

# 人工湿地在农药处理领域中的应用研究

赵 静, 金明姬, 王 颖

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133000)

**摘 要:**在简要介绍人工湿地的概念及优缺点的基础上,从物理、化学及生物净化的角度,阐述了人工湿地对农药的去除机理及人工湿地在农药处理领域中的研究进展。同时,探讨了人工湿地在应用过程中存在的问题,对其在农药处理领域中的应用进行了研究展望。

**关键词:**人工湿地;农药;净化机理

**中图分类号:**S 481<sup>+</sup>.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)14-0198-04

农药是现代农业生产过程中必不可少的物质之一,随农药的普遍使用,不断对环境造成污染,危害人体健康。农药因含量高、结构复杂,在环境中不易降解,残留时间长、毒性强等特点,其治理难度较高,给环境保护与综合整治带来了棘手的问题<sup>[1]</sup>。人工湿地因运行成本低,管理方便,对污染物具有一定的净化能力,广泛应用于污水处理领域,并取得了显著成效。但早期其研究领域主要集中在氮磷等营养物质的处理,而现今,湿地不仅用于水体中的一般污染物处理,也较多的用于特定污染物,如农药、医药品等的处理<sup>[2]</sup>。特别在农药处理领域,人工湿地逐渐被公认为是处理农药面源污染的“最佳管理措施(BMPS)”<sup>[3]</sup>。综上,现围绕人工湿地在农药处理领域中的应用研究进行阐述。

## 1 人工湿地

湿地(wetland)被称作“地球之肾”,是地球上非常重要的自然资源。目前,国际上公认的湿地定义是《湿地公约》的“湿地是指天然或人工,长久或暂时性的沼泽、泥炭地或水域地带,流动或静止的淡水、咸水、半咸水,包括低潮时水深 6 m 以下的水域”<sup>[4]</sup>。

人工湿地是人为设计建造和管理控制的工程化湿地系统。人工湿地利用填料(基质)、植物及微生物等复合生态系统,通过物理、化学及生物作用中的过滤、吸附、共沉淀、离子交换、植物吸收及微生物分解等的协同作用,实现对废水的高效净化。同时,人工湿地通过水

体中营养物质和水分的循环,促进绿色植物生长并使其增产,实现废水资源化与无害化利用<sup>[5]</sup>。人工湿地系统是一个完整的生态系统,具有低能耗、低投资、低运行费、操作简单、管理方便、且污染物去除率较高等优势,具有较好的生态、经济及社会效益。但人工湿地也存在占地面积大、抵御恶劣气候能力差、夏季易滋生蚊蝇等缺点,有待于进一步得到改善。目前,常见的人工湿地根据系统布水方式及水流动方式,分表面流湿地(surface flow wetlands, SFW)、水平潜流湿地(subsurface flow wetlands, SSFW)、垂直流湿地(vertical flow wetlands, VFW)三大类型。

人工湿地最早于 1904 年由澳大利亚的 MACKNEY 提出,此时的人工湿地是指人工建造和监督控制的工程化沼泽地<sup>[6]</sup>。1974 年原西德首先建造了人工湿地,随后该技术在欧洲得到推广使用,同时,在美国、加拿大得到迅速发展。从此,人工湿地处理技术由试验研究进入到应用阶段<sup>[7]</sup>。在我国人工湿地研究起步较晚,于 1990 年 7 月在深圳建立我国第一个人工湿地污水处理工程——白泥坑人工湿地污水处理系统<sup>[8]</sup>,用于处理城镇污水。人工湿地是符合我国国情的污水处理系统,在中小城市和农村地区污水处理中具有广阔的应用前景,故越来越受到国内专家们的重视。

## 2 人工湿地对农药的降解机理

人工湿地通过物理、化学和生物三者的综合协调作用净化水体中的农药。其具体净化过程如下。

### 2.1 物理净化过程

2.1.1 物理沉降 水体中的农药在迁移过程中与水中颗粒物结合进行物理沉降,而富含农药的颗粒物在湿地系统中,通过基质填料与植物根系的过滤、截留等作用得以部分去除。同时,也通过微生物的降解作用,部分颗粒物及沉降于颗粒物表面的农药得以去除。这种物

