

3 种挺水植物对水体中毒死蜃去除的过程和效率分析

王庆海¹, 阳 娟², 武菊英¹, 张国安², 李瑞华²

(1.北京市农林科学院北京草业与环境研究发展中心, 北京 100097; 2.华中农业大学植物科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要:以水培试验为基础,比较了3种挺水植物在抑菌和不抑菌条件下对培养液中毒死蜃的降解作用。结果表明,植物处理系统中毒死蜃的去除率显著高于无植物对照,不抑菌条件下的显著高于抑菌条件下($P<0.05$);不同植物处理系统,植物和微生物对毒死蜃的降解贡献差异较大。水生鸢尾、水葱和菖蒲的去除贡献分别为67.70%、62.37%和65.29%,微生物的去除贡献分别为13.56%、17.92%和13.79%,植物的贡献起主导作用。抑菌条件下植物生物量增量低于不抑菌条件下的,微生物对植物生长有促进作用。

关键词:植物修复;挺水植物;微生物;毒死蜃

中图分类号:X173 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)04-0769-04

Phytoremediation of Chlorpyrifos in Aquatic Environment by Three Emergent Macrophytes

WANG Qing-hai¹, YANG Juan², WU Ju-ying¹, ZHANG Guo-an², LI Rui-hua²

(1.Beijing Research & Development Center for Grass and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2.College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract:Based on a solution culture experiment, the degradation rate to chlorpyrifos was investigated by emergent macrophytes in sterile condition and nature condition, respectively. The results showed that the amount of chlorpyrifos in culture solution planted with emergent macrophytes decreased significantly in comparison with unplanted culture solution(control), and the removal rate of chlorpyrifos by plants in nature condition was greater than in sterile condition($P<0.05$). The contribution of *Iris pseudacorus* Linn., *Scirpus tabernaemontani* Gmel. and *Acorus calamus* Linn. to chlorpyrifos degradation was 67.70%, 62.37% and 65.29%, respectively. And the corresponding microbe were 13.56%, 17.92% and 13.79%, respectively. Therefore, emergent macrophytes seemed to play a dominant role in reduction of the Chlorpyrifos content in aquatic environment. The biomass increment of plants in sterile condition was less than in nature condition, which indicated enhancement of rhizosphere microbe to plant growth.

Keywords:phytoremediation; emergent macrophytes; microorganism; chlorpyrifos

毒死蜃是一种广谱性有机磷酸酯类杀虫剂,广泛用于农业和城市害虫的防治^[1],对人体、水生生物及蜜蜂有较高毒性^[2-3],其在 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 剂量下可完全抑制藻体的生长和繁殖^[4]。美国对该药在地表水中的残留进行了多年监测,最高浓度为 $2\,282\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]。我国地表水中也有检出浓度为 $0.39\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的报道^[6],已超过水体的最大日负荷总量。该药在水环境中降解较慢,半衰期为 25.6 d ^[7];对水体的污染极易引起在水生生物体内富集浓缩^[8],进而通过食物链对人造成危害。毒死蜃在水体中的残留应引起足够的重视。

植物修复技术是一种环境友好的污染治理手段,通过植物萃取、根际过滤、植物固化、植物转化和植物挥发等作用方式清除环境中的污染物,可以吸收和降解芳香烃类、卤代烃类、农药等多种污染成分^[9-10]。植物和微生物是植物修复技术的重要组成部分,对于二者在农药降解中所起的作用,Martin认为水体和土壤中微生物群落是环境化学物质降解的主体,与之相比,植物的降解能力要逊色得多^[11]。也有学者认为,由于种间协同作用或共同代谢,复合生物群落对有些物质的降解速度要比单一的种来得快^[12]。为明确水生植物和微生物在降解水体毒死蜃残留过程中所起的作用,本文以水培试验为基础,研究了抑菌和不抑菌条件下,水生鸢尾、水葱和菖蒲3种挺水植物对毒死蜃降解的影响,评价植物吸收、积累以及微生物和其他

