

# 玉米对受污染河道复合沉积物的修复

李红霞<sup>1</sup>, 赵新华<sup>1</sup>, 马伟芳<sup>2</sup>, 王晓丹<sup>1</sup>

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:**为减轻城市河道沉积物的受污染程度, 利用温室盆栽玉米对其中的污染物进行了修复研究试验. 结果表明, 玉米体内累积最多的重金属是 Zn, 占沉积物中 Zn 总量的 56.69%, 其中地上部分为  $1985.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占沉积物中 Zn 总量的 30.16%, 其余重金属(Pb、Cu、Ni、Cd)均为地上部分小于地下部分; Cd 在玉米地上部分的累积量为  $2.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 为沉积物中 Cd 总量的 40.10%; 地上部累积的 Zn、Pb、Cu 和 Ni 等重金属数量与其离子交换态量显著相关, 与重金属总量相关性不明显. 种植玉米后沉积物中大分子有机物逐渐向小分子过渡, 有效降低了有机物的污染. 玉米的根际作用增加了沉积物中的微生物和酶活性. 种植玉米较好地修复了受污染河道复合沉积物.

**关键词:**植物修复; 玉米; 排污河道沉积物; 重金属-有机污染物

中图分类号: X522; X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0709-05

## Phytoremediation of Complex Contaminants in Sewage River Sediment by Maize

LI Hong-xia<sup>1</sup>, ZHAO Xin-hua<sup>1</sup>, MA Wei-fang<sup>2</sup>, WANG Xiao-dan<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Pot experiment was conducted to study phytoremediation of maize to heavy metal-organic contaminated sewage river sediment. Results show maize has different accumulation capacity to different heavy metal. The highest concentration ratio for Zn reaches 56.69% of total amount in sewage river sediment. Accumulated amount in shoot is  $1985.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , accounting for 30.16% of total Zn in sediment. Root accumulating of Pb, Cu, Ni and Cd is larger than shoot. Cd accumulating in root is  $2.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , accounting for 40.10% of total Cd in sediment. Amount of Zn, Pb, Cu and Ni accumulated in shoot has significant relation with ion exchangeable heavy metal amount, while has no relation with total heavy metal in plant. Some organic contaminants with high molecular weight become small and decompose into simple organic compound which can be easily absorbed by maize. The number of microorganisms and urease activity increase due to effect of maize rhizosphere. All these prove that maize has improved remediation efficiency of complex contaminants in sewage river sediment.

**Key words:** phytoremediation; maize; sewage river sediment; heavy metal-organic contamination

城市排污河道因长期承担较高纳污负荷, 底部淤积了大量含有重金属和有机物等污染物的沉积物, 从中释放的污染物加剧了河流水质恶化. 如何合理修复受污染河道沉积物是一项非常严峻的任务. 国内外主要采用物理、化学和生物技术等修复方法<sup>[1~4]</sup>, 前 2 种方法各有优点, 但也存在不同程度缺点, 比如投资费用高、操作运行难、易产生二次污染等. 生物技术中的植物修复方法, 主要是利用植物及其共存的微生物生态系统对河道沉积物中的污染物进行修复, 处理费用低, 对环境影响小, 修复效率高, 受到了广泛关注<sup>[5,6]</sup>.

沉积物、根际微生物和植物构成一个特殊的生态环境, 其中的重金属种类、不同形态重金属数量、有机污染物种类和数量、微生物和根际作用等各种因素都可能影响植物修复的效果<sup>[7,8]</sup>. 用于修复的植物应满足能够积累一种或多种重金属, 并可以有效降解沉积物中有机污染物的条件. 考虑到气候、地域、植物生长特性等影响因素, 经过大量植物的筛

选, 本研究以盆栽玉米为例, 分析探讨了玉米对受污染河道复合沉积物的修复, 为解决植物修复受污染河道复合沉积物问题提供了依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

沉积物取自华北某市排污河, 其部分理化性质和不同形态重金属数量分别见表 1 和表 2.