**第一作者简介:**赵静(1992-),女,山东德州人,硕士研究生,研究方向为环境科学。E-mail:1210867997@qq.com.

**责任作者:**金明姬(1977-),女,朝鲜族,吉林延边人,博士,副教授,现主要从事水处理等研究工作。E-mail:jinningji@ybu.edu.cn.

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51269032);吉林省教育厅“十二五”科学技术研究资助项目(吉教科合字[2015]第 39 号)。

**收稿日期:**2016-04-18

理沉降作用在富含颗粒物的水体中尤为重要,是该类水体农药去除的最有效途径。在物理沉降净化过程中,农药在湿地中的停留时间与去除效果密切相关,停留时间越长,越有利于农药与颗粒物的结合,从而其去除效果也越好。此外,颗粒物粒径大小对农药去除效果也产生影响,粒径小于  $2\ \mu\text{m}$  颗粒物易吸附农药。

2.1.2 物理吸附 湿地系统中的物理吸附过程主要是基质对农药的物理吸附作用。物理吸附也称为范德华吸附,是由物质分子间的静电作用与弥散作用等产生的<sup>[9]</sup>。人工湿地中的基质是支撑湿地植物的主要介质,为植物与微生物的生长提供场所及营养物质,因此基质表面也易形成生物膜。污水流经基质表面的过程中,水中的农药通过物理吸附作用被基质及植物根系所截留,而吸附于基质及植物根系表面的农药通过生物及非生物降解等过程最终得以去除<sup>[10]</sup>。

2.1.3 物理蒸发(物理挥发) 农药蒸发指在自然条件下,农药通过水面挥发逸入大气的现象,这种农药蒸发效应是许多农药在湿地中消失的另一种主要途径。农药蒸发作用的大小与农药的蒸汽压、水溶解度、扩散系数及所处地区气候条件等密切相关。同时,湿地中水分的蒸发也可促使农药的挥发,当水分蒸发时,水-农药溶液通过毛细管作用向蒸发水面移动,故可加速农药的蒸发<sup>[11]</sup>。

## 2.2 化学净化过程

2.2.1 化学吸附 化学吸附是由化学键作用所引起的吸附现象,即通过化学反应将农药吸附到基质表面,或溶解态农药分子与基质表面的有机质反应,将农药从水相转移至基质表面,而吸附于基质表面的农药通过基质表面的生物及非生物作用得以去除。基质对农药的化学吸附取决于农药的化学结构、农药的疏水性及基质中所含有机质的含量等<sup>[12]</sup>。

2.2.2 化学分解 人工湿地系统对农药的化学分解过程又可分为水解与光解。化学水解过程是农药进入湿地系统后最先发生的,水解反应是一种亲核取代反应,即亲核基团( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$ 等)进攻农药分子亲电子基团(N、S、P等),取代与之相连的带负电趋势的电子基团使其离去<sup>[13-14]</sup>。影响农药水解过程的因素众多,其中主要受农药分子结构,以及湿地内部环境因素中的溶液 pH、温度及水中其它阳离子(金属离子)等的影响<sup>[15-16]</sup>。光解亦是降解农药的重要途径,光解通常指吸收光子而导致污染物分解的过程。当农药分子吸收光子后,分子中的 C-C、C-O、C-N、C-H 等键变成激发态分子,分裂成不稳定游离态,与其它反应物发生连锁反应,继而得到降解<sup>[17]</sup>。光解可分为直接光解与间接光解,直接光解是指农药吸收光子后直接进行降解反应;间接光解是指由其它物质吸收光子而引发的农药降解反应,间接光解包括光氧

