

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20190506001

黄晓丽, 黄丽, 高磊, 等. 空心菜对水中3种除草剂的去除作用[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(6): 334-343

Huang X L, Huang L, Gao L, et al. Effects of water spinach on the removal of three herbicides in water [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 334-343 (in Chinese)

空心菜对水中3种除草剂的去除作用

黄晓丽¹, 黄丽¹, 高磊¹, 陈中祥¹, 王鹏¹, 覃东立^{1,2,*}

1. 中国水产科学研究院黑龙江水产研究所, 哈尔滨 150070

2. 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141

收稿日期: 2019-05-06 录用日期: 2019-09-05

摘要: 为探讨空心菜对水溶液中典型除草剂的去除作用, 采用静态水培实验方法, 研究了空心菜水培溶液中丙草胺、丁草胺和恶草酮3种除草剂去除的动力学过程、空心菜生长状况及空心菜对除草剂的富集情况。结果表明, 在50~1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下, 空心菜在丙草胺和丁草胺水溶液中生长状况良好, 但在较高浓度($\geq 250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)恶草酮水溶液中无法生长; 在抑菌处理下, 空心菜培养水溶液中丁草胺、丙草胺和恶草酮3种除草剂的平均去除率比无植物组分别提高了65.19%、70.49%和10.50%; 丙草胺和丁草胺的去除过程基本符合一级动力学反应方程, 且去除反应速率常数受除草剂浓度影响较为明显。植物组织中丙草胺和丁草胺在根中的残留浓度显著高于茎叶中。研究表明, 空心菜能够促进水溶液中丙草胺和丁草胺的去除, 植物代谢、吸收与根系吸附占主导作用。

关键词: 除草剂; 空心菜; 植物修复

文章编号: 1673-5897(2020)6-334-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Effects of Water Spinach on the Removal of Three Herbicides in Water

Huang Xiaoli¹, Huang Li¹, Gao Lei¹, Chen Zhongxiang¹, Wang Peng¹, Qin Dongli^{1,2,*}

1. Heilongjiang River Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Harbin 150070, China

2. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100141, China

Received 6 May 2019 accepted 5 September 2019

Abstract: In order to investigate the removal efficiency of the herbicides by water spinach (*Ipomoea aquatica*), the hydroponic culture was conducted to study the removal kinetics of three herbicides (pretilachlor, butachlor and oxadiazon). The growth status of plant and the herbicides enrichment by water spinach were also studied during this hydroponic culture process. The results showed that the water spinach grew well when the concentrations of pretilachlor and butachlor were between 50 ~ 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, but it could not survive in the oxadiazon aqueous solution if oxadiazon concentration was greater than 250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Compared with the control group (non-plant group), the removal efficiencies of pretilachlor, butachlor and oxadiazon in water spinach group were increased by 65.19%, 70.49%, and 10.50%, respectively. The removal processes of pretilachlor and butachlor accorded with the first-order kinetic reaction equation, and the removal reaction rate constant was significantly affected by the herbicide con-

基金项目: 黑龙江省青年科学基金资助项目(QC2017033); 国家公益性行业(农业)科研专项(201503108)

第一作者: 黄晓丽(1986—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为水环境污染控制与生态修复, E-mail: huangxiaoli@hrfri.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: qd1978@163.com

centration. The pretilachlor and butachlor concentrations in roots were both significantly higher than that in stems and leaves. This study indicated that the water spinach could effectively remove the pretilachlor and butachlor in aqueous solution through growth metabolism and roots absorption.

Keywords: herbicide; water spinach; phytoremediation

除草剂(herbicide)是一类用于选择性地消灭或抑制植物生长的农药。目前农业生产中常用的除草剂具有毒性低和半衰期短的特点,但由于其使用量大且使用频率高,导致了其在环境中的“持续性”存在。除草剂类污染物已成为全球最普遍的有机污染物之一,主要来自于农田退水、地表径流和生产除草剂的工厂废水排放等。不同区域的土壤/沉积物、地表水和地下水中均检测到了这类污染物的存在^[1-3],而此类污染物导致的环境问题是当前国际上环境污染防治的焦点。三嗪类(阿特拉津、扑草净等)、酰胺类(乙草胺、丙草胺等)和取代杂环类(恶草酮等)农药是我国用量较大的除草剂。我国东辽河流域旱田区地表水体中阿特拉津的浓度为 $9.71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,非旱田区地表水体中的浓度为 $8.85 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4];东北地区水源水中乙草胺的最大浓度为 $1\ 054.90 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5];我国重点流域地表水 2013—2014 年间检测到的乙草胺最大残留浓度为 $579.90 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,恶草酮最大残留浓度为 $32.60 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6],某地淡水养殖池塘表层水体中阿特拉津、丙草胺、丁草胺和乙草胺的检出率为 100%,最大残留量为 $1\ 671.30 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7]。除草剂类污染物对水生生态环境中的鱼类、浮游生物及水生植物等具有一定毒性,例如,高浓度酰胺类除草剂会抑制铜绿微囊藻的生长,且该影响存在明显的滞后效应和剂量-效应关系^[8];10% 恶唑酰草胺乳油和 13% 恶草酮乳油对斑马鱼和羊角月牙藻的毒性分别为中毒和高毒^[9];阿特拉津胁迫 60 d 对菹草和穗花狐尾藻的生长均具有显著抑制作用^[10]。总体而言,上述除草剂在我国地表水环境中普遍存在并具有潜在生态风险。

水体中的有机污染物可通过水生植物转移或吸收固定、根系微生物作用等方式被去除。湿地植物或水生植物的吸附和吸收作用在缓解和消除农药面源污染的过程中发挥着重要的作用^[11]。湿地植物的存在能够吸附甲基对硫磷^[12]和毒死蜱^[13],限制其从水相转移至固相中。国内外学者对水生植物去除农药的能力进行了相关的研究,证实凤眼莲可提高水溶液中甲基对硫磷、乙硫磷、三氯杀螨醇和三氟氯氰菊酯的降解速度^[14-15];水葱、香蒲和石菖蒲均能显著

