发暗
	15	25 d 枯萎	25 d 发暗	25 d 褪绿	25 d 发暗	25 d 枯萎
	20	10 d 褪绿	15 d 枯萎	20 d 枯萎	15 d 枯萎	10 d 褪绿

2.2 3 种沉水植物在不同镉污染水体中的生物量增长情况

3 种沉水植物经过不同镉水体中处理 25 d 后的生物量增长率(表 2),在 pH 介于 5.5~8.5 之间时,金鱼藻与伊乐藻的生物量增长率随 pH 的增大而增大,但 pH 超过 8.5 有降低的趋势,当水体 pH 为 8.5 时达到最高;在 pH 介于 5.5~7.5 之间时,苦草的生物量增长率随 pH 的增大而增大,但 pH 超过 7.5 时有降低的趋势,当水体 pH 为 7.5 时达到最高。各植株生物量增长率随着

镉处理浓度的增加而显著降低,伊乐藻的生物量增长率受镉浓度与水体 pH 的影响小于金鱼藻和苦草。

2.3 3 种活体沉水植物吸附镉的效果比较

测定各密封保存的水样中镉的浓度,结果如表 3 所示,当水体 pH 介于 5.5~9.5 之间时,通过沉水植物活体对镉的吸附量的计算公式算出 3 种沉水植物对不同浓度的镉溶液的吸附量,如表 4 所示。

表2 3种沉水植物在不同镉污染水体中的生物量增长率

Tab. 2 The Biomass growth rate of the three submerged macrophytes in different cadmium contaminated water %

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	0	0	0	0	0
	5	70.5(3.52)	79.1(1.63)	83.5(2.68)	88.0(1.53)	85.2(7.42)
	10	54.3(5.63)	58.1(3.63)	62.4(5.53)	69.3(4.46)	64.0(2.38)
	15	32.5(8.42)	37.3(5.15)	43.1(4.36)	52.1(5.23)	48.7(4.48)
	20	30.4(4.28)	35.4(4.95)	37.2(4.63)	41.3(4.22)	36.1(1.34)
伊乐藻	0	0	0	0	0	0
	5	62.4(3.65)	68.3(2.54)	73.4(1.32)	78.4(2.75)	75.2(5.26)
	10	58.7(4.28)	65.5(3.55)	72.7(3.41)	75.1(5.32)	73.3(6.37)
	15	55.3(3.57)	60.5(4.47)	66.3(5.35)	69.7(7.52)	66.3(3.60)
	20	46.7(7.48)	49.8(3.31)	52.4(7.36)	59.5(8.12)	52.3(5.72)
苦草	0	0	0	0	0	0
	5	74.2(4.36)	82.4(4.21)	86.4(2.39)	80.5(7.41)	75.4(2.21)
	10	52.1(2.31)	56.4(5.53)	70.2(3.73)	66.6(6.32)	58.5(8.43)
	15	38.9(3.25)	42.6(2.43)	47.6(5.23)	45.2(3.52)	40.3(2.64)
	20	18.3(1.52)	23.6(4.63)	30.4(7.52)	27.8(6.36)	25.7(6.35)

注:表中数据表示为平均值(标准差)。

表3 在不同 pH 条件下 3 种沉水植物活体对不同浓度的镉溶液去除后镉浓度

Tab.3 After the three living submerged macrophytes Treatment ,
the cadmium concentration in different pH cadmium contaminated water

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	0.01	0	0	0.01	0.02
	5	1.49	1.40	1.05	0.84	1.09
	10	2.71	2.30	1.71	1.50	1.81
	15	3.29	2.70	1.95	1.51	2.57
	20	4.58	3.81	3.10	3.03	3.59
伊乐藻	0	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
	5	1.24	1.06	0.90	0.9	0.94
	10	2.19	1.8	1.50	1.41	1.78
	15	2.72	1.81	1.52	1.20	1.63
	20	3.80	3.00	2.60	2.18	2.80
苦草	0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
	5	2.54	2.10	1.85	1.99	2.35
	10	4.88	3.99	0.09	3.70	4.41
	15	7.78	6.43	5.09	5.98	6.75
	20	10.38	9.40	7.81	8.59	9.22