化、光还原降解等<sup>[18]</sup>。水环境因子中的 pH、温度,以及具有光化学活性的溶解氧及溶解性有机质等对光解作用均产生影响。

## 2.3 生物净化过程

2.3.1 微生物代谢 在人工湿地中微生物是整个湿地生态系统的重要组成部分,亦是湿地系统净化污染物的重要途径。在湿地系统中,降解农药的微生物主要包括细菌、真菌、藻类及原生动物等,微生物对农药的降解作用可分为直接作用与间接作用<sup>[19]</sup>。微生物通过酶促反应直接降解农药,其生化反应具体包括氧化、还原、脱卤、脱烃、缩合、环裂解、水解等<sup>[20]</sup>。此外,微生物通过自身的生理生化活动改变周边的理化环境,如改变 pH、产生辅助因子等,从而间接作用于农药。影响微生物代谢因素众多,如农药的分子结构、溶解氧、温度、有机物含量、微生物菌落结构等。在湿地系统中,随系统的不断运行,微生物对农药的耐受性增强,降解农药的活性也相继增强,农药降解效果也显著提高<sup>[21]</sup>。

2.3.2 植物降解 湿地系统中植物通过对农药的直接吸附、吸收和降解等过程去除农药<sup>[22]</sup>。湿地植物生长旺盛,根系发达,这有利于根系对农药的直接吸附,吸附于植物根系的农药在植物根际与微生物的联合作用下得以降解。许多植物也可直接吸收湿地系统中的农药,吸收到植物体内的农药,部分在植物蒸腾作用下进入大气;部分在植物体内富集,等植物成熟后,通过收割植物的方式从湿地系统中得以去除;而部分通过植物代谢活动过程中产生的酶在植物体内得以降解,此过程大部分为酶的氧化过程<sup>[23]</sup>。

## 3 人工湿地在农药处理领域的研究进展

目前,采用人工湿地对农药进行处理已取得了一定的进展,根据众多学者的研究内容,人工湿地在农药去除方面的研究可大体分以下 4 个方向:植物对农药净化效果方面的研究、不同植物对农药净化效果的对比研究、人工湿地系统运行条件优化研究、不同人工湿地系统对农药净化效果的对比研究等。

在植物对农药净化效果方面,杨英利等<sup>[24]</sup>研究了莱茵衣藻、纤细裸藻和聚球藻对三唑磷的净化效果,结果表明 3 种藻类对三唑磷具有很强的吸收积累能力,对水体中三唑磷的消除有显著的贡献。成水平等<sup>[25]</sup>探讨了美人蕉对三唑磷的降解,结果显示美人蕉对三唑磷的去除率达 74.3%,具有很好的修复水体三唑磷污染的潜力。高博等<sup>[26]</sup>研究了穗状狐尾藻和金鱼藻对水体中乐果的净化,结果表明将穗状狐尾藻和金鱼藻进行联合培养,能对有机磷农药起到很好的去除效果。HINMAN 等<sup>[27]</sup>研究了黑藻对阿特拉津、林丹和氯丹的吸收动态,结果表明黑藻对多氯苯类化合物有较强的吸附能力。

WILSON 等<sup>[28]</sup>研究了香蒲对甲霜灵和西玛津的降解,结果表明香蒲对 2 种农药的吸收率分别达到 34% 和 65%,具有较好的净化效果。

在不同植物对农药净化效果的对比研究方面,傅以钢等<sup>[29]</sup>用水葱、香蒲和石菖蒲对污水中的乐果进行了降解,结果表明去除能力依次为水葱>香蒲>石菖蒲。高士博等<sup>[30]</sup>对比研究了宽叶香蒲、芦苇、花叶香蒲及小香蒲对双酚 A(BPA)净化效果,结果表明宽叶香蒲对双酚 A(BPA)的去除率显著高于芦苇、花叶香蒲及小香蒲等。同时,4 组植物对毒死蜱、BPA 和 4-壬基酚的去除率均高于 60%,有利于对农药的去除。李瑞华<sup>[31]</sup>选取了水生鸢尾、菖蒲、水葱、千屈菜 4 种植物中的微生物对水体中的农药多效唑进行净化,结果表明在水葱和菖蒲组中,微生物对多效唑的吸收积累能力显著。LUNNEY 等<sup>[32]</sup>对比分析了小胡瓜、大牛毛草、紫花苜蓿、黑麦草和南瓜 5 种植物对 DDT 的修复能力,结果发现小胡瓜和南瓜对 DDT 具有较强的吸收和富集能力,对农药具有很好的去除效果。ELSAESSE 等<sup>[33]</sup>分析得出藜草相比宽叶香蒲具有较强的农药吸收能力,而芦苇与水稻相比其它水生生物,对 DDT 具有较强的吸收作用。

