

张连凯,覃小群,黄奇波,等.岩溶区矿山污染地下水的水生植物修复初步研究[J].中国岩溶,2017,36(5):743-750.
DOI:10.11932/karst2017y47

岩溶区矿山污染地下水的水生植物修复初步研究

张连凯^{1,2},覃小群¹,黄奇波¹,刘朋雨¹,单晓静^{2,3}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004;

2. 国土资源部岩溶生态与石漠化治理重点实验室,广西 桂林 541004;

3. 青岛大学环境科学与工程学院,山东 青岛 266071)

摘 要:选取黑藻(*Hydrilla verticillata* Royle)和水绵(*Spirogyra communis*, Hassall)作为研究对象,分析其对某铅锌矿尾矿库重金属废水的富集能力,综述重金属在黑藻和水绵体内的富集机制,探讨了利用黑藻和水绵进行岩溶矿山重金属污染水修复的应用前景。结果表明:黑藻和水绵体内的重金属绝对含量较高,并且植株长势良好,生物量大,说明这两种水生植物对重金属有避性或耐性。分析测试发现,在黑藻和水绵体内,重金属的富集系数较高,其中Pb最大,其后依次是As>Co>Mn>Cu>Cd>Zn>Ni>Cr,富集系数最少的是Hg,水绵体内的富集系数要大于黑藻。对比研究发现,这两类藻类体内的重金属含量和富集系数均高于非岩溶区。黑藻对重金属的富集机制主要有3种,即重金属作用下抗氧化酶活性增强、被动吸收和离子交换作用,而水绵特殊的分子生物结构可能是其吸附重金属的重要机制。黑藻和水绵在南方岩溶区广泛分布,利用黑藻和水绵修复重金属污染的岩溶水具有较好前景。

关键词:铅锌矿;岩溶地下水;重金属污染;黑藻;水绵

中图分类号:X52

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2017)05-0743-08

0 引 言

岩溶地下水是非常脆弱的环境单元^[1]。当前,中国西南岩溶地下水正面临城市生活、工业以及农业多重污染的挑战,如何合理有效地保护岩溶地下水资源已经成为中国当前亟待解决的重大环境问题之一^[2]。广西岩溶区面积9.87万km²,占其国土面积的41.57%,是中国典型的岩溶分布区^[3]。同时,广西还是中国重要的矿产资源产地,据统计,广西区内有各类矿山6800座,已开发、利用的矿产有87种,年矿产资源开发总量12409万t,由此产生的废水排放量为18704万m³·a⁻¹,年排放废渣5689万t^[4]。

矿山生产产生的废水一般具有酸度高、悬浮物浓度大、重金属含量高等特点,不能自然降解或被微生物

分解,特别是尾矿库渗漏产生的渗滤液容易造成地表水、地下水污染^[5],并通过食物链积累而损害动物和人类健康^[6-9]。

目前矿山重金属污染废水的处理一般采用化学沉淀法、吸附法、气浮法、氧化还原法、离子交换法以及膜分离法等^[10],这些方法大多存在操作复杂、成本高昂、二次污染等问题^[11]。生物修复技术是近几年兴起的新技术,是一项经济、环保、高效的重金属污染水体治理新方法,具有很好的发展前景^[12]。研究表明,一些水生植物对水体中的重金属有很强的吸收富集作用^[13-14]。因此,寻找富集重金属能力强的水生植物应用于工矿废水处理和重金属污染水体的修复具有重要意义^[11, 15]。

本文以广西某铅锌矿区尾矿库废水作为研究对

资助项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20160301);国家重点研发计划项目(2017YFC0406104);国家留学基金资助项目(201608455024)

第一作者简介:张连凯(1981—),男,副研究员,主要从事岩溶地质环境方面的研究。

通信作者:覃小群(1961—),女,研究员,主要从事岩溶水文地质研究。E-mail: qxq@karst.ac.cn。

收稿日期:2017-04-01

象,通过野外调查和室内分析,对黑藻(*Hydrilla verticillata*, Royle)和水绵(*Spirogyra communis*, Hassall)修复岩溶区重金属污染废水的作用进行了初步研究,分析了黑藻和水绵对重金属的富集能力,综述了黑藻、水绵吸收/吸附重金属的作用机理,并对其在岩溶区的应用前景进行了展望,以期为进一步岩溶地下水的重金属污染修复提供技术依据。

1 水文地质条件

根据矿山周边出露的各时代地层岩性及其组合类型,地下水类型主要为溶洞裂隙水,地下水类型为 HCO_3-Ca 型,主要分布在东岗岭组(D_2d^1 , D_2d^2)、榴江组(D_3l)、岩关阶(C_1y)、大塘阶(C_1d)、以及石炭