收稿日期:2009-07-17

基金项目:北京市科委科技新星计划项目(2006B03)

作者简介:王庆海(1973—),男,河北张家口人,博士,副研究员,主要从事农业面源污染生物治理研究。E-mail:qinghaiw@sina.com

降解途径对毒死蜃降解的贡献。

1 材料与方法

1.1 材料

供试药剂:480 g·L⁻¹ 毒死蜃乳油(美国陶氏益农公司生产);毒死蜃标准样品(农业部环境保护科研监测所提供)。

供试植物:水生鸢尾(*Iris pseudacorus* Linn.)、水葱(*Scirpus tabernaemontani* Gmel.)和菖蒲(*Acorus calamus* Linn.),采自人工培养池。选取长势一致、生长良好的植株,洗净后在自然条件下用霍格兰氏培养液水培1周备用。

1.2 试验设计

将经预培养的植株移植到塑料桶(25 cm×20 cm)中培养,内加5 L 霍格兰氏培养液并作水位标志线。每个培养桶的初始生物量保持一致,均为130 g。基质采用经自来水洗涤干净的砾石(直径为1.5~2.0 cm),厚度约为10 cm。试验于2007年6月进行,试验周期为20 d。

本试验每种植物均设计4个处理:

(1)空白对照:种植物,培养液中未添加毒死蜃(用在试验结束时比较不同处理植物生物量的变化)。

(2)无植物抑菌对照:不种植物,培养液中添加毒死蜃,浓度为5 mg·L⁻¹(有效成分,下同),并加入氨苄青霉素,浓度为10 mg·L⁻¹[13](用在试验结束时确定不同植物处理组中植物对毒死蜃降解的贡献)。

(3)不抑菌处理:种植物,培养液中添加毒死蜃,浓度为5 mg·L⁻¹。

(4)抑菌处理:种植物,培养液中添加毒死蜃,浓度为5 mg·L⁻¹,并加入氨苄青霉素,浓度为10 mg·L⁻¹。

每个处理设3次重复,其他条件一致。在自然条

件下生长(顶有遮雨棚),每日向桶里补充霍格兰氏培养液至水位标志线,以补充蒸发掉的水分和消耗掉的养分。在试验处理的1、5、10、15和20 d采集水样测定培养液中毒死蜃的含量,水样中毒死蜃残留提取、浓缩和测定方法参照石利利等[5]的方法;在第20 d测定每个培养桶中全部植株的生物量(鲜重)。

1.3 数据分析

用SAS V9.1进行方差分析和非线性回归,计算毒死蜃水解常数 K 和半衰期 $t_{1/2}=0.693/K$ 。

2 结果和分析

2.1 植物对毒死蜃降解的贡献

试验进行20 d后,各处理毒死蜃浓度的变化情况如图1,残留浓度与其降解时间的关系,可用一级动力学反应方程很好的拟合(表1)。

无植物抑菌对照处理,试验期间毒死蜃的浓度变化幅度较小,而各植物处理毒死蜃浓度的降幅较大。培养液中毒死蜃第20 d的去除率,各植物处理组显著高于无植物抑菌对照($P<0.05$)。其中,无植物抑菌对照的去除率仅为31%,而各植物处理组的去除率均超过77%。各植物不抑菌处理的去除率高于抑菌处理,二者差异显著($P<0.05$)。氨苄青霉素的加入抑制了微生物的生长,毒死蜃在无菌条件下降解速率较低。植物和微生物存在的条件下,毒死蜃的半衰期缩短,仅为无植物抑菌对照的1/5~1/3。可见植物和微生物可加速毒死蜃的降解,缩短其在环境中的存留时间。

在本试验条件下,处理系统对毒死蜃的总降解速率常数(K)是各降解途径(自然水解、微生物和植物的作用)的降解速率常数之和,则植物的贡献 K 为植物抑菌处理与无植物抑菌对照处理的降解速率常数之差,微生物的贡献 K 为植物不抑菌处理与植物抑

