

潮土中阿特拉津解吸滞后特征

邓建才, 蒋新*, 王芳, 卢信, 余贵芬, 颜冬云, 卞永荣

(中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

摘要: 采用批量动态实验方法, 研究了阿特拉津初始浓度与解吸时间对潮土中阿特拉津解吸滞后特征的影响。结果表明: 土壤溶液中阿特拉津的浓度随其解吸时间的增加而逐渐下降, 二者间可用经验指数公式表达。阿特拉津连续解吸 5 d 后, 阿特拉津的初始浓度从 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对应解吸率分别为 23.1%、30.4%、33.0%、36.4% 和 38.5%。土壤吸附阿特拉津与对应土壤溶液中阿特拉津浓度关系可用传统和依时解吸等温线 2 种方式描述。无论传统还是依时解吸等温线都与吸附进行到 168 h 的吸附等温线之间存在着解吸的滞后现象。传统和依时 Freundlich 解吸等温线参数能对吸附解吸等温线的滞后作用进行量化, 滞后系数 ω 只适合传统解吸等温线的滞后量化, 而滞后系数 H 和 λ 对 2 类解吸等温线都适用。

关键词: 潮土; 阿特拉津; 解吸; 滞后特征; 滞后量化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0137-06

Hysteretic Characteristics of Atrazine Desorption from Fluvio Aquic Soil

DENG Jian-cai, JIANG Xin, WANG Fang, LU Xin, YU Gui-fen, YAN Dong-yun, BIAN Yong-rong

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Kinetic batch experiments are carried out in order to investigate the effects of a wide range of atrazine initial concentrations and consecutive desorption time on the desorption characteristics of atrazine from fluvio-aquic soil. The results reveal that, atrazine concentrations in soil solution gradually decreased with desorption time increasing, whose relationship can be expressed with empirically exponential functions. After consecutive five steps (or 5 days), when atrazine initial concentrations increased from $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ to $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the average desorption percentages were 23.1%, 30.4%, 33.0%, 36.4% and 38.5%, respectively. The relationships between the amount of atrazine adsorbed by soil colloids and corresponding atrazine concentrations in soil solutions may be described through the traditional and time-dependent desorption isotherms. The obvious discrepancies in two families of both traditional and time-dependent desorption isotherms from adsorption isotherm, which retention time last for 168 hours before commencement of desorption, were indicative of hysteresis. Two sets of Freundlich parameters derived from both desorption isotherms can quantify the hysteresis between desorption and adsorption isotherms. However, hysteresis coefficient, ω , was applicable only for the traditional desorption isotherms, H and λ applicable for both.

Key words: fluvio-aquic soil; atrazine; desorption; hysteretic characteristics; hysteretic quantification

阿特拉津在世界各国广泛的使用, 极大地促进了农业生产力的提高。目前, 阿特拉津在我国华北和东北地区也得到了大面积地使用^[1,2]。然而近年来, 已经在许多国家地表水、河流、湖泊以及地下水中检测到阿特拉津^[3~6]。长期暴露在受阿特拉津污染的环境中, 势必对生物繁衍以及人体健康产生不良的影响^[7~9]。因此, 阿特拉津已被列为环境荷尔蒙的可疑物质。

土壤中阿特拉津的吸附与解吸是支配其生物有效性持久性的重要因素之一, 也是影响阿特拉津向地下水迁移的主要过程。人们对土壤中阿特拉津的吸附机理进行了大量研究, 得出不同吸附机制^[10~13], 并研究了土壤有机质、铁氧化物、pH、CEC 浓度、表面活性剂以及农业管理措施等因素对阿特拉津吸附的影响^[14~16]。然而, 国内有关土壤中阿特拉津解吸的报道较少, 诸如阿特拉津解吸的

不可逆性、解吸滞后效应以及解吸时间对滞后作用的影响等问题仍需要科学回答。因此, 本文重点研究了解吸时间对滞后作用的影响以及运用 2 类 Freundlich 解吸等温线参数对阿特拉津解吸滞后作用进行量化, 旨在认识和理解土壤中阿特拉津的释放规律, 并为预防土壤中阿特拉津污染地下水提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 供试材料