促进水溶液中乐果的降解,去除能力为水葱>香蒲>石菖蒲^[16];水生鸢尾、水葱和菖蒲水培系统中毒死蜱的去除率显著高于无植物对照^[17];藨草^[18]、香蒲^[19]和芦苇^[20]等水生植物均被证明可以吸附和吸收农药;菹草和穗花狐尾藻体内的谷胱甘肽对阿特拉津及其产生的活性氧具有一定去除作用,并通过合成共轭物来缓解阿特拉津对沉水植物的毒害^[10]。

蕹菜,俗称空心菜,其耐受性强、生长迅速、根系发达,对土壤或水体中氮、磷、重金属和有机物等污染物去除效果显著^[21-22],已被广泛应用于污染土壤或水体的修复。本研究结合实际情况,以目前国内普遍使用的丙草胺、丁草胺和恶草酮 3 种除草剂为研究对象,采用静态水培法,考察了 3 种除草剂水溶液中空心菜的生长状况,监测了空心菜-水体系中 3 种除草剂浓度的梯度变化。在此基础上,研究了空心菜促进除草剂去除的动力学过程,旨在为有机污染水体修复提供参考数据及科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

实验植物为大叶白梗空心菜,空心菜种子在无污染物的温室条件下土培培养 4 周以上。选取长势一致、生长良好的土培植株(径高 $15.62 \text{ cm}\pm 3.43 \text{ cm}$),用去离子水洗净根部,然后移入无污染的霍格兰氏营养液中预培养 7 d,待长出新根后开始实验^[23]。

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(安捷伦科技有限公司,美国);N-EVAPTM 112 氮吹仪(Organomation Associate 公司,美国);PB 602-N 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,中国);KQ 700E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司,中国);Syncore 多样品定量浓缩/平行蒸发仪(瑞士步琦有限公司,瑞士)。XEVO TQ-S 超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪(沃特世科技有限公司,美国),配有 ESI 离子源;Infinity 5010 氮气发生器(毕克气体仪器贸易有限公司,英国);ASE350 加速溶剂萃取仪(赛默飞世尔科技有限公司,美国);Milli-Q 超纯水机(密理博有限公司,美国)。丙草胺和丁草胺标准品均购自国家标准物质研究中心;恶草酮标准品溶液浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,购自农业农村部环境保护科

研监测所。二氯甲烷、乙腈、正己烷、环己烷、乙酸乙酯和甲醇均为质谱纯,购自上海安谱实验科技股份有限公司;无水硫酸钠(650 °C 烘烤 2 h)和霍格兰氏营养液配制所用的试剂均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司。

1.2 实验设计

根据除草剂在田间施用浓度,农药浓度设置 50、100、250、500 和 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在烧杯中加入 2.0 L 含不同浓度农药的霍格兰氏营养液,移入经过预培养长势一致的水培空心菜植株,在室内临窗自然光条件下培养。为了避免微生物对实验结果的影响,培养液中加入 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基青霉素。每个浓度设置不加植物只加农药的空白对照,考察水溶液中受试农药的自然降解情况,对比分析植物对水溶液中受试农药的去除情况;设置不加农药只加植物的对照组,以对比植物在有无农药条件下的生长状况,每个处理组设 3 个平行。调节各实验组营养液初始 pH 为 6.8 ± 0.3 。每 24 h 向各处理组添加配制好的营养液并混合均匀,保持培养液体积不变。实验过程中,分别在培养 0、1、2、3、5、7、10 和 16 d 采集水体样品,测定水体中农药残留浓度,比较空心菜对不同农药的去除效果并进行动力学分析。在培养第 17 天取出植物,测定空心菜不同组织部位中 3 种农药的残余量。

1.3 水溶液中除草剂残留分析

取 5 mL 采集的水样,过膜,稀释,使用 PEP 小柱富集。PEP 小柱依次用 5 mL 甲醇和超纯水活化。富集好的小柱使用 10 mL 丙酮和 5 mL 二氯甲烷洗脱,洗脱液经无水硫酸钠脱水后氮吹,正己烷定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,利用气相色谱-质谱联用仪对溶液中的乙草胺和丙草胺定量分析^[24]。取 1 mL 采集的水样,稀释后滤纸过滤,使用 HLB 固相萃取小柱富集。HLB 固相萃取小柱依次用 2 mL 甲醇和超纯水活化。富集好的小柱使用 1.0 mL 的体积分数为 3% 的甲醇水溶液和 1.0 mL 乙腈洗脱,氮吹,定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,利用液相色谱串联质谱分析恶草酮的浓度^[25]。

1.4 空心菜体内除草剂残留分析

称取剪碎的空心菜样品 5 g(精确至 0.001 g),与 5 mL 超纯水、2 g NaCl 和 10 mL 乙腈混匀,旋涡 2 min 后超声萃取 2 h,再加入 10 mL 二氯甲烷,旋涡 2 min 后离心收集上清液。使用弗罗里硅土固相柱富集,10 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(V: V=1:9)

洗脱,洗脱液经旋转蒸发至约 0.5 mL,加正己烷定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,用气相色谱-质谱联用仪定量分析乙草胺和丙草胺的浓度。准确称取剪碎的空心菜样品 5 g(精确至 0.001 g),加 20 mL 环己烷和乙酸乙酯混合液(V: V=1:2),涡旋 2 min 后超声萃取 10 min。采用 C18 固相萃取柱对样品进行净化处理,流动相定容,利用液相色谱串联质谱分析恶草酮的浓度。