从实验可知,当 pH 介于 5.5~9.5 之间时,3 种沉水植物对水体中的镉去除效果显著,但不同种类的沉水植物活体去除水体镉的能力不同,并且对于不同浓度的镉水体表现出的去除能力也不同,实验水体经 3 种沉水植物处理 25 d 后, Cd^{2+} 的浓度明显地下降。经计算,金鱼藻对溶液中镉的去除率为 70%~90%,伊乐藻对溶液中镉的去除率为 75%~92%,苦草对溶液中镉的去除

率为 48%~66%,伊乐藻和金鱼藻去除水体镉的能力明显强于苦草,其中伊乐藻去除水体镉的能力略强于金鱼藻,以上结果表明,在低浓度镉污染时,伊乐藻对镉的去除能力最强,金鱼藻次之,苦草最弱。

分析可得,3 种沉水植物对水体镉的去除效果随着溶液的 pH 和镉浓度的改变而改变,在其他条件相同的情况下,当溶液 pH 为 8.5 或溶液

中的镉浓度为 15 $\mu\text{g/L}$ 时,金鱼藻和伊乐藻对溶液中镉的去除效果较好,并且当溶液 pH 为 8.5, 镉浓度为 15 $\mu\text{g/L}$ 时,金鱼藻和伊乐藻对溶液中的镉的去除率都达到了最大,分别为 90% (吸附量 0.45 $\mu\text{g/g}$) 和 92% (吸附量 0.46 $\mu\text{g/g}$); 当溶

液 pH 为 7.5 或溶液中的镉浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 时, 苦草对溶液中镉的去除效果较好,并且当溶液 pH 为 7.5, 镉浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 时,苦草对溶液中的镉的去除率最大,为 66% (吸附量 0.33 $\mu\text{g/g}$)。

表 4 在不同 pH 条件下 3 种沉水植物活体对不同浓度的镉溶液的吸附量
Tab.4 The adsorption capacity of the three living submerged macrophytes on cadmium in different pH cadmium contaminated water

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	0	0	0	0	0
	5	0.12	0.12	0.13	0.14	0.13
	10	0.24	0.26	0.28	0.28	0.27
	15	0.39	0.41	0.44	0.45	0.41
	20	0.51	0.54	0.56	0.57	0.54
伊乐藻	0	0	0	0	0	0
	5	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14
	10	0.26	0.27	0.28	0.29	0.27
	15	0.41	0.44	0.45	0.46	0.45
	20	0.54	0.57	0.58	0.59	0.57
苦草	0	0	0	0	0	0
	5	0.08	0.10	0.11	0.10	0.09
	10	0.17	0.20	0.33	0.21	0.19
	15	0.24	0.29	0.33	0.30	0.28
	20	0.32	0.35	0.41	0.38	0.36

2.4 沉水植物粉对水体镉的去除效果

经过 3 种沉水植物粉处理后的水体镉浓度见表 5, 当水体 pH 介于 5.5 ~ 9.5 时, 通过沉水植

物粉对镉的吸附量的计算公式可得出, 3 种沉水植物粉对不同浓度的镉水体的吸附量见表 6。

表 5 在不同 pH 条件下 3 种沉水植物粉对不同浓度的镉溶液去除后镉浓度
Tab.5 After the powder of the three submerged macrophytes treatment, the cadmium concentration in different pH cadmium contaminated water

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	0	0	0	0	0
	5	1.30	0.75	0.45	0.45	0.55
	10	2.50	1.20	0.90	0.90	1.10
	15	3.00	1.05	0.90	1.05	1.20
	20	4.00	1.80	1.40	1.40	1.80
伊乐藻	0	0	0	0	0	0
	5	1.35	0.50	0.40	0.35	0.45
	10	2.30	0.90	0.70	0.50	0.70
	15	2.70	0.90	0.75	0.75	0.90
	20	4.00	1.80	1.20	1.20	1.20
苦草	0	0	0	0	0	0
	5	0.95	0.70	0.65	0.75	0.95
	10	1.30	1.30	1.20	1.20	1.40
	15	2.10	1.95	1.80	1.95	2.40
	20	3.20	3.40	3.00	3.40	3.60

