

Shuiping Cheng: Heavy Metal Pollution in China and Contribution to Water Pollution Control by Phytoremediation. 2002

Wasserknappheit, verminderte Wasserqualität und ähnliche Katastrophen sind in einigen Regionen der Erde als die wichtigsten Umweltprobleme des 21. Jahrhunderts anzusehen. Die Schwermetall-Verschmutzung in China und ihre Bekämpfung sowie Beiträge, Wasser durch Phytoremediation vor Verunreinigung zu schützen, sind Themen der vorliegenden Dissertation. Schwermetalle gehören in die Gruppe von Schadstoffen, die für Menschen und Umwelt eine starke Bedrohung darstellen. Informationen aus wissenschaftlichen Zeitschriften, Universitäts-Journalen und Regierungsmitteilungen, die vorwiegend in chinesischer Sprache erscheinen, sind zusammengestellt, wobei das Schwergewicht auf den Elemente Cd, Cu, Pb und Zn liegt, aber auch Al, As, Cr, Fe, Hg, Mn und Ni berücksichtigt werden. Die Grundbelastung an Schwermetallen geologischen Ursprungs ist in China niedrig. Dagegen besteht ein hoher, vom Menschen erzeugter Zufluß von Schwermetallen in die Biosphäre durch Industrie-Emissionen, Abwasser und Abfall. In vielen Fällen ist die Umwelt mit Schwermetallen stark belastet. Mit der Umwelt belasten diese Schadstoffe auch die Nahrungsmittel und damit die menschliche Gesundheit durch Langzeitwirkung mit nicht umkehrbaren Folgen. Pflanzen spielen eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von Strahlungsenergie in Bio-Energie. Schwermetalle stören diesen Prozeß auf verschiedene Weise, was sich in Wachstumshemmung, Schäden an den Pflanzenstrukturen und verminderte Leistungsfähigkeit der Pflanzen äußert. Pflanzen haben jedoch Fähigkeiten entwickelt, die schädigenden Wirkungen der Schwermetalle zu kompensieren, indem sie die Schwermetalle an Eiweiß binden oder zu ihrer Entgiftung Enzyme und Nukleinsäuren exprimieren. Sie nehmen Schwermetalle durch die Wurzeln, aber auch über Stamm und Blätter auf und häufen sie in ihren Organen an, was die Grundvoraussetzung für Phytoremediation von Schwermetallen ist.

Der Beitrag der Pflanzen bei Phytoremediation beruht nicht nur auf der Extraktion der Schwermetalle aus den verunreinigten Böden oder Wasser. Eine gut entwickelte Vegetation beschattet auch die Oberfläche von künstlichen Feuchtgebieten (Constructed Wetlands = CW) und verhindern damit das Wachstum von Algen, die ein Versiegeln der Oberfläche verursachen können. Pflanzen sind auch erforderlich, um in der Rhizosphäre für die an der Entfernung von Schadstoffen beteiligten Bakterien einen optimalen Lebensraum zu schaffen. Dabei spielt die Photosynthese eine sehr wichtige Rolle. Der photochemische Wirkungsgrad, der Chlorophyllgehalt und die Stärke der Photosynthese sind als empfindliche Indikatoren für die Wachstumsleistung von Pflanzen unter Schwermetallstress anzusehen. Der Einfluß von Schwermetallen auf Photosynthesemerkmale von Pflanzen in CWs wird nachfolgend vorgestellt: i) eine 1-wöchige Applikation von Cd, Cu, Pb und Zn (0,12; 40; 0,4 und 120 mg L⁻¹) unter Gewächshausbedingungen hat keine nachweisbare Wirkung auf den photochemischen Wirkungsgrad bei *Colocasia esculenta* L. Schott ergeben. ii) es bestehen auch bei 5-monatiger Einwirkung von Al, Cd, Cu, Mn, Pb und Zn (0,79; 0,009; 1,04; 0,302; 0,01 und 4,25 mg L⁻¹) keine nachweisbare Wirkung auf den photochemische Wirkungsgrad bei *Cyperus alternifolius* L. und *Villarsia exaltata* (Sims) F. v. Muell, die in CWs für die Schwermetallreinigung von Wasser gehalten wurden. iii) Die Cd-Toleranz von *Canna indica* Linn., erfaßt als photochemischer Wirkungsgrad, Photosynthesestärke und Chlorophyllgehalt, wurde bei 0,4 mg L⁻¹ ermittelt. Es hat sich gezeigt, daß Pflanzenarten wie *C. esculenta*, *C. alternifolius*, *V. exaltata* und *C. indica* bei der Phytoremediation von Schwermetall verwendet werden können. Der photochemische Wirkungsgrad spiegelt die Photosyntheseleistung von Pflanzen wider, die sich im Gegensatz zu anderen Parametern auf diese Weise leicht und bequem im Freiland bestimmen läßt. Das könnte sich zu einer Methode entwickeln, mit der sich der Verschmutzungsgrad von belasteten Gebieten wie auch die Leistungsfähigkeit von Phytoremediation ermitteln läßt.