纪中上统的(C_2 , C_3)地层,岩性以灰岩、白云岩为主,其面积约占矿山调查区的 93%。矿区地下水补给有 2 种形式:一是雨水通过岩溶裂隙缓慢的渗入补给地下水,这是岩溶水的主要补给来源,二是雨水或污染水汇集后进入岩溶地下水系统中^[16]。

矿区西南有一尾矿库,尾矿库位于峰丛洼地底部,四面环山,长条形近 NW 方向,处于水源补给区上游,是矿物主要污染源之一。尾矿库尾砂浸出液检测结果显示多项重金属污染超标(表 1)。尾矿库堆积层厚度一般为 10~20 m。当地降雨量较大,在雨水淋溶作用下,渗滤液通过岩溶洼地的落水洞和岩溶管道进入岩溶含水层,通过层面裂隙于库区北侧山脚岩溶泉排泄,经 1 km 左右的人工渠道流入落水洞进入地下河系统,对下游地表和地下水体产生污染。

表 1 固体废物浸出液检测结果 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Measurements of the solid waste leachate ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

检测项目名称	pH	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg	总铬	六价铬	氟化物
尾矿库尾砂	4.01	3.65	469	2.19	3.58	8.33	0.21	0.13	0.03	0.62
GB5085.1~3-1996 《危险废物鉴别标准》	≥ 12 或 ≤ 2.0	50.00	50.00	3.00	0.30	1.50	0.05	10.00	1.50	50.00

2 样品采集与测定

2016 年 3 月和 6 月分别对该铅锌矿岩溶水污染情况进行了调研,发现在尾矿库下游受污染的岩溶水中 2 种水生植物——黑藻和水绵生长状态良好,生物量丰富(图 1)。对岩溶水和 2 种水生生物进行了取样分析。水样主要采集自岩溶泉和落水洞,水生生物主要为岩溶泉出口处蓄水池中的黑藻和水绵。利用便携式多参数水质测定仪(WTW, Multi 3420)现场测定水温、pH、电导率、TDS 等参数。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 采用德国 Merck 滴定试剂盒现场测定。水样采集后装入纯净水瓶,采样时瓶内不留气泡。用于测定阳离子的水样加入 10% HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$,测定阴离子的样品不作处理。样品采集后送国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心进行分析。水化学指标采用 IRIS IntrepidII XSP 全谱直读等离子体光谱仪测定。

水生植物样品采集后滤干水分,装入聚乙烯塑料袋中,并放入冰箱 4 °C 冷藏,立即送入实验室进行处理。首先用去离子水洗净,置于烘箱中 105 °C 杀青 30 min,在 70 °C 下烘干 24 h 左右,碾碎,过 0.3 mm



图 1 岩溶泉出口蓄水池中的水生植物

Fig. 1 Aquatic plant in the outlet of karst spring

尼龙筛,然后用浓硝酸加热消解。处理后的植被样品用原子吸收光谱仪测定金属元素含量。测定过程中用平行双样和加标回收样进行质量控制,以保证数据的准确度和精度。样品测定在广东地质实验测试中心完成,采用 Perkin Elmer AA6800 原子吸收分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司)测定样品重金属浓度。

3 结果与分析

3.1 水体重金属污染

某铅锌矿区岩溶泉和落水洞水质检测结果如表 2 所示。对照地下水质量标准(GB14848—93)III 级标准可看出,岩溶泉出水中的 Zn、Cd、Mn 和 Hg 的浓度超过地下水 III 类水质标准,对地下水产生较为严重的影响,其超标倍数分别为 4.2 倍、1.7 倍、3.4 倍和 1.8 万倍,特别是 Hg 严重超标,是废水中的主

要污染成分。落水洞 Zn、Mn 和 Hg 的浓度超标,分别超标 3.5 倍、2.6 倍、1.4 万倍。根据常年检测的岩溶泉的流量 $7.5\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$,可计算出主要污染物的年排放量:最大的为 Hg,为 $4\,469\text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$,其次为 Zn 和 Mn,分别为 $1\,034\text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $84.86\text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ 。经过生长有黑藻和水绵的蓄水池和 1 km 的渠道后,达到落水洞口处的金属离子通量有所降低,其中以 Cu 和 As 的降低幅度最为明显,分别降低为 78% 和 70%,Pb、Cd 和 Cr 的去除率均在 40% 以上。

表 2 尾矿库渗漏水及采样点水质 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Table 2 Water quality of leachate from tailings pond and sampling sites ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

