

黑藻对有机氯农药去除特性研究

迟 杰, 张 雷, 吴万秀

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要:水生植物在水体污染修复中所起的作用越来越受到关注。采用室内培养方法,选取常见水生植物黑藻对 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的去除特性进行了研究。结果表明,黑藻对 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的降解符合一级反应动力学,降解速率常数分别为 0.086 、 0.103 d^{-1} 和 0.077 d^{-1} ; α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻中的富集系数均显著大于 1, 顺序为 p,p' -DDT > γ -HCH > α -HCH, 主要富集在叶中; 实验样品中均检出有 p,p' -DDT 的厌氧降解产物 p,p' -DDD 生成。

关键词:黑藻; 有机氯农药; 去除

中图分类号: X173 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)03-0559-05

Removal of Organochlorine Pesticides by *Hydrilla verticillata*

CHI Jie, ZHANG Lei, WU Wan-xiu

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The potential function of hydrophytes for field bioremediation has been more and more concerned. In this work, a common hydrophyte, *Hydrilla verticillata*, was selected to investigate its ability to remove α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT. The results showed that the biodegradation of α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT by *Hydrilla verticillata* followed first-order kinetics, and biodegradation rate constants were 0.086 , 0.103 d^{-1} and 0.077 d^{-1} , respectively. The bioconcentration factors of α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT by *Hydrilla verticillata* were significantly higher than 1, and in the order of p,p' -DDT > γ -HCH > α -HCH. α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT were mainly enriched in leaf. p,p' -DDD, the anaerobic product of p,p' -DDT, was detected in the experiment samples.

Keywords: *Hydrilla verticillata*; organochlorine pesticides; removal

有机氯农药(OCPs)是 20 世纪 80 年代前广泛使用的最主要和最有效的农药之一, OCPs 具有很强的亲脂性, 可通过食物链富集、传递, 最终在哺乳动物, 特别是人体脂肪组织中蓄积, 对人类的健康构成威胁。虽然自 20 世纪 70 年代末世界范围内就陆续禁止生产和使用 OCPs, 但由于 OCPs 在环境中十分稳定, 至今在环境中仍有较高残留^[1-3]。水生植物广泛分布在江河湖泊中, 茎和叶有很大的表面积, 其表皮富含油脂, 对疏水性有机物具有很强的吸附能力, 研究发现^[4]水生植物浮萍可以富集各种含氯、含氟化合物, 包括各种农药和抗抑郁药物, 摄取速度比细菌降解这些污染物的速度还要快。水生植物还可以有效降解有机污染物, Gao 等^[5-6]研究了灭菌水生植物伊乐藻、狐尾藻

和浮萍对有机磷农药和滴滴涕(DDT)的降解, 发现这 3 种水生植物可有效降解有机磷农药和 DDT, 8 d 有机磷农药的降解率可高达 95%, 6 d 后 DDT 的降解率高达 49%, 其在水体修复方面的潜力已经引起人们的广泛关注^[7]。目前, 有关水生植物对 OCPs 的去除研究尚不多见。

黑藻(*Hydrilla verticillata*)又名轮叶黑藻、水王孙、球丝草、灯笼草、轮叶水草等, 是水鳖科黑藻属植物。黑藻适应性强, 生长迅速, 繁殖很快, 在净化污染水体水质方面起到了重要的作用。因此, 本文选择黑藻和 OCPs(包括 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT)为研究对象, 对黑藻去除 OCPs 的特性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 沉水植物的培养

将从市场买来的黑藻用自来水冲洗干净后, 培养在盛有自来水的水族缸中大约 1~2 个星期, 使它们于

收稿日期: 2010-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20777052)

作者简介: 迟 杰(1964—), 女, 博士生导师, 主要研究方向为污染生态化学。E-mail: cjiechi@yahoo.com

实验室环境中稳定。取出黑藻,依次用自来水、灭菌水冲洗干净后放入灭菌水中培养,24 h 后转移到新的无菌水中培养。经检测^[7],细菌、真菌数量在 OCPs 去除实验中小于 $80 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2 有机氯农药的去除实验

以无水乙醇将 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 配制成浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合储备液。取处理好的黑藻约 1 g,尽量控干水分,放入装有 100 mL 灭菌自来水的锥形瓶中,加入 1 mL 上述混合储备液,摇匀后用铝箔封口。将锥形瓶置于恒温培养箱培养,培养条件为:光照强度 $(3\,000 \pm 100) \text{ lx}$,光照光暗周期 12 h:12 h,培养温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。于 0、4、9、24、48、96、144 h 和 192 h 取样,测定水相与植物相中 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的含量。每个点设定 3 个平行样,且在相同培养条件下用无植物实验作空白对照。实验周期内黑藻重量的增长幅度在 2% 以内,叶绿素含量无显著变化。