土样采自中国科学院封丘农业生态国家实验

收稿日期: 2004-12-01; 修订日期: 2005-02-26

基金项目: 国家杰出青年基金项目(40325001); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805); 国家自然科学基金项目(40201025)

作者简介: 邓建才(1974~), 男, 博士研究生, 主要从事土壤环境化学与污染控制技术研究, E-mail: soilchem@issas.ac.cn

* 通讯联系人

站,为黄河冲积物发育的潮土,土壤有机质含量较低,其粘土矿物以 2:1 的伊利石为主,其次是蒙脱石.土样的基本理化性质列于表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质

土类名称	采样深度 / cm	土壤质地/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$				pH	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	容重 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙度 / %
		粘粒	粉砂粒	砂粒	质地				
潮土	0~20	136.1	113.3	750.6	砂质壤土	8.27	4.3	1.49	43.8

1.2 主要仪器设备

Agilent-6890 GC (USA), Agilent-7683 自动进样器(USA);减压旋转蒸发仪 RE-3000(上海亚荣生化仪器厂);SHZ-88 台式水浴恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂);SIGMA 2-16K 离心机(Germany);玻璃电极-饱和甘汞电极(江苏电分析仪器厂,231C型).

1.3 阿特拉津的吸附-解吸实验方法

(1) 阿特拉津的吸附 采用批量吸附方法,称取一系列重量为 12.5g 土样于 100 mL 磨口离心管中,分别加入 25 mL 初始浓度(c_i)为 50、100、500、1 000 和 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 阿特拉津溶液(含 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2),每个浓度处理有 3 个重复,盖瓶塞,悬浮液在 25 $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴环境中机械振荡 168h 后,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下以 5 000 $\cdot\text{min}^{-1}$ (4 024 $\times$ g) 离心分离 10 min,准确取出 10 mL 上层清液,由气相色谱仪测定清液中阿特拉津的浓度.土壤吸附的阿特拉津由式(1)计算求得:

$$c_s = \frac{(c_i - c_e) \times V}{W} \tag{1}$$

式中, c_s 为土壤吸附阿特拉津量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_i 为阿特拉津的初始浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为上层清液中阿特拉津浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为液体总体积 25 mL, W 为土壤重量 12.5g.

(2) 阿特拉津的解吸 吸附实验结束后立即进行解吸实验.向每个磨口离心管中加入 10 mL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 无阿特拉津的 CaCl_2 溶液(保证恒定的液土比),进行解吸实验.悬浮液振荡、离心与阿特拉津的吸附操作相同.上述解吸实验连续进行 5 次,共解吸 5d,每次解吸后土壤吸附的阿特拉津量可由式(2)计算

$$c_{sj} = \frac{c_i \times V}{W} - \frac{c_{ej} \times V}{W} - \frac{10}{W} \sum_{n=1}^j c_{e(j-1)} \tag{2}$$

式中, $j=1\sim 5$, c_{sj} 为第 j 次解吸后土壤吸附的阿特拉津($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_i 为阿特拉津的初始浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), c_{ej} 为第 j 次解吸后上层清液中阿特拉津

阿特拉津纯度为 97.07%,江苏无锡瑞泽农药有限公司生产.二氯甲烷、乙醚、石油醚、无水硫酸钠和氯化钙均为分析纯,其中有机溶剂经重蒸馏处理.

浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为液体总体积 25 mL, W 为土壤的重量 12.5g.

1.4 测定方法

阿特拉津在测定前需萃取、净化.用 30 mL 体积比为 2:1 的石油醚(分析纯再蒸馏)和二氯甲烷(分析纯再蒸馏)分 3 次萃取分液漏斗中阿特拉津,分离有机相于梨型瓶中,经减压旋转蒸发仪浓缩近干,然后用高纯氮气吹干.用 5 mL 石油醚湿润硅胶柱,将萃取吹干后的阿特拉津溶于石油醚并经硅胶柱吸附,再用 15 mL 体积比为 2:1 的石油醚(分析纯再蒸馏)和乙醚(分析纯再蒸馏)洗脱硅胶吸附的阿特拉津,经减压旋转蒸发仪浓缩近干,然后用高纯氮气吹干,用石油醚准确定容至 1 mL,待测.