Über Ansätze, Wasser durch Phytoremediation vor Verunreinigung besonders durch Schwermetalle, organische Verbindungen und Abwasser zu schützen sowie die Qualität von Oberflächenwasser zu verbessern, wird ebenfalls berichtet.

Schwermetallentgiftung durch CW und ihre Anhäufung in Pflanzen

CW mit vertikalem und umgekehrt vertikalem Flußrichtung, bepflanzt mit *C. alternifolius* und *V. exaltata* zeigen eine hohe Leistungsfähigkeit der Schwermetallentgiftung bei Verwendung von künstlichem Abwasser mit durchschnittlichen Konzentrationen von 0,70 mg L⁻¹ Al, 0,009 mg L⁻¹ Cd, 1,04 mg L⁻¹ Cu, 0,302 mg L⁻¹ Mn, 0,01 mg L⁻¹ Pb und 4,25 mg L⁻¹ Zn. Mit Ausnahme von Mn enthielt das ausfließende Wasser keine Schwermetalle. Etwa 1/3 des zugeführten Cu und Mn wurde vorwiegend von den Lateralwurzeln von *C. alternifolius* absorbiert. Niedrigere Anreicherungsgrade wurden für Zn (5%), Cd (6%), Al (13%) und Pb (14%) beobachtet. Im Boden war der Gehalt an Cd, Cu, Mn und Zn in der obersten Schicht am höchsten, während Al und Pb über das gesamte Bodenniveau gleichmäßig verteilt war. *C. alternifolius* zeigt als Besonderheit, daß die Schwermetalle hauptsächlich in den Lateralwurzeln gespeichert werden, die im sauerstoffreichen Bereich des CW knapp unter der Bodenoberfläche eine gleichmäßige Schicht bilden. Das deponierte Metall könnte am Ende der Behandlungsperiode durch Entnahme der obersten Zentimeter der Bodenschicht wiedergewonnen werden.

Die Ansammlung von Cd, Cu, Pb und Zn in 13 Kräuter-Arten und in der häufig am Ost- See (East Lake) angepflanzten Baum-Art *Taxodium ascendens* Brongn. wurde ebenfalls untersucht, um "Schwermetall-Sammler" zu entdecken. *Zizania latifolia*, *Zizania caduciflora* und *Typha angustifolia* sind für die Phytoremediation von Zn geeignet. *Coix lacryma-jobi* zeichnet sich durch Ansammlung von Cd, Cu, Pb und Zn aus und kann große Mengen an Schwermetallen von den Wurzeln in die oberirdischen Teile transportieren. Diese Pflanzen-Art würde sich deshalb sehr gut für Phytoremediation von Wasser und Boden eignen, die mit diesen 4 Elementen kontaminiert sind. Ein einzelner *T. ascendens* Baum im Gebiet des Ost-Sees kann im Mittel 50 mg Cd, 11.700 mg Cu, 2.660 mg Pb und 14.5000 mg Zn extrahieren. Diese Baumart zeichnet sich durch große Biomasse aus, wächst rasch, häuft Schwermetalle in Holz, Borke und Nadeln an, kann zur Stabilisierung von Straßenrändern und Dämmen als Alleebaum und am Rand von Feuchtgebieten kultiviert werden, und hilft Schwermetalle besonders Pb aus verbleitem Benzin aus dem Boden und der Luft zu entfernen.