α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻茎、叶中分布:实验过程同去除实验。在 48 h 和 192 h 取样分别测定黑藻茎、叶中 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的含量。

1.3 样品分析

取 25 mL 水样,用 2.5 mL 正己烷萃取两次,每次振荡 10 min,合并萃取液,定容至 5 mL,GC-ECD 分析。

将黑藻用镊子取出,用蒸馏水冲洗植物表面,吸干表面水分后,称重、剪碎,放入组织研磨器,用 5 mL 的二氯甲烷研磨 5 min,然后将植物匀浆转移至离心管中,在 $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min,用滴管吸取二氯甲烷层到 10 mL 试管中,加入浓硫酸脱色,将上层溶液移至 10 mL 试管中,K-D 浓缩用 N_2 吹干,色谱进样前用正己烷定容至 5 mL。每次做 3 个平行样。

Agilent6890N 型气相色谱仪, μ -ECD; 色谱柱为 Agilent DB-35ms 气相毛细管柱 ($30.0 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);进样口温度 250°C ;检测器温度 300°C ; N_2 流量 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,不分流;进样量 $1 \mu\text{L}$;程序升温: $160^\circ\text{C} (0.5 \text{ min}) \rightarrow 15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 230^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 275^\circ\text{C} (3 \text{ min})$ 。 α -HCH、 γ -HCH、 p,p' -DDT 在水和黑藻中回收率分别为 92%~102% 和 90%~106%,相对标准偏差为 2%~10%。

脂肪测定采用索氏提取的方法^[8]。

2 结果与讨论

2.1 黑藻对有机氯农药的降解

α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻溶液中浓

度(即黑藻中浓度与水中浓度之和)随时间变化趋势见图 1 和图 2。实验结束时(192 h), α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的去除率分别为 70.1%、69.5% 和 54.5%。黑藻溶液中有有机氯农药浓度的减少包括光解、挥发、吸附等非生物过程和黑藻的降解过程。经拟合,此去除过程符合一级反应动力学,方程为:

$$\frac{dc}{dt} = -(k_p + k_N) \cdot c$$

式中: k_p 和 k_N 分别为黑藻的降解速率常数和非生物去除速率常数。

无植物对照实验中测得 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的去除率为 4.2%~6.8%,由此可计算出黑藻对有机氯农药的降解速率常数(表 1)。从数据可看出, p,p' -DDT 最难降解, γ -HCH 最容易降解。研究表明,六六六(HCHs)的生物降解首先是脱氯,轴线上的 Cl 原子越多降解越快(α -HCH、 γ -HCH 轴线 Cl 原子数分别为 2 和 3)^[9]。Garrison 等^[10]对灭菌的水生植物伊乐藻进行了研究,发现伊乐藻将 p,p' -DDT 和其对映体 o,p' -DDT 降解为 DDD 的半衰期为 1~3 d,明显快

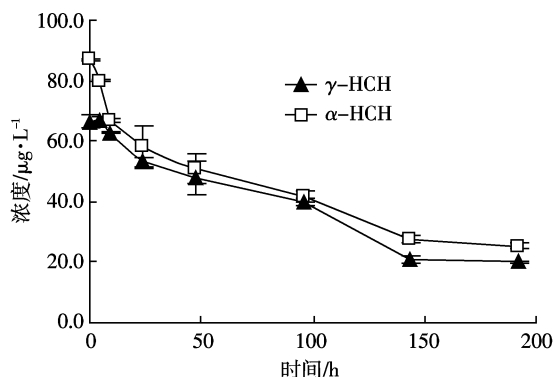


图 1 α -HCH 和 γ -HCH 在黑藻溶液中浓度变化
Figure 1 Concentrations of α -HCH and γ -HCH in *Hydrilla verticillata* solution

