

## 滇池水葫芦对铅和镉的富集形态模拟研究

黄星炫<sup>1</sup>, 张皓东<sup>1</sup>, 谢刚<sup>2</sup>, 文清<sup>1</sup>, 牛快快<sup>1</sup>, 凡冬艳<sup>1</sup>, 韩伟<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明理工大学材料与冶金学院, 云南昆明 650093)

**摘要** [目的] 研究滇池水葫芦对铅和镉的富集。[方法] 滇池水葫芦分别置于 1.0 mg/L 的  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  溶液中进行培植后, 对其根、茎、叶分别用 80% 乙醇、去离子水、1 mol/L 氯化钠溶液、2% 乙酸和 0.6 mol/L 盐酸逐级提取, 并对提取液及提取残渣的消解液进行 ICP 分析。[结果] 结果表明, 滇池水葫芦各个部位的提取液及消解液中均含有  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ , 提取液中 2 种金属离子的浓度并不会逐级递减, 说明提取液中的富集形态各不相同; 利用 HPLC-MS 分析并初步筛选出了各提取液中与铅和镉结合的基团。[结论] 该研究为提取水葫芦中的重金属提供理论依据。

**关键词** 水葫芦; 铅; 镉; 分子形态**中图分类号** X173 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)08-03498-02**Study on Structure Simulation of Pb and Cd Enrichment by *Eichhornia crassipes* in Dianchi**

HUANG Xing-xuan et al (Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093)

**Abstract** [Objective] The research aimed to study the enrichment of *Eichhornia crassipes* on Pb and Cd. [Method] *Eichhornia crassipes* collected from Dianchi was inoculated in 1.0 mg/L ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) solution, then sequentially extracted from the root, stem and leaf with 80% ethanol, deionized water, 1 mol/L NaCl (sodium chloride solution), 2% acetic acid and 0.6 mol/L HCl (hydrochloride). The digestion solution of the extraction and residues were analyzed by ICP method.  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  were detected in all the digestion solution. And concentrations of each extraction were not degressive. The groups combined with Pb and Cd was screened through HPLC-MS. Their structure was simulated preliminarily. [Conclusion] This study will provide the theoretical reference for extracting heavy metal in *Eichhornia crassipes*.

**Key words** *Eichhornia crassipes*; Pb; Cd; Molecular structure

水葫芦, 又称凤眼莲 (*Eichhornia crassipes*), 属雨久花科, 多年水生草本植物, 原产南美。水葫芦是一种优良的水生植物性饲料, 于 20 世纪 30 年代传入我国, 在饲料粮短缺时曾作为畜禽饲料而大力推广<sup>[1]</sup>。然而, 近年来随着生产的高度发展, 滇池日益富营养化, 导致水葫芦的生长速度近乎疯狂, 进而大面积覆盖水面, 造成滇池其他生物的灭绝; 疯长的水葫芦需长期进行人工打捞, 否则易腐败变臭严重污染水质, 成为除之不去的一大公害。在富营养化湖泊中种植凤眼莲, 通过其吸收、转化和累积作用, 可以在一定程度上去除水体中的内源性污染物, 从而改善湖泊水质, 不失为一种经济、有效、节能的净化方法<sup>[2-6]</sup>, 此外, 大量水葫芦富集重金属具有一定的研究与经济价值。因此, 笔者研究了滇池水葫芦对铅和镉的富集, 以为富营养化的治理提供理论依据。

**1 材料与方法**

**1.1 材料** 水葫芦采自滇池, 用自来水及蒸馏水洗净后, 选择生长状况良好的样品培植于蒸馏水中, 进行饥饿处理 10 d, 选取 2~3 株样品用 1.0 mg/L ( $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ ) 的溶液培植 15 d。

**1.2 仪器与试剂** 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-100II, 制造商为日本岛津公司), 高效液相色谱-质谱联用器 (HPLC-MS)。

硝酸铅溶液 1.0 mg/L, 硝酸镉溶液 1.0 mg/L, 0.01 mol/L EDTA 溶液; 80% 乙醇, 1 mol/L 氯化钠溶液, 2% 乙酸, 0.6 mol/L 盐酸。