1.5 质量控制

为保证监测数据的可靠性和真实性,从玻璃仪器的清洗、采样介质前处理到样品的采集、保存和萃取等全过程都严格按照美国环境保护局(US EPA)的质量保证和质量控制(QA/QC)要求进行操作和监控。检测过程中加入平行样品和溶剂空白样品,进行加标回收率检测。经检验,溶剂空白样品中目标化合物浓度绝大多数低于检测限;水体中农药的平均回收率为 72% ~ 114%,相对标准偏差(RSD)为 4.0% ~ 13.5%;植物中农药的平均回收率为 70% ~ 119%,RSD 为 1.5% ~ 14.6%。方法对水体中农药的检出限:丙草胺 2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,丁草胺 2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,恶草酮 0.15 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。植物中农药的检出限:恶草酮、丙草胺和丁草胺均为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.6 数据统计与分析

采用相对生长速率(RGR)(d^{-1})来衡量空心菜经不同浓度农药培养前后的生长状况^[26]。

$$\text{RGR} = (\ln W_2 - \ln W_1) / t$$

式中: W_1 和 W_2 分别为第 1 次和第 2 次测定时的植物干重(g), t 为 2 次测定间隔的时间。

数据采用平均值 \pm 标准差表示,运用 SPSS 20.0 中的单因素方差分析(One way ANOVA)对不同浓度除草剂对空心菜生物量变化及其吸收累积差异性进行分析。

2 结果(Results)

2.1 空心菜在 3 种除草剂溶液中的生长情况

水培条件下,在不同浓度的丙草胺和丁草胺溶液中空心菜均能正常生长,在 16 d 的培养中长势良好,生长旺盛(表 1),单株植物的平均茎叶生物量和总生物量均在 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液中达到最高值。其中,平均茎叶生物量分别为 1.73 g 和 2.23 g,平均总生物量分别为 2.34 g 和 2.96 g。不同浓度的丙草胺和丁草胺溶液培养下,空心菜的平均茎叶生物量、根生物量和总生物量均具有显著性差异($P < 0.05$)。在 50 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙草胺溶液中培养下,空心菜 3 种

生物量均高于对照组,但不具有显著性差异($P>0.05$);较高浓度($250 \sim 1\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)丙草胺溶液抑制了空心菜的生长,平均根生物量和总生物量均显著低于对照组($P<0.05$)。低浓度($50 \sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)丁草胺溶液促进了空心菜的生长,3种生物量均显著高于对照组($P<0.05$);高浓度($500 \sim 1\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)丁草胺溶液抑制了空心菜的生长,3种生物量均低于对照组,其中根生物量与对照组具有显著性差异($P<0.05$)。

在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 恶草酮水溶液中,单株植物的平均茎叶生物量和总生物量达到最大值,分别为 1.74 g 和 1.89 g 。较高浓度恶草酮溶液($\geq 250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)培养下,空心菜在实验初期就出现枯黄现象,并逐渐枯萎死亡;在较低浓度($\leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的恶草酮溶液中,空心菜初期能够正常生长,但实验末期出现枯黄现象,部分死亡。在不同浓度($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)恶草酮溶液培养下,空心菜的平均茎叶生物量、根生物量和总生物量均具有显著性差异($P<0.05$)。

低浓度($50 \sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)恶草酮溶液即可抑制空心菜的生长,根生物量和总生物量均显著低于对照组($P<0.05$)。相同除草剂浓度下,空心菜的总生物量由大到小的顺序为丁草胺>丙草胺>恶草酮。

相同浓度条件下,空心菜的 RGR 由大到小的顺序为丁草胺>丙草胺>恶草酮。空心菜在的丙草胺和丁草胺溶液培养中长势较快,在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下达到最高 RGR,分别为 0.13 d^{-1} 和 0.14 d^{-1} 。空心菜的 RGR 随着除草剂浓度的增加而逐渐降低。在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 恶草酮溶液中,空心菜的生长均比在其他2种除草剂溶液中的生长慢,RGR 分别为 0.11 d^{-1} 和 0.092 d^{-1} ,显著低于同浓度下的丙草胺和丁草胺溶液中的 RGR($P<0.05$)。

在 16 d 的培养中,不同除草剂及不同浓度培养条件下,空心菜的根系生长情况不同。在所有浓度的丙草胺和丁草胺溶液中,空心菜根系生长旺盛,较发达,产生了大量不定根。在较低浓度($\leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

表1 不同除草剂对空心菜生长的影响

Table 1 Effect of different herbicides on the growth of water spinach

除草剂 Herbicide	生长状况 Growth				
	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	茎叶生物量/g	根生物量/g	总生物量/g	RGR/ d^{-1}
	Concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Stem and leaf phytomass/g	Root phytomass/g	Total phytomass/g	
Control (培养 0 d) Control (cultured 0 d)	0	0.26 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0.31 ± 0.04	-
Control (培养 16 d) Control (cultured 16 d)	0	1.56 ± 0.29	0.49 ± 0.09	2.15 ± 0.39	0.12 ± 0.012
丙草胺 Pretilachlor	50	1.73 ± 0.01^a	0.51 ± 0.01^a	2.34 ± 0.01^a	0.13 ± 0.001^a
	100	1.67 ± 0.02^a	0.50 ± 0.01^a	2.27 ± 0.02^a	0.12 ± 0.003^a
	250	1.65 ± 0.23^a	0.24 ± 0.04^b	1.81 ± 0.26^b	0.11 ± 0.003^b
	500	1.68 ± 0.05^a	0.14 ± 0.02^c	1.66 ± 0.07^b	0.10 ± 0.002^{bc}
	1 000	1.22 ± 0.04^b	0.13 ± 0.01^c	1.25 ± 0.05^c	0.086 ± 0.003^c
丁草胺 Butachlor	50	2.23 ± 0.02^a	0.62 ± 0.01^a	2.96 ± 0.03^a	0.14 ± 0.0002^a
	100	2.07 ± 0.12^a	0.54 ± 0.02^b	2.68 ± 0.13^b	0.13 ± 0.001^a
	250	1.85 ± 0.06^b	0.44 ± 0.04^c	2.32 ± 0.11^c	0.13 ± 0.009^b
	500	1.69 ± 0.04^{bc}	0.25 ± 0.03^d	1.85 ± 0.06^d	0.11 ± 0.003^c
	1 000	1.52 ± 0.05^c	0.20 ± 0.02^d	1.63 ± 0.07^d	0.10 ± 0.002^d
恶草酮 Oxadiazon	50	1.74 ± 0.05	0.24 ± 0.02	1.89 ± 0.06	0.11 ± 0.002
	100	1.40 ± 0.04	0.10 ± 0.01	1.36 ± 0.05	0.092 ± 0.002
	250	死亡 Death	死亡 Death	死亡 Death	-
	500	死亡 Death	死亡 Death	死亡 Death	-
	1 000	死亡 Death	死亡 Death	死亡 Death	-