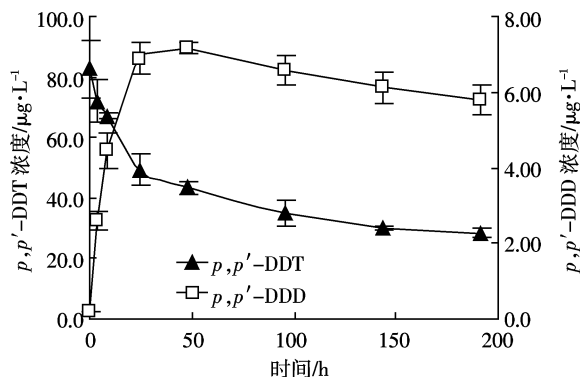


图 2 p,p' -DDT 和 p,p' -DDD 在黑藻溶液中浓度变化
Figure 2 Concentrations of p,p' -DDT and p,p' -DDD in *Hydrilla verticillata* solution

表1 黑藻对 α -HCH、 γ -HCH和 p,p' -DDT的降解速率常数(k)和半衰期(τ)

Table 1 Biodegradation rate constants and half-lives of α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT by *Hydrilla verticillata*

化合物	k/d^{-1}	τ/d	r
α -HCH	0.086	8.0	0.931 1
γ -HCH	0.103	6.7	0.914 0
p,p' -DDT	0.077	9.0	0.859 4

于本研究中的黑藻。不过, Gurrison 等的研究中, 植物与水的质量比为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 而本研究仅为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。此外, 影响植物降解污染物的因素很多, 如植物的生理结构、酶的种类及活性^[11]。

微生物降解是 OCPs 去除的重要途径之一。孙玉梅等^[12]取辽河流域满都户段的沉积物进行有机氯农药 p,p' -DDT 的厌氧微生物降解, 半衰期为 210 d。崔成云^[13]采集海河表层沉积物, 在 25°C 、厌氧条件下测得 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的半衰期分别为 15、10 d 和 26 d。赵旭等^[14]研究了沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -HCH、 p,p' -DDT 厌氧生物降解性的影响, 在无外加碳源的原沉积物中的半衰期为 35、77 d, 外加碳源后 γ -HCH、 p,p' -DDT 的半衰期提高为 10 d 和 13 d。与上述文献报道相比, 本研究中黑藻对 OCPs 的降解能力明显高于沉积物对其的降解。黑藻广泛存在于水体中, 其对有机污染物的降解作用不容忽视。

2.2 有机氯农药在黑藻中浓度变化趋势

图3和图4为 α -HCH、 γ -HCH和 p,p' -DDT在黑藻中浓度变化曲线。如图所示, 黑藻中 α -HCH、 γ -HCH和 p,p' -DDT的浓度表现为先上升后下降的趋势。 α -HCH、 γ -HCH在9 h达到最大值, 分别为 $590 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $680 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, p,p' -DDT在24 h达到最

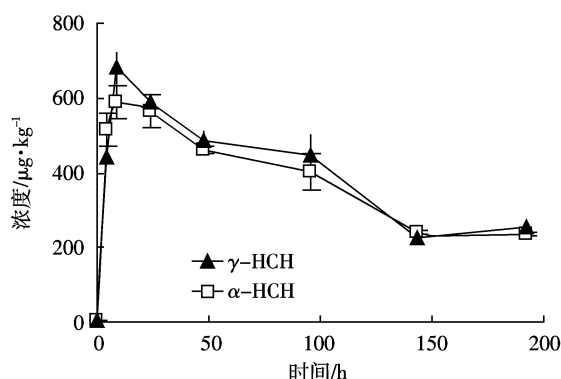


图3 α -HCH 和 γ -HCH 在黑藻中浓度变化
Figure 3 Concentrations of α -HCH and γ -HCH in *Hydrilla verticillata*

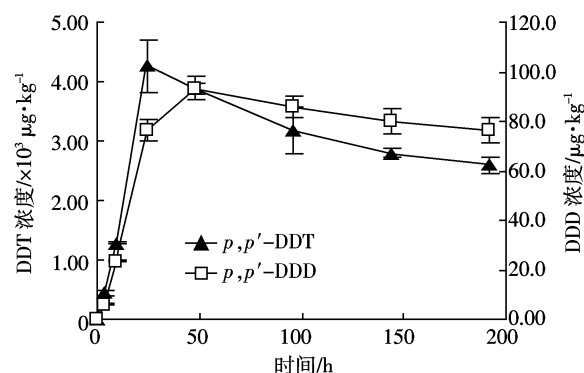


图4 p,p' -DDT 和 p,p' -DDD 在黑藻中浓度变化
Figure 4 Concentrations of p,p' -DDT and p,p' -DDD in *Hydrilla verticillata*