测试指标	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Hg	Cr	As	pH	
岩溶泉	3 月	0.63	0.07	4 170	15.60	4.67	28.20	390	24 040	23.30	0.33	7.43
	6 月	1.70	0.10	4 240	20.00	3.90	19.00	300	12 300	4.00	0.40	7.08
	平均	1.17	0.09	4 205	17.80	4.29	23.60	345	18 170	13.65	0.37	7.26
落水洞	3 月	0.22	0.03	3 400	10.40	2.44	20.30	275	12 889	11.60	0.12	7.12
	6 月	0.30	0.07	3 500	5.30	3.80	20.00	260	14 333	4.00	0.10	7.32
	平均	0.26	0.05	3 450	7.85	3.12	20.15	267.5	13 611	7.80	0.11	7.22
地下水质量标准 (GB14848—93) III 级 标准	1 000	50.00	1 000	10.00	50.00	50.00	100	1.00	50.00	50.00	6.50~8.50	
岩溶泉年通量 /kg·a ⁻¹	0.29	0.02	1 034	4.38	1.05	5.81	84.86	4 469	3.36	0.09	——	
落水洞年通量 /kg·a ⁻¹	0.06	0.01	849	1.93	0.77	4.96	65.80	3 348	1.92	0.03	——	
去除率/%	77.68	41.18	17.95	55.90	27.19	14.62	22.46	25.09	42.86	69.86	——	

3.2 黑藻和水绵体内重金属的富集作用

正常情况下,水生植物体内的重金属含量一般维持较低水平,当水体中的重金属离子浓度升高,水生

植物体内的重金属含量也会升高,并呈线性趋势增长^[17]。岩溶泉出口蓄水池中的黑藻和水绵体内重金属含量如表 3 所示。

表 3 调查点黑藻和水绵体内重金属含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Heavy metal content in dried *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

水生藻类种类	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Hg	Cr	As
黑藻	40.10	67.20	18 781	377	288	69.80	18 653	0.87	13.50	32.40
水绵	32.90	95.60	33 403	164	366	97.20	25 654	1.02	22.40	55.60

注:重金属含量以植物干重计。

本研究中黑藻和水绵两种藻类体内的重金属绝对含量均较高,并且植株长势好,生物量大,说明这两种藻类对重金属 Cu、Zn、Pb 具有避性或耐性^[18],且以对 Mn 和 Zn 的避性或耐性最高。从表 3 可看出,除 Cu 和 Cd 以外,其余重金属在水绵体内的绝对含

量均高于黑藻,说明水绵具有更高的重金属毒害耐受能力^[19-20]。

对比同种植物体内不同重金属的含量可知,Zn 在黑藻体内的含量最高,其次依次是 $\text{Mn}>\text{Cd}>\text{Co}>\text{Ni}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Cr}>\text{Hg}$ 。对水绵而言,体内重金

属积累量最大的为 Zn,其次依次为 $Mn > Co > Cd > Ni > Pb > As > Cu > Cr > Hg$ 。可见,除 Co、Ni、As 和 Cu 以外,其余的重金属含量顺序相同,且与水体中重金属的浓度含量大小顺序相当,说明这两种水生植物体内重金属含量主要受水体中重金属含量的影响。

富集系数(Bioconcentration factors, BCF)是衡量植物对重金属积累能力的重要指标之一^[19, 21]。水生植物对金属的富集能力可用植物体内某元素的含量与水体中该元素含量的比值表示,即^[22]:

生物富集系数 = 藻体内重金属浓度 ($mg \cdot kg^{-1}$, 干重)/水样重金属浓度 ($mg \cdot kg^{-1}$)

一般来说富集系数越高,植物对该种重金属的富集能力就越强^[23]。从图 2 可看出,在黑藻体内,富集量最大的为元素 Pb,其次依次是 $As > Co > Mn > Cu > Cd > Zn > Ni > Cr$,富集最少的是 Hg,基本不积累或积累量非常少。水绵体内重金属的富集系数与黑藻具有相同的规律,但就其富集系数来看,除 Cu、Cd 以外,水绵对重金属的富集系数均大于黑藻,说明对大部分重金属而言,水绵的富集能力要高于黑藻。

为了比较非岩溶水与岩溶水对藻类吸附/吸收重金属能力的影响,查阅相关文献,归纳了非岩溶区

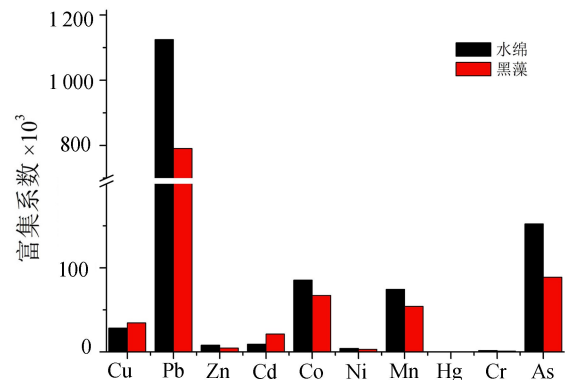


图 2 水绵和黑藻对重金属的富集系数柱状图

Fig. 2 Enrichment coefficients of heavy metals in *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis*