注:RGR 表示相对生长速率;表中丙草胺和丁草胺的同列数据中不同肩注字母表示不同胁迫浓度下有显著差异($P<0.05$)。

Note: RGR stands for relative growth rate; data in the same column for pretilachlor and butachlor with different superscripts are significantly different between different concentration treatments ($P<0.05$).

恶草酮溶液中,空心菜的根系也有所生长,但有部分根出现腐烂死亡,这可能与其恶草酮对空心菜的毒性有关。总体上,空心菜的根能够在丙草胺、丁草胺和低浓度恶草酮溶液中生长,单株根系的平均生物量在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下达到最大值,分别为 0.51、0.62 和 0.24 g。在相同除草剂浓度下,根生物量由大到小的顺序为丁草胺>丙草胺>恶草酮,且差异达到显著水平($P<0.05$)。

2.2 空心菜对水溶液中 3 种农药去除效果的比较

经过 16 d 的培养(图 1(a)),空心菜对丙草胺、丁草胺和恶草酮的平均去除率分别为 87.37%、97.09% 和 33.47%,显著高于无植物对照组($P<0.05$),丙草胺、丁草胺和恶草酮的光解和水解贡献

率分别为 22.19%、26.60% 和 22.97%(图 1(a))。随着水溶液中丙草胺和丁草胺浓度的增加,两者去除率逐渐降低(图 1(a)~图 1(d))。在 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下,空心菜对丙草胺的去除率显著降低($P<0.05$),当溶液浓度达到 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率仅为 65.15%。丁草胺的去除率在 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下为 86.52%,与 $50\sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 培养浓度下的去除率相比显著降低($P<0.05$)。空心菜对 3 种除草剂的去除效果由大到小依次为:丁草胺>丙草胺>恶草酮。结合植物生长情况分析,空心菜去除这 3 种除草剂的能力与植物的生长状况密切相关。在相同除草剂浓度条件下,丁草胺溶液中的空心菜生长状况最好,相应的除草剂去除效率最高。

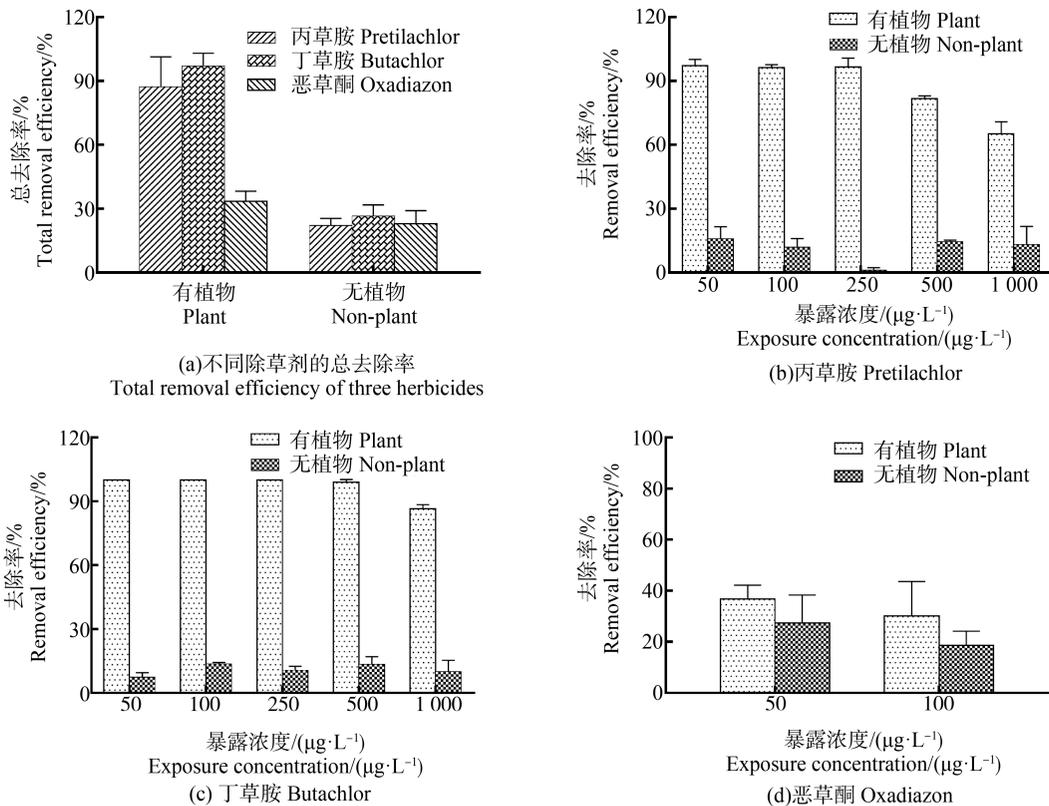


图 1 空心菜对 3 种除草剂的去除率

Fig. 1 Removal efficiency of three herbicide cultivated with water spinach

2.3 水溶液中 3 种除草剂的去除动力学过程

水溶液中 3 种除草剂浓度下降过程如图 2 所示。在不同起始浓度条件下,水溶液中的丙草胺和丁草胺在前 72 h 去除速率较快。空心菜对 3 种除草剂的去除效率由大到小的顺序为丁草胺>丙草胺>恶草酮。在实验浓度范围内,一级动力学反应方