表1 各处理毒死蜃一级动力学方程及第20 d的去除率

Table 1 Parameters of chlorpyrifos removal kinetics in different treatment

植物 Plant	处理 Treatment	毒死蜃降解的一级动力学方程 The kinetic equation of chlorpyrifos removal	半衰期 Half-life/d	第20 d 去除率 Removal percentage at 20 th day /%
无植物	抑菌对照	$y=5.022e^{-0.018x}$ ($r=0.991\ 3$)	36.86	30.87±1.28 e*
水生鸢尾	抑菌	$y=5.184\ 1e^{-0.066x}$ ($r=0.988\ 3$)	7.99	83.98±0.48 b
	不抑菌	$y=5.094\ 1e^{-0.100x}$ ($r=0.996\ 1$)	6.91	87.11±0.60 a
水葱	抑菌	$y=5.176\ 4e^{-0.078x}$ ($r=0.985\ 0$)	8.85	80.94±0.73 c
	不抑菌	$y=5.242\ 2e^{-0.095x}$ ($r=0.994\ 9$)	7.26	84.68±0.39 b
菖蒲	抑菌	$y=5.123\ 5e^{-0.077x}$ ($r=0.992\ 3$)	8.94	77.17±1.96 d
	不抑菌	$y=5.056\ 8e^{-0.089x}$ ($r=0.992\ 1$)	7.71	84.44±0.96 b

注:* 同列相同字母表示邓肯氏新复极差检验差异不显著($P>0.05$)。

The same letters within one column mean no significant difference by Duncan's new multiple range test ($P>0.05$).

菌处理的降解速率常数之差。据此,水生鸢尾、水葱和菖蒲的贡献 K 分别为 0.0679 d^{-1} 、 0.0595 d^{-1} 和 0.0587 d^{-1} , 3 种植物存在的条件下微生物的贡献 K 分别为 0.0136 d^{-1} 、 0.0171 d^{-1} 和 0.01241 d^{-1} 。各消解因子对农药的降解贡献率可采用各自的 K 值与总 K 值之比得到。水生鸢尾、水葱和菖蒲降解的贡献率分别是 67.70%、62.37% 和 65.29%, 对应的微生物的降解贡献率分别是 13.56%、17.92% 和 13.79%。

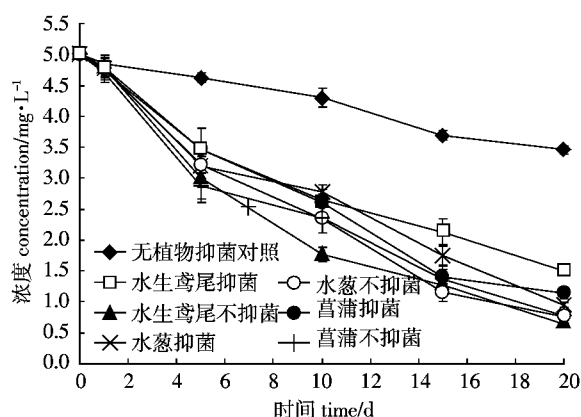


图1 各植物处理组溶液中毒死蜱浓度变化情况

Figure 1 The concentration of chlorpyrifos in hydroponic system

2.2 不同处理条件下植物的生物量变化

水生鸢尾、水葱和菖蒲在含毒死蜱的营养液中均可正常生长,但其 20 d 内生物量增量均显著低于空白对照 ($P < 0.05$)。此 3 种水生植物的鲜重增量抑菌条件下的低于不抑菌条件下的;二者差异,水生鸢尾和水葱的显著 ($P < 0.05$),菖蒲的则不显著 ($P > 0.05$)。其中,不抑菌条件下,水生鸢尾、水葱和菖蒲的鲜重增量与空白对照相比分别降低了 9.9%、26.0% 和 16.1%;而抑菌条件下,此 3 种水生植物的鲜重增量较空白对照减少了 17.2%、47.9% 和 28.0%。可见,水体中的微生物能促进植物生物量增加(图 2)。