黑藻重金属富集系数并将本研究的结果一同列于表 4。

从表 4 可看出,调查区黑藻的吸附效果除 Zn、Cd、Mn、Cr 以外,Cu、Pb、As 在黑藻中的富集系数高于或明显高于非岩溶区的研究结果。例如,Pb 的富集系数是非岩溶区黑藻的 96~145 倍;As 是非岩溶水中的 1.65~2.84 倍;Cu 的富集系数是非岩溶区的 2.58~3.0 倍。

表 4 调查点水绵和黑藻中的重金属富集系数与非岩溶区对比

Table 4 Comparison of heavy metal enrichment coefficients in *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* between karst and non-karst areas

	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Hg	Cr	As
水绵的重金属富集系数	2.8×10^4	1.1×10^6	7.9×10^3	9.2×10^4	8.5×10^4	4.1×10^3	7.4×10^4	0.06	1.6×10^3	1.5×10^5
黑藻的重金属富集系数	3.4×10^4	7.9×10^5	4.5×10^4	2.1×10^4	6.7×10^4	3.0×10^4	5.4×10^5	0.05	989	8.9×10^4
非岩溶区黑藻富集系数 *	173~202	94~142	1170~1144	125~580	——	——	3200	——	1000	592~1019

注:——空白表示无此项; * 文献参考^[22, 24-26]。

目前筛选超富集植物的标准包括临界含量特征和富集系数或转移系数。临界含量特征是指超富集重金属的临界含量为 Zn 和 Mn $10\ 000\ mg \cdot kg^{-1}$, Pb、Cu、Ni、Co 和 As 为 $1\ 000\ mg \cdot kg^{-1}$, Cd 为 $100\ mg \cdot kg^{-1}$ ^[27-28];富集系数或转移系数要求大于 1^[29]。但是同时具备这些条件的植物很少。其中富集系数是衡量重金属积累能力大小的一个重要指标。富集系数越大,其富集能力越强^[30-31],虽然这两种水生藻类体内重金属含量未达到超富集植物临界值,但是黑藻和水绵对 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mn 及 As 的

富集系数均远大于 1,符合超富集植物富集系数特征,且具有共富集重金属特征。

4 讨论

4.1 黑藻和水绵的重金属富集机制

藻类对重金属的富集机制归纳起来主要有三种:一是重金属作用下抗氧化酶(SOD、POD、CAT)活性增强,刺激叶绿素合成,促进对其他重金属的吸收。例如,徐勤松等^[32]研究发现,Cu 和 Zn 在处理浓度为

0.5~5 mg·L⁻¹时,黑藻体内抗氧化酶 CAT 和 POD 的活性上升,低浓度的 Zn 处理、Cu 处理和 Cd 处理时,黑藻叶绿素 a/b 值都大于对照值,Cd 的存在虽然降低了黑藻对大量元素 P、K 的吸收,但是促进了对 Ca、Mn、Cu、Fe 的吸收。

二是被动吸收作用。黑藻对各种重金属元素有明显的吸收作用,其体内积累的重金属与水中的重金属含量有良好的线性关系^[32]。徐勤松等^[33]认为,高浓度(10 mg·L⁻¹)的 Cu、Zn 处理后,黑藻叶细胞内膜系统遭受比较严重的膜脂过氧化损伤。本研究中,黑藻对重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mn 及 As 的富集系数均超过了 1,且其体内对重金属 Zn 和 Mn 的积累值超过 10 000 mg·kg⁻¹,说明黑藻对 Cu 和 Zn 的吸收可能以被动吸收为主。

三是离子交换作用。藻类对金属离子的吸附主要是与藻细胞壁提供的功能基团有关^[11]。黄灵芝等^[24, 34]采用 SEM-EDS 能谱分析,比较了黑藻吸附重金属前后的傅立叶红外变换光谱,发现黑藻在吸附 Cd²⁺ 后的能谱图中出现了 Cd 峰,且 Na 峰消失,K 峰明显降低,说明在 Cd²⁺ 的生物吸附过程中,发生了阳离子交换吸附。

已有的研究表明,水绵是由一系列圆柱状细胞连成

的不分枝丝状体,表面多果胶质,质地润滑,富含黏液,与水体的接触面最大,可能是其吸附重金属的重要机制^[35]。此外,水绵细胞浸出液电导率和 MDA(丙二醛)含量与六价铬浓度分别存在显著(P<0.05,r=0.951)和极显著(P<0.01,r=0.977)的非线性毒性响应关系^[36],也说明水绵对重金属的富集也可能与其体内的 MDA 有关。