程 $c_t = c_0 e^{-kt}$ 能够较好地模拟丙草胺和丁草胺在水溶液中的去除过程,拟合参数如表 2 所示。水溶液中恶草酮的去除速率较慢,浓度起伏变化较大,无明显趋势,其去除过程拟合结果不符合一级动力学反应方程。起始浓度对水溶液中 3 种除草剂的去除有一定的影响,反应速率常数呈先上升后下降的趋势。

当低于某浓度时(丙草胺 $\leq 250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 丁草胺 $\leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 反应速率常数逐渐上升, 当超过一定浓度时($\geq 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)则相反。起始浓度为 $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 丙草胺反应速率常数达到最大值 0.0357 ; 起始浓度为 $1\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 丙草胺反应速率常数达到最小值 0.0032 。丁草胺反应速率常数在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 起始浓度下达到最大值 0.148 , $1\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最小值 0.0302 。

2.4 空心菜对 3 种农药的吸收与累积

在不同浓度除草剂溶液培养下, 空心菜的根、茎和叶中除草剂残留情况如图 3 所示。3 种除草剂在空心菜中残留浓度由大到小的顺序为丙草胺 > 丁草胺 > 恶草酮。丙草胺和丁草胺在空心菜不同组织中残留量均表现出相同的规律, 主要集中在根系, 茎和

叶中较少, 按从大到小的顺序为: 根 > 茎 > 叶。培养 16 d 后, 不同浓度下的丙草胺在空心菜的根、茎和叶中的残留浓度范围分别为 $9.46 \sim 284.80$ 、 $1.092 \sim 24.83$ 和 $0.64 \sim 1.24 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同浓度下的丁草胺在空心菜的根、茎和叶中的残留浓度范围分别为 $0.90 \sim 114.00$ 、 $0.51 \sim 6.46$ 和 $0.097 \sim 0.670 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在实验浓度范围内水溶液中的丙草胺和丁草胺浓度变化对吸收富集量影响较大, 处理浓度越高, 空心菜根和茎中的残留浓度越大, 但叶片中的残留浓度变化不大, 且根系中残留浓度显著大于茎和叶 ($P < 0.05$)。恶草酮在空心菜的根、茎和叶中的残留浓度也表现为根 > 茎 > 叶, 残留浓度范围分别为 $4.92 \sim 3.60$ 、 $3.56 \sim 3.79$ 和 $1.05 \sim 2.48 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根与叶中的残留浓度差异显著 ($P < 0.05$), 且随处理浓度增加而无明显变化。

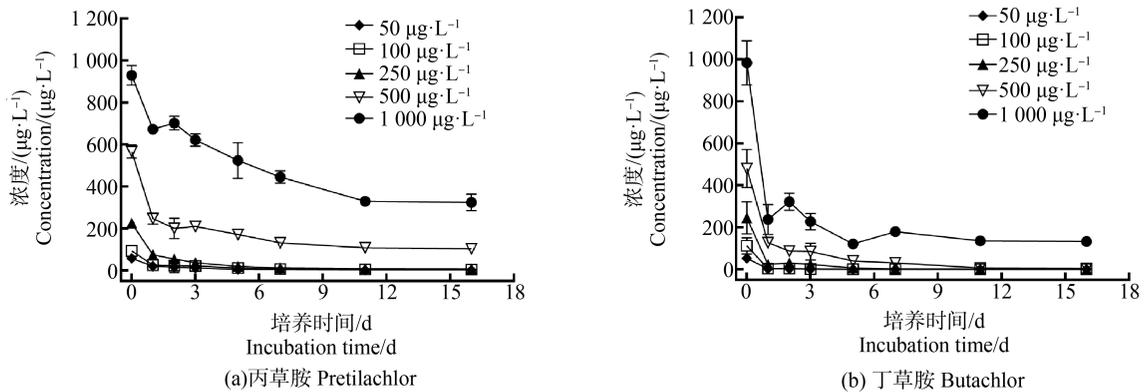


图 2 培养空心菜的水溶液中丙草胺和丁草胺浓度变化图

Fig. 2 The concentrations of pretilachlor and butachlor in water cultivate with water spinach

表 2 不同处理下 2 种除草剂去除曲线一级动力学方程拟合参数

Table 2 Parameters of removal kinetics of two herbicides in different treatments

除草剂 Herbicide	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	一级动力学方程拟合参数 Parameters of first-order kinetics equation			
		c_e	c_0	k	R^2
丙草胺 Pretilachlor	50	58.02	55.38	0.0303	0.947
	100	92.79	87.86	0.0345	0.883
	250	225.30	218.18	0.0357	0.955
	500	567.38	443.14	0.00967	0.670
	1 000	930.72	812.69	0.0032	0.890
丁草胺 Butachlor	50	52.56	52.55	0.134	0.997
	100	112.10	112.10	0.148	0.999
	250	245.77	245.33	0.095	0.972
	500	481.05	470.27	0.0451	0.944
	1 000	985.10	908.53	0.0302	0.728

注: c_0 为除草剂的拟合起始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k 为去除速率常数(d^{-1}); c_e 为除草剂的实际起始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

Notes: c_0 is the initial concentration of herbicide for fitting ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k is removal rate constant (d^{-1}); c_e is the actual initial concentration of herbicide