采用温室盆栽进行试验. 盆尺寸: 上缘口径 20 cm, 下缘口径 15 cm, 高 15 cm. 沉积物风干粉碎后过 2 mm 尼龙筛, 植物根际与非根际区域用 300 目尼龙网隔开, 并制成圆柱形带底根际袋, 袋内装风干沉积物 0.50 kg, 置于盆中央, 袋外装 1.00 kg, 保持根际袋内外齐平, 用去离子水调节含水率到 60%. 将适量种子播入盆中, 植物发芽 6 d 后定苗, 每盆 3 株, 保

收稿日期: 2007-08-22; 修订日期: 2007-10-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007cb407306)

作者简介: 李红霞(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境系统优化, E-mail: tjulh@yaho.com.cn

表 1 沉积物的部分理化性质

| Table 1 Some physic-chemical properties of sewage river sediment |      |                           |                                 |                             |           |                           |      |          |        |        |
|------------------------------------------------------------------|------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------|---------------------------|------|----------|--------|--------|
| 有机质<br>/g•kg <sup>-1</sup>                                       | pH   | 全氮<br>/g•kg <sup>-1</sup> | 离子交换量<br>/cmol•kg <sup>-1</sup> | 速效磷<br>/mg•kg <sup>-1</sup> | 矿物油<br>/% | 重金属含量/mg•kg <sup>-1</sup> |      |          |        |        |
|                                                                  |      |                           |                                 |                             |           | Pb                        | Cd   | Zn       | Cu     | Ni     |
| 162.32                                                           | 7.32 | 2.50                      | 49.62                           | 67.31                       | 4.86      | 297.28                    | 5.81 | 6 584.31 | 461.14 | 189.67 |

表 2 沉积物中不同形态重金属数量/mg•kg<sup>-1</sup>

| Table 2 Different forms of heavy metal concentration in sewage river sediment/mg•kg <sup>-1</sup> |        |          |          |          |          |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 重金属不同形态                                                                                           | 离子交换态  | 碳酸盐结合态   | 铁锰结合态    | 有机结合态    | 残渣态      | 总量       |
| Pb                                                                                                | 0.00   | 15.50    | 53.83    | 35.93    | 192.03   | 297.28   |
| Cd                                                                                                | 未检出    | 未检出      | 未检出      | 未检出      | 未检出      | 5.81     |
| Zn                                                                                                | 102.50 | 1 743.75 | 2 435.00 | 1 087.50 | 1 215.56 | 6 584.31 |
| Cu                                                                                                | 4.13   | 0.20     | 0.72     | 60.08    | 396.32   | 461.14   |
| Ni                                                                                                | 8.44   | 50.84    | 62.88    | 50.88    | 16.64    | 189.67   |

持含水率为 30%~60%，实验设 6 个重复，外加 1 个对照，植物生长 65 d 后收获，用去离子水洗净，80℃ 烘干 24 h。

1.2 测定方法

(1) 植物中重金属的测定 称取植物样品 0.300 0 g 于 100 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 10 mL 逆王水冷消化 24 h 后，140℃ 热消化至溶液接近 3 mL，再加入 5 mL HClO<sub>4</sub>，冒白烟后加入 5 mL HNO<sub>3</sub> 使之彻底消化，过滤，滤液蒸馏水定容。采用日立 180-80 偏振塞曼原子吸收光谱仪测定重金属含量，用 SAS 软件进行数据统计检验分析。

(2) 沉积物中重金属总量的测定 采用 HF、HCl 和 HClO<sub>4</sub> 消解，各形态应用 Tessier 等<sup>[9]</sup> 的连续提取法。采用的仪器同(1)。

(3) 沉积物中有机物的测定 将沉积物(过 2 mm 尼龙筛)与无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以 5:1(质量比)混合，用索氏提取器连续提取至少 4 h(30 次/h)，提取液用色谱-质谱联用仪(HP-5971A)测定，升温方式为程序升温 80~200℃。

(4) 沉积物中重金属离子及结构测定 采用 X 射线衍射仪(型号 Rigaku D/max2500v/pc)。

(5) 沉积物的形态测定 采用环境扫描电子显微镜(environmental scanning electron microscope, ESEM)进行形貌观测。