实际上,藻类的生物富集是一个复杂的物理化学过程,是多种机理共同作用的结果。除了上述吸附机制以外,也有学者提出了诸如藻类细胞壁中的多聚糖可提供吸附重金属的位点,从而使它对金属离子进行有效的富集^[37]。此外重金属离子还可与藻类分子或带有自由电子对的阴离子(碱基对)起络合或螯合反应^[11]。

4.2 在岩溶水重金属修复中的应用前景

表 5 为非岩溶水体中重金属含量对黑藻和水绵的生长状态影响。从表 5 和表 2 中的数据对比可看出,调查点的岩溶水中重金属含量除 Hg 以外均低于抑制黑藻生长的浓度,Zn 和 Cd 低于其致死浓度,但是 Zn 接近于致死浓度,Hg 在该铅锌矿调查点中的浓度大于明显高于黑藻的致死浓度,是其浓度的 9~18 倍,说明岩溶水中黑藻对 Hg 具有较强的耐受能力。

表 5 非岩溶水中重金属含量对黑藻和水绵生长状态的影响

Table 5 Effects of heavy metal contents on growth of *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* in non-karst water

重金属	黑藻			水绵		
	浓度/mg·L ⁻¹	生长状态	文献	浓度/mg·L ⁻¹	生长状态	文献
Cu	0.13	抑制黑藻生长	[38]	——	——	
Zn	5~6	致死浓度	[33]	——	——	
Cd	1~3	致死浓度	[33]	——	——	
Hg	1~2	致死浓度	[39]	——	——	
Cr	5	黑藻全株失绿,老叶腐烂	[39]	8	开始出现毒性效应	[36]
As	4	叶细胞内核糖体明显减少	[39]	——	——	

注:——表示无相关数据。

表 6 列出了非岩溶水中重金属在黑藻和水绵中的积累浓度和富集系数。从表 6 以及表 3 和表 4 的数据可看出,岩溶水中 Cu、Zn 在黑藻体内的积累浓度明显均高于非岩溶水体,其在调查点黑藻中的积累浓度分别是非岩溶水黑藻体内的 8.55 倍和 159 倍。岩溶水体中 Cu、Zn 在水绵中的积累浓度也明显高于非岩溶水体,其积累浓度分别是非岩溶水体水绵的 1.63 倍和 30 倍。

植物具有某中特定的生理机制,使植物在高含量的重金属环境中,仍能正常生长,免受其害,此时植物

表 6 非岩溶水体中黑藻和水绵体内重金属的积累浓度及富集系数

Table 6 Accumulative concentrations and enrichment coefficients of heavy metals in *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* in non-karst water

重金属	黑藻		水绵	
	体内积累浓度 mg·kg ⁻¹	文献	体内积累浓度 mg·kg ⁻¹	文献
Cu	4.69	[40]	20.13	[41]
Pb	——	——	193.21	[41]
Zn	117.93	[40]	1 113	[41]

体内具有高浓度的重金属,这种特性称之为植物对重金属的耐性^[20]。从表 6、表 3 及表 4 的对比数据可见,岩溶水中的重金属浓度并不比非岩溶水高,但是藻类体内的重金属含量和富集系数却远高于非岩溶水。归纳起来,岩溶区水中藻类体内重金属富集系数高、耐受性较好的原因主要有以下 3 个方面:

(1) 南方岩溶水具有藻类适宜生长的环境

水生植物对重金属元素的吸收积累受水体 pH、水温、营养、光照等因素的影响,从而造成水生植物对重金属富集的差异^[42]。Van T K 等^[43]的研究认为,黑藻在光照强度为 5 320~12 000 lx,温度为 20~30℃的条件下生长良好。而我国南方的大部分地区的光照时长为 1 600~2 100 h,年积温 6 500~7 500℃,日均气温维持在 10℃以上,非常适合黑藻的生长,这也是黑藻在中国南方大量生长的原因。

此外,岩溶水中含有高浓度的 HCO_3^- 。 HCO_3^- 对水生植物和藻类具有很强的施肥作用^[44],能够为其提供足够的生长基质,促进其大量生长^[45]。李兆波等^[46]的研究也发现,经过低浓度的 CO_2 诱导,黑藻的光合速率提高了 74.1%。

岩溶水化学是影响水生生物新陈代谢^[47]和重金属生物地球化学行为^[48]的另一重要因素。一般情况下,溶液的 pH 值既影响藻类细胞表面金属吸附位点的带电性,也影响金属离子的水化学效应。当 pH 值低时,水合氧离子(H_3O^+)会紧紧贴在细胞壁上的反应基团上,使反应基团带正电,限制金属离子靠近细胞表面的吸附点,从而影响吸附效果。而在岩溶水中性偏碱的环境中,更多的反应基团将带负电,提供更多的吸附位点,带正电荷重金属离子占据细胞表面的吸附位点,因此吸附重金属的能力增加。