表6 在不同 pH 条件下 3 种沉水植物粉对不同浓度的镉溶液的吸附量
 Tab.6 The adsorption capacity of powder of the three living submerged macrophytes on cadmium in different pH cadmium contaminated water

种类	Cd 浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	pH				
		5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
金鱼藻	0	0	0	0	0	0
	5	0.25	0.28	0.30	0.30	0.30
	10	0.50	0.59	0.61	0.61	0.59
	15	0.80	0.93	0.93	0.94	0.92
	20	1.07	1.21	1.24	1.24	1.21
伊乐藻	0	0	0	0	0	0
	5	0.24	0.3	0.31	0.31	0.30
	10	0.51	0.61	0.62	0.63	0.62
	15	0.82	0.94	0.95	0.95	0.94
	20	1.07	1.21	1.25	1.25	1.25
苦草	0	0	0	0	0	0
	5	0.27	0.29	0.29	0.28	0.27
	10	0.58	0.58	0.59	0.59	0.57
	15	0.86	0.87	0.88	0.87	0.84
	20	1.12	1.11	1.13	1.11	1.10

将表4、表5与表2、表3比较可得,当pH介于5.5~9.5之间时,3种沉水植物粉去除水体中镉的效果明显好于沉水植物活体。3种沉水植物粉对水体镉的去除能力也随水体pH和镉浓度的变化而发生变化,但变化范围波动不大,且各种间的去除效果差异比沉水植物活体更小。经计算,金鱼藻粉对溶液中镉的去除率为74%~94%,伊乐藻粉对溶液中镉的去除率为73%~95%,苦草粉对溶液中镉的去除率为81%~88%,结果表明,在低浓度镉污染时,伊乐藻粉与金鱼藻粉对镉的最高去除率略大于苦草对镉的最高去除率,但伊乐藻粉与金鱼藻粉对镉的去除率随溶液镉浓度、pH等条件的变化波动较大,苦草对镉的去除率随溶液镉浓度、pH等条件的变化波动较小,比较稳定。

分析可得,与沉水植物活体处理镉水体的情况类似,3种沉水植物粉对水体镉的去除效果也会随水体的pH和镉浓度的变化而变化,但变化更小。在其他条件相同的情况下,当水体pH为8.5或水体镉浓度为15 $\mu\text{g/L}$ 时,金鱼藻和伊乐藻对溶液中镉的去除效果较好,并且当溶液pH为8.5,镉浓度为15 $\mu\text{g/L}$ 时,金鱼藻和伊乐藻对溶液中的镉的去除率都达到了最大,分别为94%(吸附量0.94 $\mu\text{g/g}$)和95%(吸附量0.95 $\mu\text{g/g}$);当溶液pH为7.5或溶液中的镉浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 时,苦草对溶液中镉的去除效果较好,并且

当溶液pH为7.5,镉浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 时,苦草对溶液中的镉的去除率达到了最大值,为88%(吸附量0.59 $\mu\text{g/g}$)。

3 讨论

利用沉水植物处理水体重金属镉有少量报道。如在200 $\mu\text{mol/L}$ 镉处理下,龙须眼子菜对镉的最大吸附量为226.3 mg/kg ^[12]。在1 $\mu\text{mol/L}$ 的镉溶液中,浮叶眼子菜活体吸附镉的最大量为151 mg/kg ^[13]。某些植物如板栗内皮^[14]、樟子松锯屑^[15]、稻壳^[16]、澳洲马尾藻^[17]、杏仁壳^[18]等对污染水体中镉有一定去除效果。但是目前有关金鱼藻、伊乐藻、苦草3种沉水植物去除含镉废水效果的比较研究尚未见报道。本实验选用金鱼藻、伊乐藻和苦草3种沉水植物研究去除水体中镉,并比较3种沉水植物去除水体镉的效果,实验表明,这3种沉水植物对水体中的镉都有较强的耐受与吸附能力,但具有种间差异,且在不同处理条件下的生长情况与吸附镉的效果不同。