在人工湿地系统运行条件优化研究方面,张继彪等<sup>[34]</sup>进行了湿地系统对甲胺磷的去除试验,结果得出甲胺磷浓度在  $5.30 \sim 50.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,甲胺磷去除率达到 90% 左右;在系统中外加氮源对甲胺磷的降解无明显影响;日均气温在  $24^\circ\text{C}$  以上时,去除率稳定在 95% 以上,低于  $15^\circ\text{C}$  时,去除率低于 60%;且随水力停留时间增加,甲胺磷的去除率提高。冯玉琴等<sup>[35]</sup>采用种植美人蕉的水平潜流人工湿地对三唑磷进行了处理,结果表明在  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (低浓度)、 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (中浓度)、 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (高浓度)的条件下,三唑磷去除率分别达到 96.4%、96.8%、53.7%,美人蕉能有效吸收和降解三唑磷。秦晶等<sup>[36]</sup>探讨了 3 个不同浓度( $10$ 、 $100$ 、 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )的硫丹在表面流人工湿地中的去除规律,结果表明 30 d 内硫丹在人工湿地的水、非根际基质和根际基质中的平均去除率分别为 87.9%、63.0%、70.9%。MOORE 等<sup>[37]</sup>进行了湿地系统在不同浓度下对毒死蜱的去除试验,结果表明在  $73$ 、 $147$ 、 $733 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的进水浓度条件下,毒死蜱的去除率分别为 98%、96% 和 94%,去除效果显著。STEARMAN 等<sup>[38]</sup>研究了水力停留时间对农药去除效果的影响,试验结果表明水力停留时间 5.1 d 的有植物组与水力停留时间 4.1 d 的无植物组对照,去除率分别为 82.2% 和 64.0%。

在不同人工湿地系统对农药净化效果的对比研究方面,李咏梅等<sup>[39]</sup>考查了水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地对农药烟嘧磺隆的去除能力,结果表明水平潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除率达到 80%,而垂直潜流

人工湿地的去除率达到 67%。MAILLARD 等<sup>[40]</sup>研究了表面流人工湿地和水平潜流人工湿地对西玛津的去除效果,结果表明水平潜流人工湿地对西玛津的去除率达到 85%,远高于表面流人工湿地的 39%。AGUDEL 等<sup>[41]</sup>探讨了表面流人工湿地和水平潜流人工湿地对毒死蜱的净化能力,发现表面流人工湿地对毒死蜱的去除效果略优于水平潜流人工湿地。MATAMOROS 等<sup>[42]</sup>研究了潜流人工湿地和表面流人工湿地对林丹、硫丹等农药的降解能力,分析得出潜流人工湿地对农药的去除率达到 90% 以上,略高于表面流人工湿地。

人工湿地处理系统发展迅速,已经成为去除氮、磷、农药等污染物的重要措施。但单一的人工湿地系统还并不能达到预期的净化效果,故众多学者将人工湿地系统与物理、化学及生物技术相结合起来,对污染物进行联合处理。如近年来,许多研究人员将先进的酶工程、基因工程、细胞工程等生物技术结合到人工湿地系统中,克服了人工湿地中水生植物带来的限制,用填料生物膜代替了湿地植物去除农药现状,提高了农药的降解效率<sup>[43]</sup>。