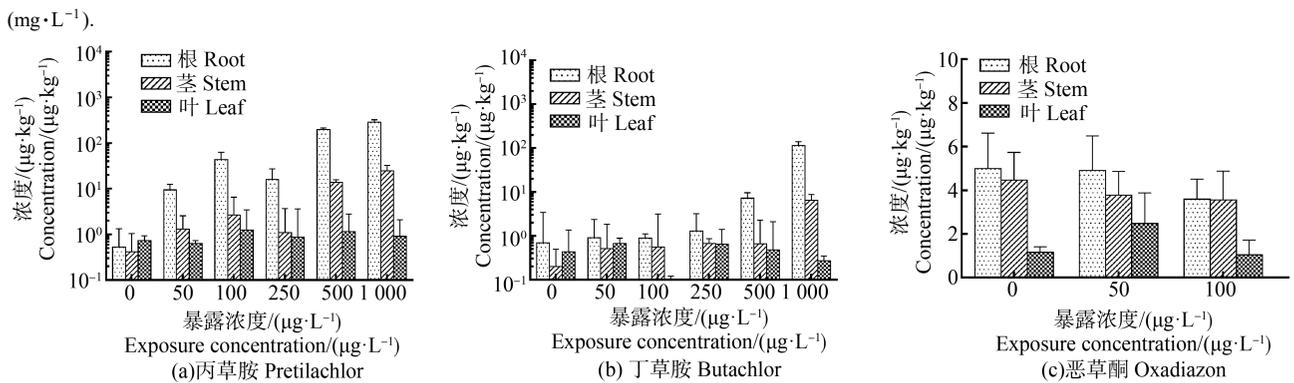


图3 空心菜中3种除草剂的残留浓度

Fig. 3 Residual concentration of three herbicides in water spinach

3 讨论 (Discussion)

不同种植物对除草剂的敏感性差异较大^[27]。丙草胺和丁草胺为内吸传导性氯代酰胺类除草剂,此类除草剂的选择性较高,对稗草等禾本科杂草有特效,对水稻等其他作物安全^[28]。在本研究实验浓度下,虽然与水稻等生长特性存在一定差异,但空心菜在不同实验浓度的丙草胺和丁草胺溶液中生长状态良好,根系发达,成活率为100%。恶草酮为触杀型有机杂环类除草剂,空心菜对其较为敏感,在较高恶草酮浓度($\geq 250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)下全部死亡,只能在 $\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下正常生长。尽管除草剂对其他植物的作用较小,但由于施用剂量、环境条件等因素的影响,仍会对植物的生长产生负面影响,造成植株矮化、生长缓慢和根系活力降低等^[29-31]。在本研究中,低浓度($50 \sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的丙草胺和丁草胺溶液促进了空心菜的生长,但随着丙草胺和丁草胺实验浓度的升高,空心菜茎叶和根的生长量逐渐降低,生长受到抑制。这一结果与丁草胺对湿地芦苇与水稻的影响相似,随着丁草胺处理浓度的增加($360 \sim 1440 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),芦苇植株增长量降低^[29],丁草胺在 $6.88 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度时引起水稻根生长抑制和总植株干重下降^[30]。丁草胺暴露($>5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)会破坏黑麦草幼苗细胞和妨碍细根的生长,进而导致植物发育迟缓^[31]。

本研究添加了氨苄青霉素来抑菌,且高浓度农药对微生物的活性有一定的抑制作用^[29,32-33],因此,分析时忽略了体系内微生物的作用。考虑到氨苄青霉素并不能抑制所有微生物的生长,本研究中微生物仍会起到一定作用。其他水生植物对除草剂去除的研究结果表明^[17],非抑菌条件下微生物对农药的降解贡献率相对较小,植物仍起主导作用。本实验中空心菜处理组的除草剂去除效率显著高于无植物

对照组,表明空心菜的吸附、吸收、代谢与富集作用的确可以加速水溶液中3种除草剂的去除,缩短其在水溶液中的半衰期。已有研究表明,植物生长能够增强丁草胺在小麦根围区域的降解^[34];芦苇、茭白和菖蒲被证实可用于丁草胺降解,且菖蒲的降解效率最高^[27]。

与恶草酮相比,空心菜对丙草胺和丁草胺的敏感性较低,具有一定耐药性,但耐药程度有限,这在空心菜对丙草胺和丁草胺的去除反应速率常数与除草剂浓度关系上体现较为明显。高浓度下($\geq 1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),空心菜的相对生长速率和对除草剂的去除反应速率常数均受到显著影响。水溶液中除草剂的去除主要通过植物的吸收与代谢来实现,根系受损将影响体系内除草剂的去除。研究证实,高浓度丁草胺暴露下,植物细根生长会受到抑制进而影响其生长与发育^[31]。除草剂的选择性及植物对不同除草剂的敏感性差异可归因于对除草剂的代谢机制不同。代谢能力较强的植物,除草剂在其体内的半衰期更短,如小麦(wheat)、燕麦(oats)和大麦(barley)能够快速代谢绿磺隆;水稻具有较高的代谢乙氧苯草胺和苯噻草胺的能力^[35]。丙草胺和丁草胺在空心菜体内代谢可能是导致其茎叶中残留量较低的主要原因。

在同一浓度下,丁草胺溶液中培养的空心菜的根生长量高于丙草胺溶液中培养的,与除草剂的去除效率趋势相同。这表明,植物的吸收、吸附和富集作用与植物的生长状况和根系发达程度有关^[23,36]。与溴化1-丁基-3-甲基咪唑离子^[37]和重金属^[38]等污染物相同,丙草胺、丁草胺和恶草酮在空心菜体内积累的主要器官也是根系,主要是因为在水溶液中,根系直接接触除草剂,根是其进入空心菜体内的首要

门户^[38]。除草剂由根系向茎、叶传递过程中,含量越来越低,这与化合物在水中和在富含脂质的细胞膜中的溶解性^[39]和茎的吸收与转运能力有关^[38]。此外,除草剂在空心菜茎叶中的残留量也与植株和茎叶形态等因素有关,相同施药条件下,叶片结构不同可导致水稻植株中的农药残留差异^[40]。