(2) 岩溶水中 Ca 促进黑藻对重金属的吸收

闵海丽等^[49]认为,水体中的 Ca 可以缓解 Cd 对黑藻的毒害作用。Ca 可以通过稳定膜结构,维持细胞内外的离子平衡。此外,Ca 作为胞内的第二信使,启动了一系列的生理生化过程,激活了植物体内的多种抗性机制,包括促进黑藻体内光合色素、可溶性蛋白和可溶性糖的合成以及维持高水平的抗氧化能力等。岩溶水体中具有高浓度的 Ca,因此促进了黑藻和水绵对重金属的吸附作用。

(3) 黑藻吸附重金属主要依靠阳离子交换作用

岩溶水中含有高浓度的 Ca、Mg 离子。阳离子交换吸附作用时,Ca、Mg 离子首先与重金属离子发生交换作用,且其交换作用明显高于 K、Na 离子^[24],因此含高浓度 Ca、Mg 离子的岩溶水体中的黑藻更容易

与重金属发生交换吸附作用。

虽然目前关于水绵在重金属处理中的研究较少,但是已有的研究表明,水绵生长引起水体 pH 升高,诱导盐类矿物沉积,沉积矿物对重金属的吸附共沉淀是去除重金属的重要机制^[50]。此外已有人将水绵作为一种重金属污染的指示剂进行试验。当待测样品中含一定浓度重金属或表面活性剂时,水绵细胞的颜色、形状及细胞内的载色体结构会呈特异的伤害症状。由于水绵细胞透明,利用普通光学显微镜就可清晰观察到细胞内部结构变化。利用水绵细胞对重金属和表面活性剂敏感的特性,可监测废水对生物的毒性。同时水绵对不同污染物的特异性伤害症状,可定性分析重金属或表面活性剂污染物种类^[51]。

5 结 论

广西某铅锌矿是已经闭矿 20 多年的老矿山,但是尾矿库渗滤液的岩溶泉出水中的 Zn、Cd、Mn 和 Hg 的浓度超过地下水 III 类水质标准,是废水中的主要污染成分。调查发现经过长有黑藻和水绵的蓄水池后,其金属离子浓度有所降低,其中以 Cu 和 As 的降低幅度最为明显,分别为 78%和 70%,Pb、Cd 和 Cr 的去除率均在 40%以上,说明重金属离子在出露地表的明流段被吸附或吸收。

通过取样分析发现,黑藻和水绵两种水生生物体内的重金属绝对含量均较高,并且植株长势好,生物量大,说明这两种藻类对重金属 Cu、Zn、Pb 具有避性或耐性。在黑藻和水绵体内,富集量最大的为元素 Pb,其次依次是 $\text{As} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$,富集最少的是 Hg,基本不积累或积累量非常少,且研究发现,该处矿区黑藻的富集系数高于或明显高于非岩溶区。通过调查点水生植物吸收重金属作用与非岩溶区的对比研究发现,岩溶区黑藻和水绵体内的重金属含量和富集系数远高于非岩溶水,这两类水生植物适宜在岩溶水体中生长,是一种较好的重金属修复植物。

参考文献

- [1] Goldscheider N. Karst groundwater vulnerability mapping: application of a new method in the Swabian Alb, Germany [J]. Hydrogeology Journal, 2005, 13(4): 555-564.
- [2] 袁道先. 西南岩溶区地下水环境告急 [N]. 科学时报, 2009:2-19.
- [3] 蒋忠诚. 广西岩溶及其生态环境领域近十年来的主要研究进展 [J]. 南方国土资源, 2004(11):19-22.
- [4] 郭维君, 陈学军, 崔晓艳. 广西泗顶铅锌矿区生态恢复与重建