Entgiftung von organischen Verbindungen

CW mit vertikalem und umgekehrt vertikalem Flußrichtung, bepflanzt mit *Colocasia esculenta* L. und *Ischaemum aristatum* var. *glaucum* Honda zeigt eine hohe Leistungsfähigkeit bei der Entgiftung von Wasser, das mit Xenobiotika belastet ist. Dabei wurden die applizierten Pestizide Parathion und Omethoat zu 100 % entfernt, so daß diese Verbindungen im Ausfluß nicht mehr festgestellt werden konnten. Dagegen war die Entfernung der applizierten Herbizide weniger effektiv, wobei MCPA zu 36 % und Dicamba zu 0 % entfernt wurden. Wie Toxizitäts-Tests mit Wasserlinsen (*Lemna minor* L.) gezeigt haben, muß eventuell, wenn das behandelte Wasser in der Landwirtschaft und im Gartenbau zur Bewässerung von empfindlichen Kulturen verwendet wird, mit Wachstumshemmungen gerechnet werden. *C. esculenta* zeichnet sich durch eine hohe Biomasse-Produktion aus und ist deshalb eine wertvolle Quelle für erneuerbare Energie. Rückstände der applizierten Xenobiotika einschließlich Methamidophos waren in den geernteten Knollen nicht feststellbar. Zur Entscheidung, ob diese Knollen essbar sind, müssen jedoch Toxizitäts-Tests durchgeführt werden. Eine mittelgroße CW-Pilotanlage (MSPS) besitzt ebenfalls eine gute Leistungsfähigkeit bei der Entfernung von organischen Verbindungen aus dem Wasser des Ost-Sees, darunter schwer abbaubare Schadstoffe und endocrin schädigende Verbindungen. Hinsichtlich der nachweislich hohen Leistungsfähigkeit bei der Dekontamination von Wasser, das mit Pestiziden belastet ist, zeigt sich die vielseitige Nutzungsmöglichkeit (wie z.B. Reinigung von kontaminierten Wasser, Wiederverwendung von Wasser zur Bewässerung von unempfindlichen Kultursorten, Quelle für erneuerbare Energie) der CW in den Tropen und Subtropen.

Verbesserung der Wasserqualität und Abwasserbehandlung

Die vorliegenden Untersuchungen belegen, daß Wasser aus stark eutrophierten Seen, die mit Haushalts-Abwasser belastet sind, nach einer Behandlung in einem bepflanzt Hochleistungs-CW die Standard-Anforderungen für Trinkwasser erreicht. Die hohe Reinigungsleistung zeigt sich auch bei einer hohen hydraulischen Beschickung mit bis zu 1600 mm d-1 belastetem Seewasser bzw. mit

Nährstoffe angereichertem, künstlichem Abwasser (CODCr von 500 mg L⁻¹). Für die Restaurierung von Seen scheint jedoch eine hydraulische Beschickung von 800 mm d⁻¹ optimal zu sein. Die CW eignen sich bei einer Reduktion der hydraulischen Beschickung auch als sekundärer Stufe in der Behandlung von kommunalen Abwässern. Es bestehen keine Beschränkungen hinsichtlich der Systemgröße und wegen der Möglichkeit der dezentralen Abwasserbehandlung kann auf ein ausgedehntes Kanalsystem verzichtet werden. Darüber hinaus sind CW aufgrund ihrer niedrigen Betriebs- und Erhaltungskosten eine ökonomische Methode der Verbesserung der Wasserqualität und stellen eine Strategie zur Bekämpfung von Wasserverunreinigung und der Wiederherstellung von aquatischen Ökosystemen dar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Phytoremediation eine umweltfreundliche Technik für die Bekämpfung von Verschmutzung und die Verbesserung der Umweltbedingungen ist. In Verbindung mit einigen Ingenieur-Maßnahmen wie der Entfernung stark belasteter Sedimente und der Abbindung von Abwasserzuflüssen bietet die Methode der Phytoremediation einigen Anlaß zu Optimismus, daß es gelingen könnte, ein geschädigtes aquatisches Ökosystem, wie es der Ost-See darstellt, wiederherzustellen.