大值, 为 $4260 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻中的生物富集系数(BCFs)的变化趋势如图5和图6所示。可以看出, α -HCH、 γ -HCH 在 24 h, p,p' -DDT 在 48 h BCF 值趋于稳定, 稳定后的数值分别为 10.8、12.4 和 1044。 p,p' -DDT 的 BCF 值明显高于 α -HCH 和 γ -HCH, 这主要是由于 p,p' -DDT 的辛醇-水分配系数 K_{ow} 较高的缘故。 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 这 3 种 OCPs 的 BCF 值均显著大于 1, 说明 OCPs 这类疏水性有机污染物可以在黑藻中富集。

α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻茎、叶中的浓度分布见表2。可以看出, α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻叶中浓度高于茎中, 比值在 8 倍以上。有研究表明^[15], 植物对有机污染物, 尤其是疏水性有机物的吸附, 脂肪起重要的作用。本研究中黑藻茎、叶中脂肪浓度分别为 1.75% 和 2.26%, 叶是茎中的 1.3 倍, 远低于这 3 种 OCPs 在叶中的富集程度, 说明 OCPs 在茎、叶中浓度分布不仅受脂肪含量的影响, 还可能

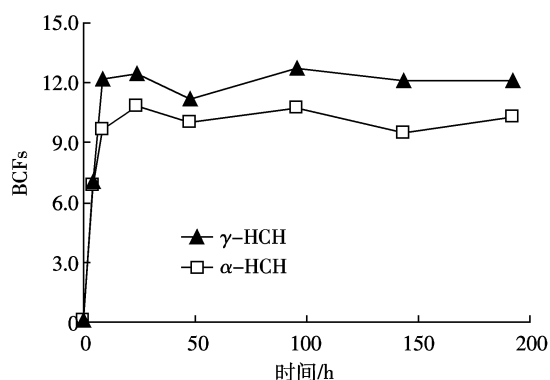


图5 α -HCH 和 γ -HCH 在黑藻中的 BCFs
Figure 5 BCFs of α -HCH and γ -HCH in *Hydrilla verticillata*

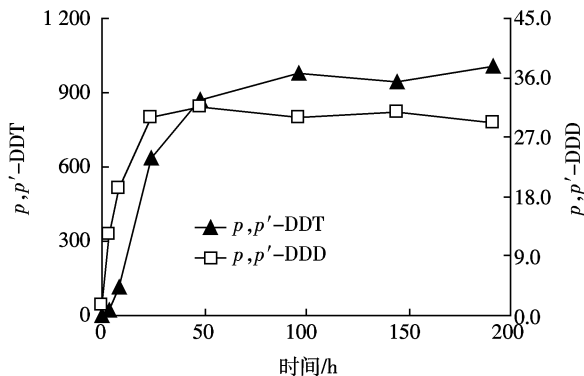


图 6 p,p' -DDT 和 p,p' -DDD 在黑藻中的 BCFs
Figure 6 BCFs of p,p' -DDT and p,p' -DDD in *Hydrilla verticillata*

表 2 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 在黑藻茎、叶中的浓度分布
Table 2 Distribution of α -HCH, γ -HCH and p,p' -DDT in stem and leaf of *Hydrilla verticillata*

项目	α -HCH		γ -HCH		p,p' -DDT	
	48 h	192 h	48 h	192 h	48 h	192 h
$C_{\text{leaf}}/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	897	463	956	506	7.22×10^3	5.21×10^3
$C_{\text{stem}}/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	79	31	116	49	603	316
$C_{\text{leaf}}/C_{\text{stem}}$	11.4	14.9	8.2	10.3	12.0	16.5

注: C_{leaf} 和 C_{stem} 分别表示黑藻中叶和茎中的浓度。

与茎、叶中降解酶活性等因素有关。

2.3 p,p' -DDT 的降解产物 p,p' -DDD

所有实验样品中均检出有 p,p' -DDD 生成。DDD 是厌氧条件下 DDT 的降解产物, 在好氧条件下 DDT 的降解产物为 DDE, 实验中并没有检出。其原因可能是由于黑藻中不含有将 DDT 降解为 DDE 的混合功能氧化酶^[6]。

p,p' -DDD 在黑藻溶液中浓度在 24 h 达到最大值(图 2), 是 p,p' -DDT 初始浓度的 14% 左右, 与此同时, p,p' -DDT 被降解了 40.4%, 这说明还有其他未知的降解产物生成。Garrison 等^[10] 在研究伊乐藻对 DDT 的降解时也同样检测到了 DDD, 没有 DDE 被检出。 p,p' -DDD 在黑藻中的浓度 48 h 达到最大值(图 4), 较 p,p' -DDT 晚, 为 $93.2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, BCF 值 24 h 达到最大值(图 6), 为 29.9, 显著低于 p,p' -DDT, 这主要与 p,p' -DDT 的 K_{ow} 值较高有关。