2 结果与讨论

2.1 玉米对沉积物中重金属的吸收

图 1 是玉米不同部位吸收重金属的浓度。由图 1 可见，玉米不同部位对重金属都有一定积累量，不同重金属的积累程度不同。玉米植株内累积最多的是 Zn，累积数量约为沉积物中 Zn 总量的 56.69%，

地上部分累积 1 985.56 mg•kg<sup>-1</sup>，地下部分累积 1 878.46 mg•kg<sup>-1</sup>，地上部分的 Zn 累积量约为沉积物中 Zn 总量的 30.16%。究其原因主要是 Zn 在高浓度环境下易于迁移转化，叶片液泡内 Zn 的浓度明显高于质外体 Zn 的浓度，植物的蒸腾作用则加剧了 Zn 在叶片中的运输，积聚在近轴表皮细胞壁的质外体中；地上部分累积的重金属量与其离子交换态数量有一定相关性，与沉积物中重金属总量相关性不明显；Cd 在沉积物中含量最低，为 2.33 mg•kg<sup>-1</sup>，这与沉积物初始 Cd 含量有关，由于 Cd 的不同形态重金属含量少，导致其在玉米体内积累量更少；植物吸收重金属 Cu、Pb、Cd 和 Ni 的数量均为地上部分小于地下部分；Cu 虽然是植物必需的营养元素，但原沉积物中 Cu 含量较少，导致玉米植株体内 Cu 含量偏低，转移到地上部分的数量为 28.87%。

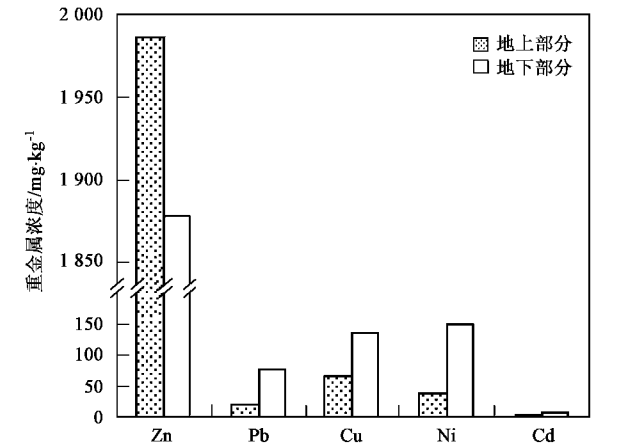


图 1 玉米不同部位在沉积物中吸收重金属的浓度  
Fig.1 Heavy metal concentration in different parts of maize

2.2 玉米对沉积物中有机物的去除

排污河道常年收纳沿线工厂、单位的生活污水

和工业废水, 特别是一些毛纺厂和化工厂的废水, 导致沉积物中除了重金属污染外, 还存在大量含有有机物的污染物. 图 2 是种植玉米前后沉积物中有机污染物的色谱-质谱图. 由图 2 可知, 种植前沉积物中主要有机物为十六酸、油酸、十八碳烯二酸、3-硝基-1,2-邻苯二甲酸、1,2,3,4,5-环戊糖醇、*N*-甲基-*N*-辛基辛烷, 1-辛氨、3-二乙氨基酚等大分子有机

物, 种植后主要为丙酸、己二酸、2-氯、环己醇、1-羟基、2-环己烯等小分子有机物, 有机物去除量约 70%. 这与植物本身特性有关, 植物利用其独特功能和根际分泌物、微生物的协同作用, 促进了根际微生物的生长<sup>[10-11]</sup>, 降解了沉积物-根系介质的有机物, 其中部分有毒有害污染物被植物吸收后可完全降解, 最终被矿化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等小分子<sup>[12]</sup>.