The scarcity of water resource, water quality and related disastrous events have increasingly become the most important environmental issue in some regions of the globe during the 21st century. Heavy metal pollution and its control in China as well as the contribution to water pollution control by phytoremediation are reported in this thesis.

Heavy metals belong to the group of pollutants, which can cause a severe threat to humans and to the environment. Information from scientific journals, university journals and governmental releases, which are mostly published in Chinese, are compiled focusing mainly on Cd, Cu, Pb and Zn, but also including Al, As, Cr, Fe, Hg, Mn and Ni. Geologically background levels of heavy metals are low in China. There is a high anthropogenic input of heavy metals into the biosphere through industrial emissions, wastewater and solid waste. In many cases the environment is heavily polluted by heavy metals. Those contaminants pollute the environment, and food resources, and threaten humans health with long-term and irreversible effects.

Plants play an important role in converting solar energy to bio-energy. Heavy metals interact with plants in several ways, the effect of heavy metals is demonstrated through inhibition of growth, structural damage and decline in plant function. However, plants have developed mechanisms to counteract the negative effects of heavy metals, combining heavy metals into proteins and expressing enzyme and nucleic acid to detoxify heavy metal pollution. They can take up heavy metals by the root, or even by the stem and leaf, and accumulate them in organs, this is the basis of heavy metal phytoremediation.

During phytoremediation plants do not only act directly through extraction of heavy metals from polluted water and soils. The well-developed vegetation also shades out algae, which can cause clogging effects through its growth at the surface of constructed wetland (CW). Plants are also needed to establish an optimal habitat in the rhizosphere for bacteria, which are involved in the removal of contaminants. Photosynthesis plays a very important role in that function. Photochemical efficiency, chlorophyll content and photosynthetic intensity are considered sensitive indicators for the growth status of plants under heavy metal stress.

The effects of heavy metals on the photosynthetic characteristics of plant in CW are reported. i) There are no significant effects on the photochemical efficiencies of *Colocasia esculenta* L. Schott, under green house conditions, exposed to levels of Cd, Cu, Pb and Zn (0.12, 40, 0.4 and 120 mg L⁻¹) over one week; ii) There are either no significant effects of Al, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn upon the photochemical efficiencies of *Cyperus alternifolius* L. and *Villarisa exaltata* (Sims) F. v. Muell, planted in the CW for heavy metal decontamination and subjected to concentration of 0.79, 0.009, 1.04, 0.302, 0.01 and 4.25 mg L⁻¹, over a longer period of five months; iii) The tolerance of Cd to *Canna indica* Linn., assessed by the indicators of photochemical efficiency; photosynthetic intensity

and chlorophyll content, was determined to be 0.4 mg L⁻¹. This indicates that the use of those plants e.g., *C. esculenta*, *C. alternifolius*, *V. exaltata* and *C. indica*, in heavy metal remediation is possible. Photochemical efficiency reflects the photosynthetic activity of the plant, which is easy and convenient to measure in field, unlike other indicators. This could become the tool for monitoring the degree of pollution in polluted area, as well as for monitoring the phytoremediation efficiency.

The contributions to water pollution control by phytoremediation are in terms of heavy metal decontamination, organic compounds decontamination, sewage water treatment and surface water quality improvement are also reported.