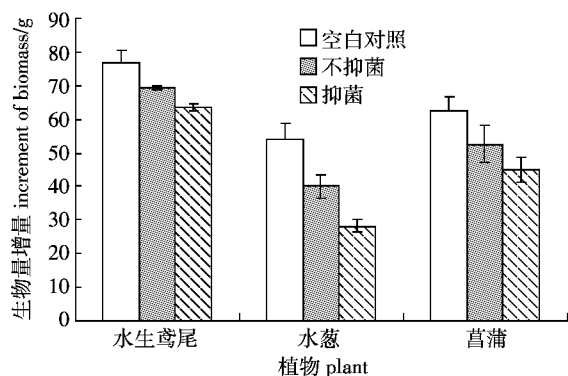


图2 不同处理水生植物生物量变化

Figure 2 The increment of plant biomass in different treatment

3 结论与讨论

利用植物修复毒死蜱污染水体是可行的。植物的存在提高了毒死蜱的降解速率常数,大幅缩短了毒死蜱的半衰期。本试验中,水生鸢尾、水葱和菖蒲降解的贡献率分别是 67.70%、62.37% 和 65.29%, 对应的微生物的降解贡献率也分别达 13.56%、17.92% 和 13.79%, 可见植物对毒死蜱的降解起主要作用。Nakamura 将工程菌接种到细香葱根区共同降解五氯酚,结果证实植物在修复受五氯酚污染土壤过程中起主要作用^[14],与本研究结果相似。但本文采用添加氨基青霉素的抑菌方法并不能抑制全部细菌和真菌,因此微生物贡献有可能被低估。植物种类不同,修复效率也不同;同时其根际微生物的降解贡献也不同。因为不同植物,生长速度、生物量、个体高矮和大小等生物学性状存在差异,植物本身的生物学性状直接关系到污染环境植物修复的效率。由于影响植物效率的因素十分复杂,本研究中植物对毒死蜱的去除率与其生物量增量的关系体现得并不明显。另外,不同植物,根际分泌物的数量和成分不同,根际微生物的丰度各异,微生物的降解贡献也表现出一定差异。有研究表明微生物可以缩短毒死蜱在土壤中的半衰期,但高浓度的残留限制微生物的降解作用^[15]。

本试验根据毒死蜱对藻类产生毒害的浓度设置为 $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该剂量会抑制水生鸢尾、水葱和菖蒲生物量的增加,但对植物的生长发育无明显不良影响。而且水生植物在生长环境抑菌和不抑菌条件下的生物量也有差异,前者低于后者。植物根际是微生物生长的良好场所,根分泌物为微生物提供了重要的营养和能量物质,植物的存在能够增加微生物的数量^[16]。Fletcher 等的研究表明,桑树、桑橙树和苹果树的根际产物黄酮类化合物和氧杂萜邻酮,可以刺激能降解多氯联苯和多环芳烃的微生物生长^[17]。同时,根际有益微生物种类和数量的增加,也会促进植物的生长。根际微生物有的可产生植物生长激素,有的可将有机养分转化为无机养分,提高植物利用难吸收养分的能力^[18]。另外,植物对污染物的防御可以通过根圈微生物对污染物的外部降解作用得到补充^[19]。毒死蜱对植物的毒害被降低到某个临界点以下,从而使植物能够耐受这种胁迫。

参考文献:

[1] 刘乾开. 新编农药使用手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1993:

- 84-86.
- LIU Qian-kai. New pesticide use manual[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Publishing House, 1993:84-86.
- [2] 田 芹,周志强,江树人,等.毒死蜃在环境水体中降解的研究[J].农业环境科学学报,2005,24(2):289-293.
- TIAN Qin, ZHOU Zhi-qiang, JIANG Shu-ren, et al. Degradation of chlorpyrifos in environmental water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2):289-293.
- [3] Tyler W, Lance J, Michael J. Examining the joint toxicity of chlorpyrifos and atrazine in the aquatic species: *Lepomis macrochirus*, *Pimephales promelas* and *Chironomus tentans*[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152:217-224.
- [4] 王 凌,黎先春,韩笑天,等.甲基对硫磷和毒死蜃对中肋骨条藻的联合毒性效应[J].中华医学研究杂志,2006,6(9):1015-1018.
- WANG Ling, LI Xian-chun, HAN Xiao-tian, et al. Study on the joint toxicity of methyl parathion and chlorpyrifos for skeleton macrostatum (Grev) Cleve[J]. *Journal of Chinese Medicine Research*, 2006, 6(9):1015-1018.
- [5] Hall L, Anderson R. Parametric and probabilistic analysis of historical chlorpyrifos surface water monitoring data from the San Joaquin River Watershed: 1991-2001[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, 150:275-298.
- [6] 刘丰茂.地表水、地下水和雨水中农药污染监测研究[D].北京:中国农业大学,2000:84.
- LIU Feng-mao. Study on the monitoring of pesticide contamination in ground water, surface water and rain[D]. Beijing:China Agriculture University, 2000:84.
- [7] 石利利,林玉锁,徐亦钢,等.毒死蜃农药环境行为研究[J].土壤与环境,2000,9(1):73-74.
- SHI Li-li, LIN Yu-suo, XU Yi-gang, et al. Studies on environmental behavior of chlorpyrifos pesticide[J]. *Soil and Environment Science*, 2000, 9(1):73-74.
- [8] 余向阳,赵于丁,王冬兰,等.毒死蜃和三唑磷对斑马鱼头部AChE活性影响及在鱼体内的富集[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2452-2455.
- YU Xiang-yang, ZHAO Yu-ding, WANG Dong-lan, et al. Impact on the activity of acetylcholinesterase (AChE) in head and bioconcentration in Zebrafish (*brachydanio rerio*) after chronic exposure to chlorpyrifos and triazophos[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2452-2455.
- [9] Elizabeth P S. Phytoremediation[J]. *Annual Review of Plant Physiology*, 2005, 56:15-39.
- [10] Moore M T, Schulz R, Cooper C M, et al. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(6):827-835.
- [11] Alexander M. Biodegradation of chemicals of environmental concerns[J]. *Science*, 1981, 211:132-138.
- [12] 辽宁省林业土壤研究所.环境污染与生物净化:水-土壤-植物[M].北京:科学出版社,1976:158-166.
- Institute of forestry and soil research of Liaoning Province. Environment pollution and biological purification: Water-soil-plant[M]. Beijing: Science Press, 1976:158-166.
- [13] 夏会龙,吴良欢,陶勤南.凤眼莲植物修复几种农药的效应[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2002,28(2):165-168.
- XIA Hui-long, WU Liang-huan, TAO Qin-nan. Phytoremediation of some pesticide by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Solms)[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric & Life Sci)*, 2002, 28(2):165-168.
- [14] Nakamura T, Motoyama T, Suzuki Y, et al. Biotransformation of pentachlorophenol by Chinese chive and a recombinant derivative of its rhizosphere-competent microorganism, *Pseudomonas gladioli* M-2196[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, 36:787-795.
- [15] 吴慧明,朱国念.毒死蜃在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究[J].农药学报,2003,5(4):65-69.
- WU Hui-ming, ZHU Guo-nian. Study on the degradation of chlorpyrifos in sterilized and nonsterilized soil [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2003, 5(4):65-69.
- [16] Morgan J A, Bending G D, White P J. Biological costs and benefits to plant-microbe interactions in the rhizosphere [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2005, 56:417.
- [17] Fletcher J S, Hegde R S. Release of phenols by perennial plant roots and their potential importance in bioremediation[J]. *Chemosphere*, 1995, 31:3009-3016.
- [18] 陆雅海,张福锁.根际微生物研究进展[J].土壤,2006,38(2):113-121.
- LU Ya-hai, ZHANG Fu-suo. The advances in rhizosphere microbiology[J]. *Soils*, 2006, 38(2):113-121.
- [19] Walton B T, Anderson T A. Plant-microbe treatment systems for toxic waste[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1992, 3:267-270.