3.1 pH对3种沉水植物生长及去除镉能力的影响

在低浓度镉溶液中,3种沉水植物活体在不同pH的溶液中表现出不同的生长情况、并且去除与耐受镉的能力也不同,可见,pH是影响3种沉水植物去除镉的一个关键因素^[19]。与用这3种沉水植物改善水质的效果类似^[20],伊乐藻对镉

的耐受力和去除能力最强,金鱼藻次之,苦草最弱。金鱼藻和伊乐藻生长最适水体 pH 为 8.5,在 pH 为 5.5 到 8.5 范围内,这两种沉水植物对镉的去除率随 pH 的升高而增加,苦草生长最适水体 pH 为 7.5,在 pH 为 5.5 到 7.5 范围内,苦草对镉的去除率随着水体 pH 的升高而增加,3 种沉水植物去除镉的效果受 pH 的影响趋势与橡胶树皮^[21]、芡苔草干样^[22]、混合苔藓^[23]等去除水体镉时受到 pH 的影响趋势相似,在一定的 pH 范围内,随着 pH 的升高,这 3 种材料对镉的去除率逐渐增加。产生这样的趋势主要有两个原因,一是在 pH 较低的情况下,电荷为正,溶液中有大量 H^+ 将植物细胞表面活性基团质子化,这种现象在 pH 低于等电点时尤其突出,pH 因此影响细胞表面吸附金属位点带电性^[24],质子化基团与镉之间存在静电斥力(均带正电荷),使金属位点难以吸附镉^[25],同时,吸附剂表面细胞的细胞壁上的反应基团与水化氢离子(H_3O^+)紧紧贴在一起^[26],且 H^+ 与镉竞争吸附位点,使得镉更不易被吸附;然而当 pH 升高到某一临界 pH 时电荷为零,超过临界 pH 电荷为负,且负电荷随着 pH 的升高而增加,此时,细胞表面大量活性基团表面极性较低而带负电荷,带正电的镉易于被带负电荷的吸附位点吸附,同时可忽略 H^+ 竞争镉吸附位点的影响,且金属离子间的库仑排斥力较低,使得镉易于去除,此现象在 pH 高于等电点时尤其突出^[27-28]。二是金属水化学特点分析,高 pH 条件下,金属离子易形成羟基络合物或发生水解反应,使离子平均电荷降低,这样大大降低了二级溶剂化能,在库仑力和短程引力的作用下,金属离子易于被吸附剂吸附,当 pH 高于金属离子微沉淀的上限时易于形成氢氧化物沉淀,而无法被吸附剂吸附,镉的去除率因此下降;而在低 pH 溶液中, H^+ 与镉竞争吸附位点,使吸附位点对金属离子的吸附难度加大,相当一部分金属离子不被吸附剂吸附,而只能以游离态存在于溶液中^[29]。三是与材料有关,一般说来,吸附量随 pH 升高呈增加趋势,但升高到一定程度时会开始下降。此外,在利用沉水植物去除水体重金属过程中,不同的沉水植物所吸附的重金属分布于不同的区域中,不同的部位对重金属的反应各异,所以 3 种沉水植物对镉表现出的耐受力不同,如:重金属分布于细胞壁和液泡中的沉水植物,受到重