Heavy metal decontamination by CW and accumulation in plants

Vertical flow and reverse vertical flow CW with *C. alternifolius* and *V. exaltata* demonstrated high performance in decontamination of heavy metals Al, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn with the average concentration of 0.79, 0.009, 1.04, 0.302, 0.01 and 4.25 mg L⁻¹, respectively, from artificial wastewater. With the exception of Mn there are no heavy metals detected in the effluent. About one-third of the applied Cu and Mn were absorbed, predominantly by lateral roots of *C. alternifolius*. Lower accumulation levels were observed for Zn (5%), Cd (6%), Al (13%), and Pb (14%). Contents of Cd, Cu, Mn, and Zn in soil were highest in top layer, while Al and Pb were evenly distributed through the whole soil column. *C. alternifolius* is somewhat different and most heavy metals are stored underground in lateral roots, which form a continuous layer at the top of the oxygenated area in CW. The deposition of metals may be harvested by removal of a few centimetres of surface layer at the end of a treatment period.

The accumulations of Cd, Cu, Pb and Zn in 13 species of herbs and the dominant cultivated tree *Taxodium ascendens* Brongn. in the East Lake area, are also investigated to detect the heavy metal accumulators. *Zizania latifolia*, *Zizania caduciflora* and *Typha angustifolia* are more suited to Zn phytoremediation. *Coix lacryma-jobi* is the most successful plant for accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn and can transport large amounts of heavy metals from the root to the above ground parts. It would be a good choice of potential species to use for phytoremediation of these four elements from polluted water and soils. A single plant of *T. ascendens* in the East Lake area can extract on average 50, 11700, 2660 and 14500 mg of Cd, Cu, Pb and Zn, respectively. It possesses characteristics of large biomass, rapid growth and accumulation of heavy metals in wood, bark and leaves, *T. ascendens* can be cultivated along highways and borders in wet areas, to stabilize roads and dams, and help remediate heavy metal pollution from soil and air, especially for Pb pollution from petrol.

Organic compounds decontamination

Vertical flow and reverse vertical flow CW with *Colocasia esculenta* L. Schott and *Ischaemum aristatum* var. *glaucum* Honda demonstrated a high performance in removing xenobiotics from polluted water. The removal of applied pesticides parathion and omethoate were 100%, with no detectable parathion and omethoate in effluent. For the applied herbicides, the decontamination was less efficient with removal rates of 36% and 0% for MCPA and dicamba, respectively. Growth retardation may occur if the water treated for herbicide removal, is used in irrigation of sensitive cultivars in agriculture or horticulture (as shown by toxicity assay with duckweed *Lemna minor* L.). *C. esculenta* has a high yield in biomass production and is a valuable source of renewable energy. Residuals of the applied xenobiotics including methamidophos were not detected in tubers of *C. esculenta* harvested from CW, but toxicity experiment are required to determine if the tubers are eatable. Medium-scale pilot system (MSPS) of CW also demonstrated performance in removing organic compounds that are persistent pollutants and endocrine disrupters, from East Lake water. By demonstrating a high capacity for pesticide decontamination from polluted water, CW will be of multifunctional use (e.g., water pollution control, water reuse in irrigation of non-sensitive crop cultivars, renewable energy) in the tropics and subtropics.

Water quality improvement and wastewater treatment

The present studies provide evidence that effluent from CW, that are planted with plants possessing a highly efficiency capacity to decontamination water, can meet the drinking water source standard by

improving the heavily eutrophic lake water, which has been polluted mainly by domestic wastewater. It also demonstrated high performance during application of both high hydraulic loading of 1600 mm d⁻¹ (with polluted lake water) and highly contaminated artificial nutrients wastewater loaded with COD_{Cr} 500 mg L⁻¹. But, for lake restoration hydraulic loading of 800 mm d⁻¹ seems to be optimal. It can, therefore, be employed as a secondary treatment for municipal wastewater by reducing the hydraulic loading. It would not be limited by system scale and decentralized sewage treatment makes unnecessary extended sewer network. In addition with its low-cost operation and maintenance, CW is an economic tool for water quality improvement, and would be a strategy for water pollution control and rehabilitation of aquatic ecosystem.

In conclusion, phytoremediation is an environmental friendly technique in pollution control and environment restoration. Combined with some engineering measures such as digging out heavily polluted sediment and cutting the point pollution source, there is optimism that the degraded aquatic ecosystem, such as East Lake, would be rehabilitated by phytoremediation.