#### 4 结论

人工湿地因其费用低、去除率高等优势,在农药处理领域发挥着重要作用,对农药的净化具有重要的现实意义。但也仍存在诸多问题,如大部分研究只关注单一植物对农药的去除效率,忽略了多种植物及整个湿地系统对农药降解的协同作用;众多研究围绕湿地系统对较易降解农药的处理,在难降解农药处理方面研究欠缺;人工湿地对农药的处理效果还有待于进一步提高。综上,人工湿地在农药的去除领域还有待于进一步开展研究。

#### 参考文献

- [1] 董殿波. 农药废水处理研究进展[J]. 污染防治技术, 2015, 28(4): 6-10.
- [2] 魏海林, 李咏梅. 人工湿地去除农业径流中农药的研究进展[J]. 给水排水, 2009, 35(S2): 219-222.
- [3] 陈沛君, 王团团, 杨扬. 人工湿地去除非持久性农药研究进展[J]. 湿地科学, 2014, 12(6): 796-806.
- [4] 蒋廷杰, 齐增湘, 罗军, 等. 人工湿地水质净化机理与生态工程研究进展[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2010, 36(3): 356-362.
- [5] 李连发, 冯义龙, 马跃. 人工湿地植物的选择[J]. 南方农业(园林花卉版), 2010, 4(10): 46-50.
- [6] 张奎, 曹文平, 朱伟萍. 人工湿地污水处理技术的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(8): 16-21.
- [7] 郑国臣, 金春久, 李青山, 等. 我国人工湿地研究进展及在北方寒冷地区的应用[C]//中国水文科技新发展: 2012 中国水文学术讨论会论文集. 南京: 水利部水文局、国际水文计划(IHP)中国国家委员会、国际水文科学协会(IAHS)中国国家委员会、中国水利学会水文专业委员会, 2012: 930-933.
- [8] 刘雯, 崔理华. 人工湿地在处理污水中的应用研究进展[J]. 嘉应大学学报, 2002, 20(3): 29-32.