金属的危害较小,降低了毒性,一般对重金属的耐受力较强^[30]。

3.2 镉浓度对 3 种沉水植物去除镉能力的影响

在溶液中镉浓度 0 ~ 15 $\mu\text{g/L}$ 范围内,金鱼藻与伊乐藻对镉的去除率随着镉浓度的升高而增加,当溶液中镉浓度超过 15 $\mu\text{g/L}$ 时,金鱼藻与伊乐藻对镉的去除率随着镉浓度的升高而降低;在溶液中镉浓度 0 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内,苦草对镉的去除率随着镉浓度的升高而增加,当溶液中镉浓度超过 10 $\mu\text{g/L}$ 时,苦草对镉的去除率随着镉浓度的升高而降低。这是由于在较低浓度镉溶液中,一定量的吸附剂有充足的吸附位点活性基团可以满足对镉的吸附,因而镉的去除效率较高;在较高浓度镉溶液中,一定量的吸附剂表面没有充足的吸附位点活性基团,当吸附到一定程度就会出现吸附点饱和现象,限制了对镉的吸附,无法吸附过多的镉^[31]。镉对不同沉水植物的影响不同,且不同浓度的镉对相同种类的沉水植物的影响也不同,在一定浓度范围的镉溶液中,沉水植物可以正常生长与吸附镉,但是当溶液中镉浓度超过沉水植物的耐受范围时,沉水植物的各种功能器官会受到迫害而产生不同的反应,已有研究报道表明,镉会损害细胞的基础结构(主要是叶绿体、细胞核、线粒体等细胞器、染色体以及光合系统 II)而导致植物的正常生理活动紊乱^[32],例如破坏叶绿体膜,使叶绿体结构异常^[33],严重时还会致使细胞死亡^[34]。

3.3 3 种沉水植物活体与 3 种沉水植物粉去除镉能力的比较

通过分析 3 种沉水植物粉对水体镉污染去除效果,发现 3 种沉水植物粉对镉的去除效果显著好于沉水植物活体,且种间差异不大,苦草的去除率范围小于伊乐藻与金鱼藻,但是更稳定,维持在 85% 左右。这主要是沉水植物活体与沉水植物粉对镉的去除机理不同,且沉水植物粉的粒度较小,粒度越小,比表面积越大,颗粒表面暴露的官能团越多,增加了与镉的接触机会,吸附量越大。

3.4 3 种沉水植物去除水体镉的实际应用

利用金鱼藻、伊乐藻与苦草 3 种沉水植物去除水体重金属镉污染,操作简便、安全高效,具有巨大的应用潜力,可将 3 种沉水植物作为先锋物种引入人工湿地、缓冲带、稳定塘等工程综合治

理水体重金属污染^[35];或在污染水域中采用围隔实验,控制其治理的水域范围与时间,从而定时定量治理镉污染水体;也可根据3种沉水植物去除水体重金属的特点,充分利用水域生态系统的多样性,在一定水域的不同空间建立以3种沉水植物为优势物种的立体水生植物群落,交叉去除实际水体中的重金属,在治理含镉废水的同时维持水生生态系统的平衡;也可以运用改良剂,驯化培养具有去除重金属潜力野生沉水植物,提高其去除重金属的能力。基于3种沉水植物粉对水体镉的去除效果好于沉水植物活体,还可向镉污染水体中投放已死亡的3种沉水植物发挥去除作用,并定期打捞,以达到治理水体镉的目的。为使沉水植物去除水体重金属技术直接运用于更实际的工作中,将深入开展简捷实用的吸附解吸操作,提高分离回收重金属技术、吸附剂的再生利用技术水平。

4 结论

水体镉浓度与pH对金鱼藻、伊乐藻和苦草3种沉水植物的生长状况有较大影响,3种沉水植物活体能耐受一定浓度范围的镉,对水体镉耐受能力依次为伊乐藻最强,金鱼藻次之,苦草最弱。

3种沉水植物对水体镉的去除效果,随溶液pH和镉浓度变化而变化,沉水植物活体受到的影响大于沉水植物粉,沉水植物粉的去除效果明显好于沉水植物活体。

在镉浓度0~20 μg/L范围,3种沉水植物对水体镉的吸附量随镉浓度的增加而逐渐增加,沉水植物粉对镉的吸附量明显大于沉水植物活体对镉的吸附量,比较3种沉水植物对镉的吸附量大小,伊乐藻>金鱼藻>苦草。比较3种沉水植物活体对水体镉的去除能力,伊乐藻最强(去除率达92%),金鱼藻次之(去除率达90%),苦草最弱(为66%)。在3种沉水植物粉中,伊乐藻粉对水体镉最大去除率最大(达95%),金鱼藻粉次之(达93%),苦草粉最小(为88%),但苦草粉对镉的去除率最稳定(81%~88%)。