**1.3 方法** 取 1.0 mg/L 分别在 2 种金属离子的溶液中培植的植株, 先用 0.01 mol/L 的 EDTA 溶液清洗, 以去除植物表面吸附形态的铅、镉化合物。然后用去离子水冲洗干净, 风干后待用。

取水葫芦试样的根、茎、叶新鲜样品, 分别磨碎后称取 10 g 放入 100 ml 的试剂瓶中。根据极性的不同用提取剂进行逐级浸提。①加入 50 ml 的 80% 乙醇提取剂, 放入 30 °C 的恒温培养箱振荡。15 h 后换用等量的新鲜提取剂提取, 以后每隔 3 h 换 1 次, 共提取 4 次。合并 4 次的提取液, 浓缩后分析, 提取的残渣待用。②去离子水, 提取方法同①。③ 1 mol/L 氯化钠溶液, 提取方法同①。④ 2% 乙酸, 提取方法同①。⑤ 0.6 mol/L 盐酸, 提取方法同①。

按以上顺序, 经 5 种不同的提取剂提取后剩余的水葫芦根、茎、叶残渣, 用滤纸尽量吸干水分后放入烧杯, 加入 10 ml 浓硝酸和 2 ml 高氯酸。在恒温电热板上进行低温加热至近干, 再加少量去离子水继续加热, 反复以上步骤至溶液无色透明; 待溶液冷却后倒入 25 ml 容量瓶中, 加去离子水定容至 25 ml。同时分别称取空白样品的根、茎、叶样品 1 g, 进行以上同样的处理后列入 100 ml 容量瓶中, 加去离子水定容至 100 ml。

**1.4 测量及模拟** 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-100II, 制造商为日本岛津公司) 测定提取液中的铅、镉含量, 确定铅、镉在水葫芦根、茎、叶内的分布, 根据各提取液中铅、镉的含量, 初步推断铅、镉在水葫芦中根、茎、叶的结合形态, 并用 Gaussian03 和 GaussView 进行分子形态的模拟。

**2 结果与分析**

**2.1 ICP 分析** 对水葫芦各部位 (根、茎、叶) 的逐级提取液  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  浓度进行测定, 结果如表 1、2 和 3 所示。

由表 1、2、3 可知, 水葫芦各个部位的铅富集量分别为: 根 (45.92~57.39) mg/kg, 茎 (40.22~50.28) mg/kg, 叶 (44.09~55.11) mg/kg; 各个部位镉富集量分别为: 根 (11.03~13.79) mg/kg, 茎 (10.91~13.64) mg/kg, 叶 (6.46~8.07) mg/kg。表明水葫芦对水中铅、镉具有富集能力。  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  在水葫芦根、茎、叶各提取液中的浓度没有因为逐级提取而递减, 说明其富集确实存在不同形态, 为分子形态模拟奠定了理论基础。

**作者简介** 黄星炫 (1982-), 男, 广西梧州人, 硕士研究生, 研究方向: 计算环境科学。

**收稿日期** 2008-12-31

表 1 水葫芦各部位提取液中 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的浓度

Table 1 Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> concentrations in the extractions from different parts of *Eichhornia crassipes* μg/ml

处理 Treatment	Pb <sup>2+</sup> 含量 Content			Cd <sup>2+</sup> 含量 Content		
	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
①	- *	- *	- *	0.804 8	0.770 2	0.366 3
②	1.342 0	1.363 0	1.156 0	0.095 6	0.101 6	0.091 1
③	1.039 0	1.452 0	0.969 7	0.088 1	0.080 7	0.065 7
④	1.480 0	0.887 0	1.659 0	0.127 0	0.139 0	0.127 0
⑤	0.549 2	0.838 7	0.680 2	0.131 5	0.143 5	0.156 9
⑥	1.328 6	0.487 1	1.046 0	0.131 5	0.139 0	- *
合计	5.738 8	5.027 8	5.510 9	1.378 5	1.364 0	0.807 0

注: \* 表示没有达到检测下限。下表同。

Note: \* indicates that the result not reach the least limit of the test. The same as below.