- 研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(5): 44-46.
- [5] 程峰, 苏夏征, 周洁军, 等. 岩溶区尾矿库渗漏机理与综合防治技术:以环江北山铅锌矿尾矿库为例[J]. 中国岩溶, 2017, 36(2): 242-247.
- [6] 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.
- [7] 潘义宏, 王宏斌, 谷兆萍, 等. 大型水生植物对重金属的富集与转移[J]. 生态学报, 2010, 30(23): 6430-6441.
- [8] 崔晓艳. 矿山生态恢复与环境治理研究:以广西融安泗顶铅锌矿区为例[D]. 桂林:桂林理工大学, 2010.
- [9] 邓琴, 吴迪, 秦樊鑫, 等. 岩溶铅锌矿区土壤重金属污染特征[J]. 中国岩溶, 2017, 36(2): 248-254.
- [10] 邓敬石, 张宗华, 陈家栋. 浅谈含重金属离子的铅锌矿尾矿废水危害及治理[J]. 云南冶金, 2002, 31(2): 20-22.
- [11] 江用彬, 季宏兵. 藻类对重金属污染水体的生物修复[J]. 地理科学进展, 2007, 26(1): 56-67.
- [12] Qi B C, Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5595-5601.
- [13] Baldantoni D, Alfani A, Di T P, et al. Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants[J]. Environmental Pollution, 2004, 130(2): 149-156.
- [14] Panich-Pat T, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, et al. Removal of Lead from Contaminated Soils by *Typha Angustifolia*[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2004, 155(1): 159-171.
- [15] 周守标, 王春景, 杨海军, 等. 菰和菖蒲对重金属的胁迫反应及其富集能力[J]. 生态学报, 2007, 27(1): 281-287.
- [16] 广西壮族自治区水文工程地质队. 区域水文地质调查报告(大新幅)1978:40-59.
- [17] Visoottiviset P, Francesconi K, Sridokchan W. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land[J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3): 453-461.
- [18] Tomsett A B, Thurman D A. Molecular biology of metal tolerances of plants[J]. Plant Cell & Environment, 2010, 11(5): 383-394.
- [19] Wang S L, Liao W B, Yu F Q, et al. Hyperaccumulation of lead, zinc, and cadmium in plants growing on a lead/zinc outcrop in Yunnan Province, China[J]. Environmental Geology, 2009, 58(3): 471-476.
- [20] 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.
- [21] Yan G, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*[J]. Water Research, 2003, 37(18): 4486-4496.
- [22] 李杰, 彭福利, 丁栋博, 等. 湘江藻类水华结构特征及对重金属的积累[J]. 中国科学:生命科学, 2011, 41(8): 669-677.
- [23] Keskinan O, Goksu M Z, Basibuyuk M, et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*) [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(2): 197-200.
- [24] 黄灵芝. 黑藻生物吸附剂吸附水体中重金属离子的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2011.
- [25] Dixit S, Dhote S, Das R, et al. Heavy Metal Ions Uptake Properties of the Aquatic Weed *Hydrilla verticillata*: Modeling and Experimental Validation[J]. Hydro Nepal: Journal of Water, Energy and Environment, 2012, 1(8):19-23.
- [26] Lwj A, Dechoretz N, Bayer D, et al. Effect of three formulations on uptake and efficacy of copper in *Hydrilla verticillata*[J]. Weed Science, 1987, 35(2): 263-269.
- [27] McGrath S, Zhao F, Lombi E. Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils[J]. Plant and soil, 2001, 232(1): 207-214.
- [28] Baker A J, Whiting S N. In search of the holy grail—a further step in understanding metal hyperaccumulation? [J]. New Phytologist, 2002, 155(1): 1-4.
- [29] Yanqun Z, Yuan L, Schvartz C, et al. Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and hyperaccumulator choice in Lanning lead-zinc mine area, China[J]. Environment International, 2004, 30(4): 567-576.
- [30] Mattina M I, Lannucci-Berger W, Musante C, et al. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil[J]. Environmental Pollution, 2003, 124(3): 375-378.
- [31] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P, et al. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. Nature biotechnology, 1995, 13(5): 468-474.
- [32] 徐勤松, 施国新, 周耀明, 等. 镉在黑藻叶细胞中的亚显微定位分布及毒害效应分析[J]. 实验生物学报, 2004, 37(6): 461-468.
- [33] 徐勤松, 施国新, 王学, 等. 镉、铜和锌胁迫下黑藻活性氧的产生及抗氧化酶活性的变化研究[J]. 水生生物学报, 2006, 30(1): 107-112.
- [34] 黄灵芝, 曾光明, 黄丹莲, 等. 黑藻对含重金属废水中锌离子的吸附性能[J]. 材料保护, 2009, 42(3): 81-83.
- [35] Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N. Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous solutions by green algae *spirogyra* species[J]. Water Research, 2001, 35(17): 4079-4085.
- [36] 山鹰, 张玮, 王丽卿, 等. 六价铬对水绵生长的毒性效应[J]. 生物学杂志, 2014, 31(1): 24-27.
- [37] Hashim M A, Chu K H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 97(2-3): 249-255.
- [38] 薛培英, 颜昌宙, 曹英兰, 等. 铜、砷单一及复合污染对黑藻的毒性效应[J]. 环境科学研究, 2011, 24(9): 1052-1058.
- [39] 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.
- [40] 徐勤松, 施国新, 许丙军, 等. Cu、Zn在黑藻叶片中的富集及其毒理学分析[J]. 水生生物学报, 2007, 31(1): 1-8.
- [41] 李巧云, 曾清如, 廖柏寒, 等. 沉水植物对沉积物中铜铅镉的富集[J]. 水土保持学报, 2012, 26(5): 177-181.
- [42] Robinson B H, Mills T M, Petit D, et al. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: implications for phytoremediation[J]. Plant and soil, 2000, 227(1): 301-306.
- [43] Van T K, Wheeler G S, Center T D. Competition between *Hydrilla verticillata* and *Vallisneria spiralis* as influenced by