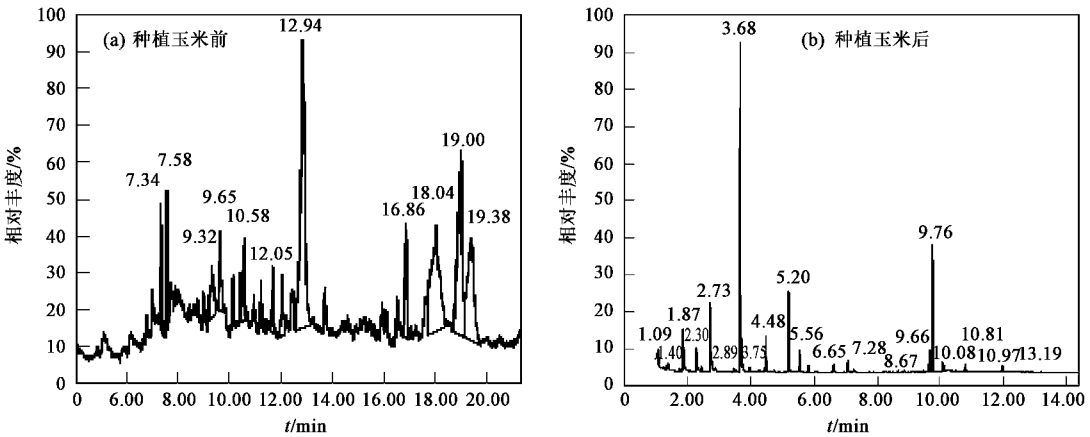


图 2 种植玉米前后沉积物中有机污染物的色谱图

Fig.2 GC-MS charts of organic in dredged sewage river sediment before and after planting

2.3 玉米对沉积物形态和结构的影响

图 3 是种植玉米前后沉积物的环境扫描电子显微镜照片. 为了便于观察和比较, 种植玉米前沉积物照片放大了 1 000 倍, 种植后放大了 250 倍. 图 4 是种植玉米前后沉积物的 X 射线衍射(XRD)图. 由图 3、图 4 知, 种植玉米后沉积物中重金属存在形态和晶

格结构发生了较大变化, 玉米根系作用后沉积物晶粒变大, 沉积物中碳酸盐态、硫酸盐态等易于被植物吸收的重金属离子种植后未被检测到, 说明离子交换态重金属具有较高的生物有效性, 易于被植物吸收, 这与 2.1 所述离子交换态重金属易被吸收结果相符.

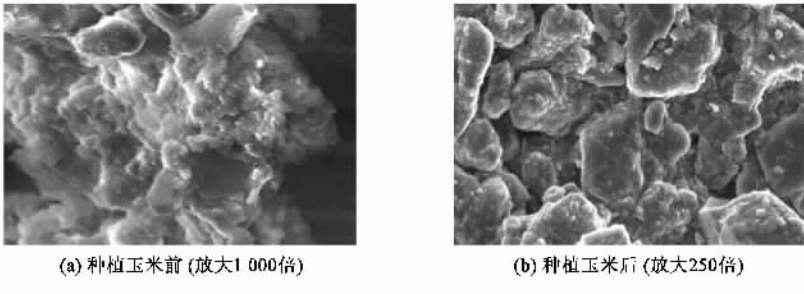


图 3 种植玉米前后沉积物的环境扫描电子显微镜(ESEM)照片

Fig.3 Environmental scanning electron microscope photos magnified 1000 and 250 times of sediment before and after planting

种植玉米后沉积物中发现了大量以 Cu、Zn 和 Pb 等不同价态阳离子为中心的多种化合物, 比如 K<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>(Fe, Ni)<sub>11</sub>S<sub>14</sub>、PbHPO<sub>4</sub> 和 Zn<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·3H<sub>2</sub>O 等, 这些物质的衍射强度较种植前明显降低, 说明在植物的根际作用下有些可能被降解, 或者是存在形态发生了变化<sup>[13, 14]</sup>, 实验表明一些不易被植物吸收的重

金属形态在玉米根际分泌物作用下被有效活化, 转变为易于被植物吸收的形态.