表 3 水葫芦各部位富集铅和镉的量

Table 3 Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> content in different parts of *Eichhornia crassipes* ug/ml

处理 Treatment	Pb <sup>2+</sup> 含量 Content			Cd <sup>2+</sup> 含量 Content		
	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
①	- *	- *	- *	0.804 8	0.770 2	0.366 3
②	1.342 0	1.363 0	1.156 0	0.095 6	0.101 6	0.091 1
③	1.039 0	1.452 0	0.969 7	0.088 1	0.080 7	0.065 7
④	0.549 2	0.838 7	0.680 2	0.127 0	0.139 0	0.127 0
⑤	1.480 0	0.887 0	1.659 0	0.131 5	0.143 5	0.156 9
消解液	1.328 6	0.487 1	1.046 0	0.131 5	0.139 0	- *
富集量//mg/kg	45.92 ~ 57.39	40.22 ~ 50.28	44.09 ~ 55.11	11.03 ~ 13.79	10.91 ~ 13.64	6.46 ~ 8.07
空白样//mg/kg	0.641 8	- *	0.005 9	3.851 0	1.176 0	0.035 0

(1) 铅。① 80% 乙醇有机溶液提取的基本为色素, 因此无法测定 Pb<sup>2+</sup> 浓度。但经过 HPLC-MS 分析, 80% 乙醇提取溶液中 60 与 352 个波峰值较突出, 初步推断是以硝酸根 (62) 和氯离子 (35.5) 为主的无机基团。② 去离子水提取溶液中波峰值以 80 较为突出, 初步推断为磷酸根 (79)、磷酸二氢根 (81) 及磷酸氢根 (80) 等水溶性无机酸基团。③ 1 mol/L NaCl 提取溶液中的分子量太大, 初步估计为果胶酸基团, 与蛋白质呈结合与吸附态等基团。④ 2% 乙酸提取分子量在 103 以上数量级别的, 难溶于水的有机酸基团含量高。⑤ 0.6 mol/L 盐酸提取液中波峰值以 40 较为突出, 初步推断为草酸根 (44) 等基团。

(2) 镉。① 80% 的乙醇提取溶液中以波峰值以 180 较为突出, 初步推断为碘酸根 (175) 等难溶于水的无机酸基团。② 去离子水提取溶液中分子量在 103 以下的分子量波峰较多, 初步估计为水溶性无机酸基团。③ 1 mol/L 氯化钠提取溶液中分子量在 103 以上的分子量波峰较多, 初步估计为与蛋白质呈结合与吸附态等基团。④ 2% 乙酸提取液中以波峰值 30 较为突出, 初步推断为乙基 (29) 等烷烃基团及难溶于水的有机酸基团。⑤ 0.6 mol/L 盐酸提取液中波峰值以 300 较为突出, 初步推断为二乙基二硫代氨基甲酸根 (296) 等有机基团。

使用软件 Gaussian03 和 GaussView, 对 HPLC-MS 初步分析结果进行模拟。部分以上分析基团与铅、镉结合分子形态模拟如图 1、2 所示。

### 3 结论

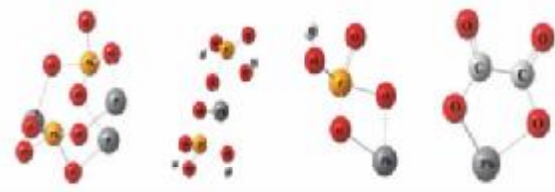
(1) 分别对 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 培养的水葫芦根、

2.2 高效液相色谱-质谱联 (HPLC-MS) 分析 ICP 结果表明, 铅、镉在水葫芦根、茎、叶中分别以不同化合形态存在, 经过 HPLC-MS 分析, 认为铅、镉在水葫芦中的存在形态无机与有机并存。并根据测定的分子量波峰值, 初步推断铅、镉结合的基团为以下几种。