3 结论

(1) 黑藻对 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 的降解符合一级反应动力学, 降解速率常数分别为 0.086 、 $0.103\ \text{d}^{-1}$ 和 $0.077\ \text{d}^{-1}$ 。与文献相比, 黑藻对这 3 种

OCPs 的降解能力明显高于沉积物对其的降解, 黑藻对有机氯农药的降解作用不容忽视。

(2) 黑藻中的 BCF 值为 p,p' -DDT $\gg \gamma$ -HCH $> \alpha$ -HCH, 且均显著大于 1。 α -HCH、 γ -HCH 和 p,p' -DDT 主要富集在黑藻的叶中。

(3) 实验样品中均检出有 p,p' -DDT 的厌氧降解产物 p,p' -DDD 生成。

参考文献:

[1] Liu Z, Zhang H M, Tao M H, et al. Organochlorine pesticides in consumer fish and mollusks of Liaoning Province, China; distribution and human exposure implications[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 59: 444–453.

[2] Zhao Z H, Zhang L, Wu J L, et al. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77: 1191–1198.

[3] 张 明, 花日茂, 李学德, 等. 巢湖表层水体中有机氯农药的分布及其组成[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(1): 209–214.

ZHANG M, HUA R M, LI X D, et al. Distribution and composition of organochlorine pesticides in surface water body of Chaohu Lake[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(1): 209–214.

[4] Reinhold D, Saunder F M. Phytoremediation of fluorinated pollutants by duckweed[R]. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Paper number 067017, 2006 ASAE Annual Meeting.

[5] Gao J, Garrison A W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 6114–6120.

[6] Gao J, Garrison A W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of o,p' -DDT and p,p' -DDT by axenically cultivated aquatic plants [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 6121–6127.

[7] Hussain S, Siddique T, Arshad M, et al. Bioremediation and phytoremediation of pesticides: recent advances [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39: 843–907.

[8] Halling–Sorensen B, Nyholm N, Kusk K O, et al. Influence of nitrogen status on the bioconcentration of hydrophobic organic compounds to *Senecio jacobina* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 45: 33–42.

[9] 朱优峰, 徐晓白, 习志群. 有机氯农药在多介质环境中迁移转化的研究进展[J]. *自然科学进展*, 2003, 13: 910–914.

ZHU You-feng, XU Xiao-bai, XI Zhi-qun. Development of research on transport and transformation of organochlorine pesticides in multimedia environment[J]. *Progress in Natural Science*, 2003, 13: 910–914.

[10] Garrison A W, Nzengung J K, Avants J K, et al. Phytoremediation of p,p' -DDT and the enantiomers of o,p' -DDT[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1663–1670.

[11] 韩 阳, 李雪梅, 朱延姝, 等. 环境污染与植物功能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 53–67.

HAN Yang, LI Xue-mei, ZHU Yan-zhu, et al. Environmental pollution

- and vegetation function[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2005: 53–67.
- [12] 孙玉梅. 天然水沉积物中吸附态多氯代有机物缺氧脱氯特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- SUN Yu-mei. Studies on the absorbed anaerobic dechlorination of poly-chlorinated aromatic compounds in natural sediments[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [13] 崔成云. 有机氯农药在海河沉积物中生物降解特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- CUI Chen -yun. Study on biodegradation characteristics of organochlorine pesticides in sediment of Haihe River[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [14] 赵 旭, 赵慧敏, 陈 硕, 等. 沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -HCH、 p 、 p' -DDT 缺氧生物降解性影响[J]. 环境科学, 2002, 23: 115–117.
- ZHAO Xu, ZHAO Hui-min, CHEN Shuo, et al. The effects of organic matter and hydrous metal oxides on the anaerobic degradation of γ -HCH, p , p' -DDT in Liaohe River sediments[J]. *Environmental Science*, 2002, 23: 115–117.
- [15] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry[M]. 2nd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003: 178–181.
- [16] Pereira W E, Domagalski J L, Hostettler F D, et al. Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin River and tributaries, California[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15: 172–180.