金鱼藻、伊乐藻和苦草3种沉水植物广泛分布于池塘、湖泊和沟渠中^[36],四季常青,对温度、酸碱度、盐度适应范围较大,对镉都具有很强的吸附能力,可用作生物吸附剂或生物检测器用于含镉废水的处理,并具有重要的学术价值与应用

前景。

参考文献:

- [1] 岳秀英,易军. 镉中毒及防治[J]. 四川畜牧兽医,2000,27(7):28-29.
- [2] WU S C,CHEUNG K C,LUO Y M, et al. Effects of inoculation of plant growth-promoting rhizobacteria on metal uptake by *Brassica juncea*[J]. *Environment Pollution*,2006,140:124-135.
- [3] SUN Y B,ZHOU Q X,WANG L, et al. Cadmium tolerance and accumulation characteristics of *Bidens pilosa* L. as a potential Cd-hyperaccumulator [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,161(2/3):808-814.
- [4] 华建峰,胡李娟,张垂胜,等. 3种水生植物对锰污染水体修复作用的研究[J]. *生态环境学报*,2010,19(9):2160-2165.
- [5] DEMIR A,ARISOY M. Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: cost and benefit analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2007,147(1/2):275-280.
- [6] SUD D,MAHAJAN G,KAUR M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from Aqueous solutions A review [J]. *Bioresource Technology*,2008,99(13):6017-6027.
- [7] 韦朝阳,陈同斌. 重金属超积累富集植物及植物去除技术研究进展[J]. *生态学报*,2001,21(7):1196-1203.
- [8] KIVAISSI A K. The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review [J]. *Ecological Engineering*,2001,16:545-560.
- [9] 王丽卿,李燕,张瑞雷. 6种沉水植物系统对淀山湖水水质净化效果的研究[J]. *农业环境科学学报*,2008,27(3):1134-1139.
- [10] MARTINS R J E, PARDO R, BOAVENTURA R A R. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness[J]. *Water Research*,2004,38:693-699.
- [11] WANG X S, QIN Y. Equilibrium sorption isotherm of Cu²⁺ on rice bran [J]. *Process Biochemistry*,2005,40(2):677-680.
- [12] RAI U N, TRIPATHI R D, VAJPAYEE P, et al. Cadmium accumulation and its phytotoxicity in *Potamogeton pectinatus* L. (Potamogetonaceae) [J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*,2003,70:566-575.
- [13] FRITIOFF, KAUTSKY L, GREGER M. Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants[J]. *Environment Pollution*,2005,133:265-274.
- [14] 丁洋,靖德兵,周连碧,等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. *环境科学学报*,2011,31(9):1933-1941.
- [15] TATY-COSTODES V C, FAUDUET H, PORTE C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*[J].