表 2 空白样消解液中铅、镉的含量

Table 2 Lead and cadmium content of blank sample's digestion solution μg/ml

	根	茎	叶
	Root	Stem	Leaf
铅 Lead	0.641 8	- *	0.005 9
镉 Cadmium	0.385 1	0.117 6	0.003 5



Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 分子结构模拟 Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 分子结构模拟 PbHPO<sub>4</sub> 分子结构模拟 Pb(COO)<sub>2</sub> 分子结构模拟  
 Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> structure Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> structure PbHPO<sub>4</sub> structure Pb(COO)<sub>2</sub> structure

注: 灰球为 Pb<sup>2+</sup>; 红球为 O<sup>2-</sup>; 黄球为 P<sup>5+</sup>; 白球为 H<sup>+</sup>; 单线为单键; 双线为双键。

Note: Grey ball indicates Pb<sup>2+</sup>, red ball O<sup>2-</sup>, yellow ball P<sup>5+</sup>, white ball H<sup>+</sup>, single line indicates single bond and double line indicates double bond.

图 1 基团与铅结合的分子结构模拟

Fig. 1 Molecular structure simulation of combined Pb and ionogen

茎、叶及空白样逐级提取并进行 ICP 分析, 得出根、茎、叶确实对铅、镉具有富集作用; 富集结果为根 (45.92 ~ 57.39) mg/kg, 茎 (40.22 ~ 50.28) mg/kg, 叶 (44.09 ~ 55.11) mg/kg。

(2) 通过 ICP 分析, 提取液中的铅、镉浓度不会由于逐级提取而减少, 其富集形态存在差异; 利用 HPLC-MS 分析并初步筛选出各提取液中与铅、镉结合的基团, 并进行其富集形态模拟。

(3) 滇池沉积物中铅的含量范围 0 ~ 5 cm 为 (16.8 ~ 591.6) mg/kg, 5 ~ 10cm 为 (15.8 ~ 309.2) mg/kg, 10 ~ 20cm

(下转第 3501 页)



图 3 苹小卷叶蛾危害导致的桃树叶片与果树粘连

Fig.3 *Adoxophyes orana* causes the peach leaves and fruits adhibited together

为 35.00%。从处理 A、B、C 防治苹小卷叶蛾的效果看,正常采用灭幼脲 3 号防治苹小卷叶蛾的同时进行桃果实套袋的防治效果最好,好果率为 100%;其次为正常采用灭幼脲 3 号防治苹小卷叶蛾的同时对搭在桃果实表面的叶片进行摘除,好果率为 98.75%;正常采用灭幼脲 3 号防治苹小卷叶蛾的

表 1 苹小卷叶蛾为害桃果实调查结果

Table 1 Damage detection results of *Adoxophyes orana* on peach fruits

	总果数	受害果数	受害百分率//%
	Total fruit	Damaged fruit	Damaged ratio
A	48	16.8	35.00 a A
B	47	0.6	1.25 b B
C	43.6	0	0 b B

防治效果最差,好果率仅为 65.00%。

由表 1 还可知,处理 A 的被害果百分率明显高于处理 B、C,且差异达极显著水平,处理 B、C 间的被害果百分率差异不显著,说明进行摘叶和套袋都能有效防治苹小卷叶蛾为害桃果。

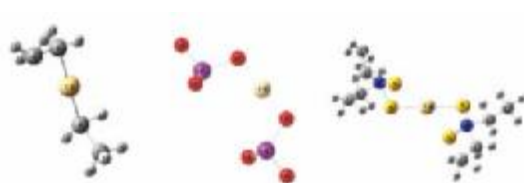
3 小结与讨论

正常灭幼脲 3 号防治苹小卷叶蛾的同时进行摘叶和套袋在防治苹小卷叶蛾为害桃果效果方面差异不显著,但套袋的效果更佳,无果实受到苹小卷叶蛾的危害。有研究表明,套袋可以防止或减轻裂果、降低农药残留、提高果实外观品质<sup>[7]</sup>,因此从发展绿色食品的角度,建议采用药剂(灭幼脲 3 号)防治苹小卷叶蛾的同时进行桃果实套袋,以更好地防治苹小卷叶蛾。此外,刘升基等<sup>[2]</sup>报道,苹小卷叶蛾能咬破 1~2 层纸袋,钻入其中啃食果品,故给桃果实套袋时,应选择质量较好的纸袋,并注重前期防治。