2.4 玉米根际作用对沉积物的影响

根际是沉积物中微生物生存的特殊环境, 图 5 是玉米根际沉积物的微生物照片. 由图 5 可知, 玉米根际发现了大量细菌、放线菌、低等原生动物等生

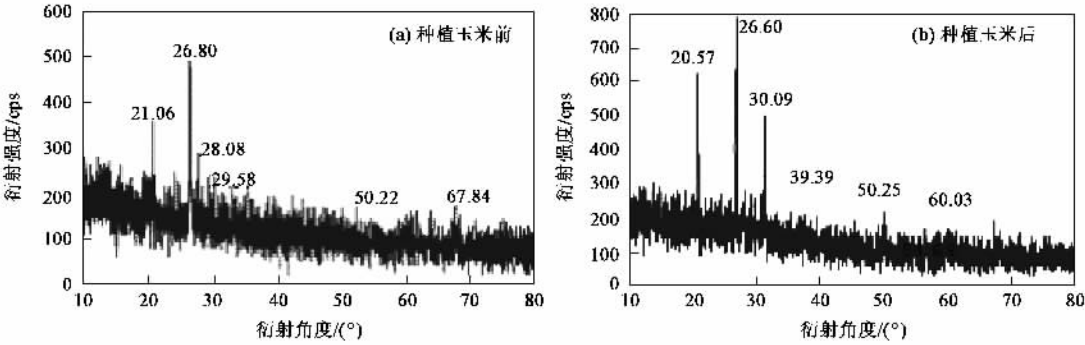


图 4 种植玉米前后沉积物的 X 射线衍射(XRD)图

Fig.4 X-ray diffract grams of sediment before and after planting

物.根际菌种在数量和种类上比非根际多,微生物在根际的分布和繁殖受根系生长的影响,表现出较为明显的根际效应,通过根际-沉积物界面根系分泌物

的研究,可以揭示根系活动对根际沉积物的物理、化学、生物化学等的动态变化,以及与微生物之间的关系<sup>[15,16]</sup>.

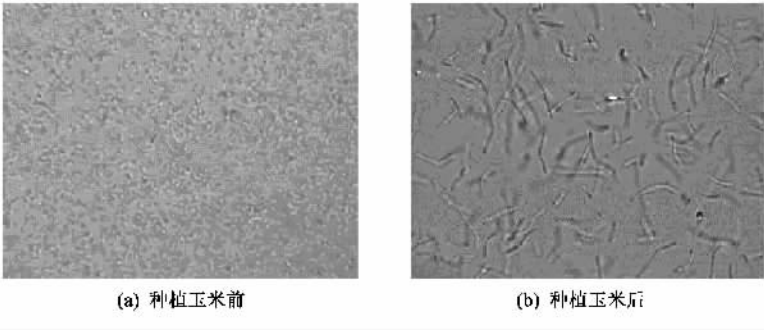


图 5 种植玉米前后根际沉积物中观测到的微生物照片(放大 400 倍)

Fig.5 Photos of the rhizosphere microorganisms (magnified 400 times) before and after planting

由于沉积物中菌种群落的活动能力和代谢机制不同,沉积物中重金属的累积效应也不同,细菌产生的特殊酶可还原重金属<sup>[17]</sup>,对 Pb、Ni、Cd 和 Zn 等重金属离子可以产生较强的亲和力,沉积物中的根际微生物能够产生胞外聚合物,如多糖、糖蛋白等具有大量阴离子的基团,也可以通过氧化、还原、甲基化和脱甲基化等作用与重金属形成络合物,改变其毒性和稳定性,形成微生物对重金属的解毒机制,有些重金属是植物合成酶的重要参与元素,比如 Zn<sup>[18]</sup>,酶对根际微生物的活化作用又促使沉积物中离子交换态重金属被大量吸收,这一点与 2.1 所述玉米对沉积物中离子交换态重金属有较强累积能力的结果一致.多酚氧化酶是重要的氧化还原酶,它能够参与芳香族化合物的分解转化过程,过氧化氢酶普遍存在于能呼吸的生物体内,其活性可为机体提供抗氧化防御机制,脲酶的活性对于反映沉积物中重金属的污染程度也有一定的监测价值,种植前过氧化氢

酶的活性为 5.83 mL/kg,脲酶为 0.46 mL/kg,种植后过氧化氢酶的活性为 8.82 mL/kg,脲酶活性为 0.49 mL/kg,表明沉积物中多酚氧化酶和脲酶的活性在种植玉米后被不同程度地提高,也证明了植物根际作用对微生物的活化作用.