综上所述,本研究结果表明:

(1)低浓度(50 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)丙草胺和丁草胺溶液能够促进空心菜的生长,而高浓度(500 ~ 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)培养下,空心菜茎叶和根的生长量逐渐降低。恶草酮对空心菜毒性较大,只能在 $\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下正常生长。

(2)空心菜明显提高了水溶液中丙草胺、丁草胺和恶草酮的去除率,分别提高了65.19%、70.49%和10.50%。空心菜对3种除草剂的去除效果由大到小依次为:丁草胺>丙草胺>恶草酮。丙草胺和丁草胺的去除过程符合一级动力学反应方程,其去除反应速率常数受除草剂浓度影响显著。

(3)空心菜-水体系中,植物代谢、吸收与根系吸附在农药去除过程中占主导作用。3种除草剂在空心菜中残留浓度由大到小的顺序为丙草胺>丁草胺>恶草酮,主要积累器官为根系。空心菜在丁草胺溶液中的根生长量高于丙草胺溶液中培养的,与除草剂的去除效率趋势相同,表明植物的吸收、吸附和富集作用与植物的生长状况和根系发达程度有关。

通讯作者简介:覃东立(1974—),男,学士,副研究员,主要研究方向为渔业环境及水产品质量安全。

参考文献(References):

- [1] Herrero-Hernández E, Rodríguez-Cruz M S, Pose-Juan E, et al. Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 161-171
- [2] Souza D D, Machado S A S. Use of multiple square wave voltammetry for the detection of diquat herbicide in environmental water, foods and river sediments [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 73(6): 593-601
- [3] Kamata M, Asami M, Matsui Y. Presence of the β -triketone herbicide tefuryltrione in drinking water sources and its degradation product in drinking waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 333-339
- [4] 严登华, 何岩, 王浩. 东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J]. *水处理信息报导*, 2005(5): 53-54
- [5] Yan D H, He Y, Wang H. Environmental characteristics of the atrazine in the waters in east Liaohe River basin [J]. *Environmental Science*, 2005(5): 53-54 (in Chinese)
- [5] 于志勇, 金芬, 李红岩, 等. 我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平[J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1694-1697
- [6] Yu Z Y, Jin F, Li H Y, et al. Residual levels of acetochlor in source water and drinking water of China's major cities [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1694-1697 (in Chinese)
- [6] 徐雄, 李春梅, 孙静, 等. 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 347-354
- [7] Xu X, Li C M, Sun J, et al. Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 347-354 (in Chinese)
- [7] 黄晓丽, 高磊, 黄丽, 等. 哈尔滨地区养殖池塘中除草剂类农药残留及分布特征[J]. *水产学杂志*, 2019, 32(2): 37-43
- [8] Huang X L, Gao L, Huang L, et al. Residues and distribution characteristics of herbicides in aquaculture ponds in Harbin area [J]. *Chinese Journal of Fisheries*, 2019, 32(2): 37-43 (in Chinese)
- [8] 李薪芳, 索亚萍, 楼鸳鸯, 等. 酰胺类除草剂对铜绿微囊藻的生长影响及氧化损伤效应[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(1): 239-247
- [9] Li X F, Suo Y P, Lou Y Y, et al. Effects of acetanilide herbicides on growth and oxidative damage of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(1): 239-247 (in Chinese)
- [9] 陈兆杰, 宋世明, 雷雨豪, 等. 3 种水稻除草剂对 2 种水生生物的急性毒性及安全性评价[J]. *农药*, 2017, 56(11): 819-823
- [10] Chen Z J, Song S M, Lei Y H, et al. Acute toxicities and safety assessment of three paddy field herbicides to two aquatic organisms [J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(11): 819-823 (in Chinese)
- [10] 瞿梦洁, 朱锋, 李慧冬, 等. 沉水植物对阿特拉津胁迫的毒理响应[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(4): 209-216
- [11] Qu M J, Zhu F, Li H D, et al. Toxicological responses of submerged macrophytes to atrazine exposure [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(4): 209-216 (in Chinese)
- [11] 陈双, 王国祥, 许晓光, 等. 水生植物类型及生物量对污水处理厂尾水净化效果的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1424-1433