- [9] 陈俊,石瑛.人工湿地中总悬浮物的去除机理研究[J].江西蓝天学院学报,2007,2(4):21-24.
- [10] 郑洁敏,牛天新,宋亮.污水生态处理技术概述[J].杭州农业科技,2008(2):26-28.
- [11] 黄雅.微生物对有机磷农药乐果在水-气界面挥发与降解的研究[D].北京:北京工商大学,2009.
- [12] IMFELD G, MAREIKE B, PETER K, et al. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands[J]. Chemosphere, 2009, 74(3):349-362.
- [13] 郑立庆,刘国光,孙德智,等.农药在环境中的水解研究进展[J].安徽农业科学,2006,34(14):3410-3412.
- [14] 杨仁斌,彭娟莹,袁芳.农药在环境中的水解途径[J].农业环境科学学报,2006,25(S1):389-391.
- [15] KHARE S D, KIPNIS Y, GREISEN P J, et al. Computational redesign of a mononuclear zinc metalloenzyme for organophosphate hydrolysis[J]. Nature Chemical Biology, 2012, 8(3):294-300.
- [16] STRATHMANN T J, STONE A T. Reduction of the pesticides oxamland methomyl by Fe<sup>0</sup>; Effect of pH and inorganic ligands[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(4):653-661.
- [17] 欧晓明.农药在环境中的水解机理及其影响因子研究进展[J].生态环境,2006,15(6):1352-1359.
- [18] 葛林科.水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响[D].大连:大连理工大学,2009.
- [19] 彭胜巍,周启星.持久性有机污染土壤的植物修复及其机理研究进展[J].生态学杂志,2008,27(3):469-475.
- [20] 欧阳新星,王兆守.微生物修复农药污染的研究进展[J].湖南农业科学,2007(6):131-133,135.
- [21] IMFELD G, LEFRANCQ M, MAILLARD E, et al. Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland[J]. Chemosphere, 2012, 90(4):1333-1339.
- [22] 刘辉,刘忠珍,杨少海.有机物污染的植物修复研究进展[J].广东农业科学,2010(4):214-216.
- [23] SANDERMANN H. Plant metabolism of xenobiotics[J]. Trends in Biochemical Sciences, 1992, 17(2):82-84.
- [24] 杨英利,朱小燕,李爱民,等.3种淡水藻对三唑磷的降解研究[J].环境科学研究,2007,20(1):85-89.
- [25] 成水平,肖瑾,肖惠萍,等.美人蕉对水体三唑磷降解作用研究[J].水生生物学报,2008,32(3):437-439.
- [26] 高博,贾瑞杨,刘洋,等.两种沉水植物对水体中乐果的净化作用研究[J].四川环境,2014,33(2):25-29.
- [27] HINMAN M I, KLAINE S J. Uptake and translocation of selected organic pesticides by the rooted aquatic plant hydrilla verticillata royle[J]. Environmental Science and Technology, 1992(26):609-613.
- [28] WILSON P C, WHITWELL T, KLAINES J. Metalaxyl and simazine toxicity to uptake by typha latifolia[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 39(3):282-288.
- [29] 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.
- [30] 高士博,林培伦,郭宗楼,等.潜流人工湿地去除毒死蜱、双酚 A、4-壬基酚[J].环境工程学报,2014,8(10):4129-4134.
- [31] 李瑞华.几种水生植物对多效唑去除能力的研究[D].武汉:华中农业大学,2009.
- [32] LUNNEY A I, ZEEB B A, REIMER K J. Uptake of weathered DDT in vascular plants; Potential for phytoremediation[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(22):6147-6154.
- [33] ELSAESSE 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.
- [34] 张继彪,王曦曦,李培培,等.人工湿地处理甲胺磷废水的试验研究[J].环境科学与技术,2010,33(10):154-157.
- [35] 冯玉琴,伍亮,吴娟,等.人工湿地去除三唑磷的生物学机制初步研究[J].生态环境学报,2014,23(5):853-858.
- [36] 秦晶,高甫威,谢慧君.表面流人工湿地中疏丹的去除规律研究[J].环境科学,2013,34(11):4251-4256.
- [37] MOORE M T, SCHULZ R, COPPER C M, et al. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands[J]. Chemosphere, 2002, 46(6):827-835.
- [38] STEARMAN G K, GEORGE D B, CARLSON K, et al. Pesticide removal from container nursery runoff in constructed wetland cells[J]. Journal of Environment Quality, 2003, 32(4):1548-1556.
- [39] 李咏梅,魏海林.人工湿地对有机农药烟啉磺隆去除的试验[J].同济大学学报(自然科学版),2012,40(10):1532-1535,1547.
- [40] MAILLARD E, PAYRAUDEAU S, FAIVRE E, et al. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(11):2317-2324.
- [41] AGUDEL R M, AGUIRRE N J, PENUOLA G, et al. Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal subsurface flow pilot wetlands[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(10):1401-1408.
- [42] MATAMOROS V, PUIGAGUT J, GARCIA J, et al. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands; A preliminary screening[J]. Chemosphere, 2007, 69(9):1374-1380.
- [43] 李珣,袁盛勇,张梦恬,等.农药污染及其修复技术研究进展[J].农业研究与应用,2013(3):43-46.

## Application Research of Constructed Wetlands for Pesticide Treatment

ZHAO Jing, JIN Mingji, WANG Ying

(Sciences College, Yanbian University, Yanji, Jilin 133000)

**Abstract:** This paper introduced the concept, the advantages and disadvantages of constructed wetlands, and elaborated the purification mechanisms and the application of the constructed wetlands for pesticide treatment from the perspective of physical, chemical and biological purification. At the same time, this paper discussed the problems existing in the constructed wetlands in application process and the prospect of research for pesticide treatment.

**Keywords:** constructed wetlands; pesticide; purification mechanisms