3 结论

- (1)玉米对沉积物中离子交换态重金属累积能力较强,不同种类离子交换态重金属累积量差异很大,这与植物根际作用对微生物的影响以及酶对根际微生物的活化作用有关.
- (2)玉米降解沉积物中有机物污染效果较好,沉积物中的部分有机物分解成易被植物吸收的小颗粒,降低了有机物的毒性;种植玉米后沉积物中重金属的晶体颗粒变大.
- (3)玉米的根际作用促使沉积物中微生物种类和数量增加,酶活性的提高也促进了玉米对沉积物

中污染物的修复进程.

参考文献:

[ 1 ] Chen H M, Zheng C R, Tu C, *et al.* Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals [ J ]. Chemosphere, 2000, **41**(1-2): 229-234.

[ 2 ] Pezeshki S R, DeLaune R D, Jugsujinda A. The effects of crude oil and the effectiveness of cleaner application following oiling on US Gulf of Mexico coastal marsh plants [ J ]. Environmental Pollution, 2001, **112**(3): 483-489.

[ 3 ] 白晓慧,杨万东,陈华林,等. 城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究[ J ]. 环境科学学报,2002,**22**(5):562-565.

[ 4 ] Herkovits J, Perez-Coll C, Herkovits F D. Ecotoxicological studies of environmental samples from Buenos Aires area using a standardized amphibian embryo toxicity test ( AMPHITOX ) [ J ]. Environmental Pollution, 2002, **116**(1): 177-183.

[ 5 ] Krämer U. Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils [ J ]. Current Opinion in Biotechnology, 2005, **16**(2): 133-141.

[ 6 ] 宋玉芳,宋雪英,张薇,等. 污染土壤生物修复中存在问题的探讨[ J ]. 环境科学,2004,**25**(2):129-133.

[ 7 ] 张蕾,李红霞,马伟芳,等. 黑麦草对复合污染河道疏浚底泥修复的研究[ J ]. 农业环境科学学报,2006,**25**(1):107-112.

[ 8 ] 马伟芳,赵新华,孙井梅,等. EDTA 在植物修复复合污染河道疏浚底泥中的调控作用[ J ]. 环境科学,2006,**27**(1):85-90.

[ 9 ] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [ J ]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[ 10 ] Gaur A, Adholeya A. Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils [ J ]. Current Science, 2004, **86**(4): 528-534.

[ 11 ] Gianfreda L, Rao M A. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review [ J ]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, **35**(4): 339-354.

[ 12 ] Alkorta I, Garbisu C. Phytoremediation of organic contaminants in soils [ J ]. Bioresource Technology, 2001, **79**(3): 273-276.

[ 13 ] Schroth B K, Sposito G. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite [ J ]. Environmental Science Technology, 1998, **32**: 1404-1408.

[ 14 ] Schroll R, Bierling B, Cao G, *et al.* Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants [ J ]. Chemosphere, 1994, **28**(2): 297-303.

[ 15 ] 施积炎,陈英旭,林琦,等. 根分泌物与微生物对污染土壤重金属活性的影响[ J ]. 中国环境科学,2004,**24**(3):316-319.

[ 16 ] Özbelge T A, Özbelge H, Altinten P. Effect of acclimatization of microorganisms to heavy metals on the performance of activated sludge process [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**(1-2): 332-339.

[ 17 ] Schnoor J L, Licht L A, McCutcheon S C, *et al.* Phytoremediation of organic and nutrient contaminants [ J ]. Environmental Science Technology, 1995, **29**(7): 318-323.

[ 18 ] Narusawa K, Hayshida M. Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities: poisoning effects by CO, CH<sub>4</sub>, HCHO and HCOOH [ J ]. J SAE Review, 2003, **24**(1): 41-46.