- Chen S, Wang G X, Xu X G, et al. Influence of aquatic plant types and biomasses on purification effects of tail water of wastewater treatment plant [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12 (5): 1424-1433 (in Chinese)
- [12] Moore M T, Bennett E R, Cooper C M, et al. Influence of vegetation in mitigation of methyl parathion runoff [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 288-294
- [13] Rogers M R, Stringfellow W T. Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches [J]. Chemosphere, 2009, 75(1): 109-114
- [14] 夏会龙, 吴良欢, 陶勤南. 凤眼莲植物修复水溶液中甲基对硫磷的效果与机理研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 329-332
- Xia H L, Wu L H, Tao Q N. Phytoremediation of methyl parathion by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Solms) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(3): 329-332 (in Chinese)
- [15] 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 H L, Wu L H, Tao Q N. Phytoremediation of some pesticides by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Solms) [J]. Journal of Zhejiang University: Agriculture & Life Science, 2002, 28(2): 165-168 (in Chinese)
- [16] 傅以钢, 黄亚, 张亚雷, 等. 3种水生植物对水溶液中乐果的降解作用研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 90-94
- Fu Y G, Huang Y, Zhang Y L, et al. Effects of three aquatic plants on the degradation of dimethoate in water [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(1): 90-94 (in Chinese)
- [17] 王庆海, 阳娟, 武菊英, 等. 3种挺水植物对水体中毒死蜱去除的过程和效率分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 769-772
- Wang Q H, Yang J, Wu J Y, et al. Phytoremediation of chlorpyrifos in aquatic environment by three emergent macrophytes [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(4): 769-772 (in Chinese)
- [18] Elsaesser D, Blankenberg A G B, Geist A, et al. Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(6): 955-962
- [19] Chu W K, Wong M H, Zhang J. Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I. Whole plant study [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28(1-2): 159-168
- [20] 崔星怡, 秦俊豪, 李智鸣, 等. 不同品种空心菜对重污染土壤砷的吸收累积及其亚细胞分布[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 24-31
- Cui X Y, Qin J H, Li Z M, et al. Accumulation and sub-cellular distribution of arsenic in water spinach (*Ipomoea aquatic*) cultivars from arsenic contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(1): 24-31 (in Chinese)
- [21] 韩璐瑶, 吕锡武. 水生蔬菜型湿地植物对氮、磷营养盐的吸收动力学[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2828-2835
- Han L Y, Lv X W. Absorption kinetics of nitrogen and phosphorus in aquatic vegetables in wetland [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5): 2828-2835 (in Chinese)
- [22] 谢静, 吕锡武, 李洁. 6种湿地植物吸收污水中氮和磷的动力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4067-4072
- Xie J, Lv X W, Li J. Uptake dynamics of N and P in polluted water by 6 different wetland plants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 4067-4072 (in Chinese)
- [23] 林剑华, 杨扬, 李丽, 等. 8种湿地植物的生长状况及泌氧能力[J]. 湖泊科学, 2015, 27(6): 1042-1048
- Lin J H, Yang Y, Li L, et al. Characteristics of growth and radial oxygen loss of eight wetland plants [J]. Journal of Lake Sciences, 2015, 27(6): 1042-1048 (in Chinese)
- [24] 覃东立, 高磊, 黄晓丽, 等. 水体与底泥中有机氯和除草剂农药残留的气相色谱串联质谱同步测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2366-2374
- Qin D L, Gao L, Huang X L, et al. Simultaneous determination of organochlorine pesticides and herbicides residues in water and sediment by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2366-2374 (in Chinese)
- [25] 高磊, 覃东立, 吴松, 等. 用液相色谱串联质谱法测定渔业水样6种农药的含量[J]. 水产学杂志, 2017, 30(4): 44-48
- Gao L, Qin D L, Wu S, et al. Detection of six pesticides in fishery waters by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Fisheries, 2017, 30(4): 44-48 (in Chinese)
- [26] Hadad H R, Maine M A, Bonetto C A. Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2006, 63(10): 1744-1753
- [27] Yang C, Wang M, Chen H, et al. Responses of butachlor degradation and microbial properties in a riparian soil to

- the cultivation of three different plants [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(9): 1437-1444
- [28] Abigail M E A, Samuel S M, Ramalingam C. Addressing the environmental impacts of butachlor and the available remediation strategies: A systematic review [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(12): 4025-4036
- [29] 严岩, 文波龙, 徐惠风. 丁草胺对湿地芦苇生长发育及土壤酶活性的影响[J]. *农药学报*, 2015, 17(6): 674-679
- Yan Y, Wen B L, Xu H F. Effects of butachlor on the reed growth and soil enzymatic activity in the wetland [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2015, 17(6): 674-679 (in Chinese)
- [30] 余保文, 朱诚. 丁草胺对镉胁迫条件下水稻生长、镉积累及活性氧代谢的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(9): 1878-1886
- Yu B W, Zhu C. Effects of butachlor on the growth cadmium accumulation and oxidative metabolism of rice under Cd²⁺ stress [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9): 1878-1886 (in Chinese)
- [31] Wang S R, Li H S, Lin C X. Physiological, biochemical and growth responses of Italian ryegrass to butachlor exposure [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2013, 106(1-2): 21-27
- [32] 吴慧明, 朱国念. 毒死蜱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 H M, Zhu G N. Study on the degradation of chlorpyrifos in sterilized and nonsterilized soil [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2003, 5(4): 65-69 (in Chinese)
- [33] Saha S, Dutta D, Karmakar R, et al. Structure-toxicity relationship of chloroacetanilide herbicides: Relative impact on soil microorganisms [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2012, 34(2): 307-314
- [34] Yu Y L, Chen Y X, Luo Y M, et al. Rapid degradation of butachlor in wheat rhizosphere soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 771-774
- [35] Usui K. Metabolism and selectivity of rice herbicides in plants [J]. *Weed Biology and Management*, 2001, 1(3): 137-146
- [36] 成水平, 况琪军, 夏宜琮. 香蒲、灯心草人工湿地的研究——I. 净化污水的效果[J]. *湖泊科学*, 1997, 9(4): 351-358
- Cheng S P, Kuang Q J, Xia Y Z. Studies on artificial wetland with cattail (*Typha angustifolia*) and rush (*Juncus effusus*) (I): The performance of purifying wastewater [J]. *Journal of Lake Sciences*, 1997, 9(4): 351-358 (in Chinese)
- [37] 米合拜·伊力木拉提, 马晓利, 陈平, 等. 溴化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体在空心菜中的吸收积累特性及其毒理效应[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(6): 307-315
- Ilmurat M, Ma X L, Chen P, et al. Toxicity, uptake and translocation of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole bromide in *Ipomoea aquatica* Forsk [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(6): 307-315 (in Chinese)
- [38] 蔡秋玲, 林大松, 王果, 等. 不同类型水稻镉富集与转运能力的差异分析[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(6): 1028-1033
- Cai Q L, Lin D S, Wang G, et al. Differences in cadmium accumulation and transfer capacity among different types of rice cultivars [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1028-1033 (in Chinese)
- [39] Felizeter S, Michael S M, Pim D V. Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 42(26): 11735-11743
- [40] 顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 不同表面张力的杀虫单微乳剂药滴在水稻叶面的行为特性[J]. *中国水稻科学*, 2004, 18(2): 176-180
- Gu Z Y, Xu X L, Han L J. Action of drops of monosultap ME with different surface tension on rice leaf [J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2004, 18(2): 176-180 (in Chinese) ◆