- soil fertility [J]. *Aquatic Botany*, 1999, 62(4): 225-233.
- [44] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99(3): 162-172.
- [45] 胡刚, 王培, 曹建华, 等. 黑藻对岩溶水中 DIC 的利用及其生长的响应 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(5): 34-37.
- [46] 李兆波, 李伟, 顾舒平, 等. 低浓度 CO₂ 对水车前和黑藻光合特性的影响 [J]. *植物科学学报*, 2011, 29(2): 226-233.
- [47] 曾振宇, 晏浩, 孙海龙, 等. 云南白水台钙华池出入口水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 昼夜变化的影响因素及水生光合作用影响比例的计算 [J]. *中国岩溶*, 2016, 35(6): 605-613.
- [48] 李强, 靳振江. 岩溶生物地球化学研究的进展与问题 [J]. *中国岩溶*, 2016, 35(4): 349-356.
- [49] 闵海丽, 蔡三娟, 徐勤松, 等. 外源钙对黑藻抗镉胁迫能力的影响 [J]. *生态学报*, 2012, 32(1): 256-264.
- [50] 雷国元, 马军. 利用水绵(*Spirogyra*)深度处理生活污水强化除磷及其机制的探讨 [J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1066-1072.
- [51] 刘红玉, 曾光明, 鲁双庆, 等. 水绵在测试受污染废水的毒性中的应用及其测试方法: 中国, CN200410047131.1 [P]. 20050907.

Aquatic plants bioremediation to groundwater contaminated by mines in karst areas

ZHANG Liankai^{1,2}, QIN Xiaoqun¹, HUANG Qibo¹, LIU Pengyu¹, SHAN Xiaojing^{2,3}

(1. *Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;*

2. *Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China;*

3. *School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China*)

Abstract The karst regions in southwest China is an important producing area of nonferrous metals. Long-term extensive mining and waste residue accumulation have made the local environment seriously polluted by heavy metals. Many heavy metal elements enter the underground through surface runoffs and leaching, polluting groundwater aquifers, and pose a significant impact on the vulnerable karst environment. The leachate from the tailings reservoirs enters the groundwater system through karst pipelines and has a serious impact on the downstream ecological in a lead-zinc mine environment. In order to study the treatment technology of heavy metal pollution in karst groundwater and improve the quality of groundwater of this area, *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* grown in tailing reservoir leachate were selected as the sorbents of heavy metal. Hydrochemistry and enrichment factor analyses were conducted to examine the adsorption capacity of heavy metals of these two aquatic plants. Meanwhile, their heavy metal adsorption mechanism was explored and the feasibility of using these two aquatic plants to control karst groundwater pollution was discussed. Results show that, (1) The contents of heavy metals in these two aquatic plants lived in the mining area are high and the plants are well growing with large biomasses, suggesting these two kinds of aquatic plants have a certain avoidance or resistance to the heavy metals; (2) The bio-concentration factors (BCF) to elements in *Hydrilla verticillata* are relatively high, with value order as $\text{Pb} > \text{As} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Hg}$. The BCFs in *Spirogyra communis* are higher than those in *Hydrilla verticillata* but their value order is the same as that in *Hydrilla verticillata*. Although the contents of heavy metals do not reach the critical value of hyper-accumulators, the enrichment coefficients of Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Mn and As in these two kinds of plants are much larger than 1, consistent with the hyper-accumulator enrichment characteristics, showing a co-enrichment feature; (3) Compared with non-karst areas, the content and BCF of heavy metals in these two aquatic plants in karst areas are much higher. Three main enrichment mechanisms of heavy metals in *Hydrilla verticillata* are suggested, which are enhancement of antioxidant enzyme activity under the stimulating of heavy metals, passive absorption, and ion exchange effect. For *Spirogyra communis*, its special molecular structure is important for its heavy metal adsorption. As the *Hydrilla verticillata* and *Spirogyra communis* are widely distributed in karst areas of southern China, using these two planes as the heavy metal remediation plants in karst polluted water will have a good prospect.

Key words lead-zinc mine, karst groundwater, heavy metal pollution, *Hydrilla verticillata*, *Spirogyra communis*

(编辑 黄晨晖)