- Journal of Hazardous Materials, 2003, 105 (1/3) : 121 - 142.
- [16] KUMAR U, BANDYOPADHYAY M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(1) : 104 - 109.
- [17] 王一兵, 雷富, 柯珂, 等. 原子吸收光谱法分析条件因素对涠洲马尾藻席吸附镉的影响[J]. *光谱室*, 2010, 27(6) : 2262 - 2265.
- [18] MEHRASBI M R, FARAHMANDKIA Z, TACHIBEIGLOO B, et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2009, 199(1/4) : 343 - 351.
- [19] HO Y S. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(11) : 1292 - 1296.
- [20] 沈耀良, 王美敬, 李勇, 等. 沉水植物修复受污水体净化效能的研究[J]. *苏州科技学院学报: 工程技术版*, 2005, 18(4) : 1 - 4.
- [21] KUMAR P P, DARA S S. Modified barks for scavenging toxic heavy metal ions [J]. *Journal of Environmental Health*, 1980, 22(3) : 196 - 202.
- [22] MARTINS R J E, PARDO R, BOAVENTURA R A R. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica* : effect of temperature, pH and water hardness [J]. *Water Research*, 2004, 38 : 693 - 699.
- [23] SINGH D K, TIWARI D P, SALSENA D N. Removal of lead from aqueous solutions by chemically treated used tea leaves [J]. *Indian Journal of Environment*, 1993, 35(3) : 169 - 177.
- [24] 刘益贵, 周理程, 彭克俭, 等. 改性龙须眼子菜吸附水溶液中 Cu^{2+} 的性能 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(8) : 1649 - 1656.
- [25] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GORECKA H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp. : kinetics, equilibrium and the mechanism of the process [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1) : 75 - 84.
- [26] DANG V B H, DOAN H D, DANG-V T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1) : 211 - 219.
- [27] VILLAESCUSA I, MARTINEZ M, MIRALLES N. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2000, 75 : 812 - 816.
- [28] TATY-COSTODES V C, FAUDUET H, PORTE C, et al. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105 (1/3) : 121 - 142.
- [29] SCHNEIDER I A H, RUBIO J, SMITH R W. Biosorption of heavy metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 62 : 111 - 120.
- [30] CHANEY R L, MALIK M, LI Y, et al. Phyto remediation of soil metals [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8 : 279 - 284.
- [31] PATRÓN-PRADO M, ACOSTA-VARGAS B, SERVIERE-ZATAGOZA E, et al. Copper and cadmium biosorption by dried seaweed *Sargassum sinicola* in saline wastewater [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2009, 210(1/4) : 197 - 202.
- [32] 孙光闻, 朱祝军, 方学智, 等. 镉对小白菜光合作用及叶绿素荧光参数的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(5) : 700 - 703.
- [33] GHOSHROY S, NADAKAVUKAREN M J. Influence of cadmium on the ultra-structure of developing chloroplasts in soybean and corn [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1990, 30 : 187 - 192.
- [34] 施国新, 杜开和, 解凯彬, 等. 汞、镉污染对黑藻叶细胞伤害的超微结构研究 [J]. *植物学报*, 2000, 42(4) : 373 - 378.
- [35] 申华, 黄鹤忠, 张皓, 等. 3种观赏水草对水体镉污染修复效果的比较研究 [J]. *水生态学杂志*, 2008, 1(1) : 52 - 55.
- [36] 刁正俗. *中国水生杂草* [M]. 重庆: 重庆出版社, 1990.

Research on phytoremediation of cadmium contaminated water by three submerged macrophytes

ZHANG Yin-jiang^{1,2}, YI Mian¹, WANG Cong¹, DONG Yue¹, LIU Xiao-pei¹, WEN Xiao-Feng¹, LI Yan¹

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Research and Engineering Center on Aquatic Environment Ecosystem, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The study is about the growth and cadmium's restoration effect of three submerged macrophytes (*Ceratophyllum demersum* L., *Elodea nuttallii* and *Vallisneria natans*) in different pH and cadmium. The result shows that, three submerged macrophytes can all tolerate the pollution of cadmium in a certain concentration range, and eliminate cadmium of the water to different degree. *Ceratophyllum demersum* L. and *Elodea nuttallii* have strongest elimination ability of cadmium under pH 8.5 or 15 $\mu\text{g/L}$ cadmium. *Vallisneria natans* has strongest elimination ability of cadmium under pH 7.5 or 10 $\mu\text{g/L}$ cadmium. Among these living submerged macrophytes, *Elodea nuttallii* has the strongest tolerate and elimination ability of cadmium (up to 92%), then *Ceratophyllum demersum* L. (up to 90%), and *Vallisneria natans* (up to 66%). The elimination ability of the 3 submerged macrophytes' powder is more obvious than its living form, *Elodea Canadensis*'s powder has the strongest elimination ability of cadmium (up to 95%), then *Ceratophyllum demersum* L.'s powder (up to 93%), and *Vallisneria natans*'s powder (up to 88%). But the elimination ability of cadmium by *Vallisneria natans*'s powder is less vulnerable to the pH and the cadmium concentration (range between 81% and 88%). The three submerged macrophytes adaptation scope very broad, efficient and pollution-free, they could be successfully used for heavy metal removal from waste-water containing cadmium.

Key words: submerged macrophytes; cadmium (Cd); adsorption; *Ceratophyllum demersum* L.; *Elodea nuttallii*; *Vallisneria natans*