参考文献

[1] 吴秋芳,张爱芹,付亮. 安阳地区苹小卷叶蛾的预测预报及防治 [J]. 河南农业科学,2004 (5):61-63.  
 [2] 周洪旭,董立忠,隋忠梅,等. 苹小卷叶蛾和桃潜叶蛾在桃园中的发生规律 [J]. 莱阳农学院学报,2005 (3):27-29.  
 [3] 刘升基,张淑萍,邹瑞红,等. 苹小卷叶蛾严重发生的原因及对策 [J]. 烟台果树,2004 (2):31-32.  
 [4] 张志季. 巧治苹小卷叶蛾 [J]. 山西农业,2004 (5):36.  
 [5] 苏满意. 应用苹小卷叶蛾性信息素开展预测预报的研究 [J]. 河北林果研究,1988 (1):96-99.  
 [6] 王翠香,房义福,吴晓星. 桃果套袋技术 [J]. 山东林业科技,2004 (6):77.  
 [7] 韩文启,史本坤,张祥申. 苹小卷叶蛾大发生的原因及防治方法 [J]. 烟台果树,2005 (2):56-57.

(上接第 3499 页)



Cd(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 分子结构模拟 Cd(OH)<sub>2</sub> 分子结构模拟 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>CdN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 分子结构模拟  
 Cd(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Simulation of molecular structure Cd(OH)<sub>2</sub> Simulation of molecular structure C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>CdN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Simulation of molecular structure

注:黄白球为 Cd<sup>2+</sup>;黄球为 S<sup>2-</sup>;灰球为 C<sup>4+</sup>;白球为 H<sup>+</sup>;单线为单键;双线为双键。

Note: Yellowish white ball indicates Cd<sup>2+</sup>, yellow ball S<sup>2-</sup>, grey ball C<sup>4+</sup>, white ball H<sup>+</sup>, mongline indicates single bond and crewel indicates double bond.

图 2 基因与镉结合的分子结构模拟

Fig. 2 Molecular structure simulation of combined Cd and ionogen

为 (18.2~167.6) mg/kg; 镉的含量范围 0~5 cm 为 (0.04~

123.10) mg/kg, 5~10 cm 为 (0.25~59.62) mg/kg, 10~20 cm 为 (0.23~24.14) mg/kg<sup>[7]</sup>, 处于一个不低的范围,因此研究水葫芦对铅、镉的富集及其富集形态的分子模拟可推动重金属 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 在滇池中的去除技术的发展,为去除技术提供理论基础。同时,进行富集形态的分子模拟还能为提取水葫芦中的重金属 (Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>) 提供理论依据。

参考文献

[1] 蔡顺香,颜明娟,黄东风,等. 水葫芦富集砷、汞、铅、镉、铬含量分析 [J]. 福建农业科技,2005 (3):49-50.  
 [2] 徐在宽. 水葫芦对水质改良效果的研究 [J]. 南京林业大学学报,2000 (24):116-117.  
 [3] 李学宝,刘永定. 凤眼莲组织培养的研究 [J]. 华中师范大学学报:自然科学版,1997,31 (3):332-335.  
 [4] 谢伟. 凤眼莲养鱼及其效益研究 [J]. 淡水渔业,2000,30 (9):25-27.  
 [5] 王公德. 一种值得商榷的引种—凤眼莲引种的得失 [J]. 生物学通报,1997,32 (7):27-28.  
 [6] 邵林广. 水浮莲净化富营养化湖泊试验研究 [J]. 环境与开发,2001,16 (2):28-29.  
 [7] 陈云增,杨浩,张振克,等. 相平衡分配法在滇池沉积物环境质量评价中的应用研究 [J]. 环境科学学报,2006,26 (9):1545-1552.