阿特拉津用 GC 分析.条件:HP-5 MS 柱 (30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),初温 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 2.5 min,以 40 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;载气为高纯 N_2 ,采用不分流恒流模式进样,流速为 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 1 μL ,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;氮磷检测器(NPD)温度为 320 $^{\circ}\text{C}$;铷珠电压为 3.2 V.阿特拉津出峰时间为 7.2~7.3 min,方法检测限在 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.

pH 采用玻璃电极-饱和甘汞电极;土壤质地、有机质以及土壤容重采用常规方法测定.

2 结果与讨论

2.1 潮土中阿特拉津的释放

农药或除草剂的吸附与解吸对决定其在环境中的归宿具有同等重要意义.土壤吸附阿特拉津的解吸能增加其在根际土壤中的活性,也能增加非根际土壤中阿特拉津向地下水渗漏的风险.阿特拉津解吸结果如图 1.土壤溶液中阿特拉津浓度随其解吸时间的增加而逐渐降低,二者间的关系可用经验指数公式表达,50、100、500、1 000 和 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 5 个阿特拉津初始浓度(c_i)所对应的经验指数方程和决定系数分别为 $c_e = 11.04\text{e}^{-0.1888x}$, $r^2 = 0.9311$; $c_e = 26.30\text{e}^{-0.1964x}$, $r^2 = 0.9888$; $c_e = 208.5\text{e}^{-0.3283x}$,

$r^2 = 0.9897$; $c_e = 511 \cdot 2e^{-0.3311x}$, $r^2 = 0.9953$; $c_e = 1\ 209e^{-0.372x}$, $r^2 = 0.9991$. 除 50 和 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理间无显著浓度差异($p = 0.055$, $n = 6$, SPSS 统计软件)外,其余的阿特拉津 c_i 处理间浓度差异达到显著或极显著.有人运用多级反应数学模型和二级 2 点数学模型拟合土壤溶液中阿特拉津的浓度随其解吸时间变化的曲线,拟合结果能较好地预测阿特拉津浓度随解吸时间的变化^[17,18].

根据水和甲醇对阿特拉津的浸提能力,土壤固持的阿特拉津可分为水浸提的、非水甲醇浸提的和非甲醇浸提的 3 类.就阿特拉津与土壤胶体结合的松紧程度而言,水浸提的阿特拉津与土壤有机质、粘土矿物结合的牢固程度小于甲醇浸提的小于非甲醇浸提的^[19,20].阿特拉津连续解吸 5d 后,解吸总量与 c_i 有关.当阿特拉津的 c_i 从 50 增加到 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对应解吸率分别为 23.1%、30.4%、33.0% 36.4% 和 38.5%,解吸的阿特拉津属于水浸提的一类,这部分阿特拉津是较易解吸的或被土壤弱固持的.值得一提的是,随着阿特拉津解吸时间的增加,可解吸的阿特拉津的绝对数量逐渐减少,不同的 c_i 均遵循这一规律.这可能是土壤胶体吸附的阿特拉津每解吸一次,可供下一次解吸的土壤弱固持的阿特拉津量减少,也就是说,土壤有机、无机胶体与阿特拉津紧密结合的或甲醇与非甲醇浸提的阿特拉津相对总量增加.对阿特拉津解吸时间对应的土壤溶液中阿特拉津浓度进行多重比较分析(表 2),解吸第 1d 与解吸第 3、4、5d 相比,土壤溶液中阿特拉津浓度差异达到极显著水平.同理,解吸第 2d 与解吸第 4、5d 的差异也达到极显著水平;解吸第 3d 与解吸第 5d 差异显著,但相邻的解吸时间,土壤溶液中阿特拉津浓度差异不显著.

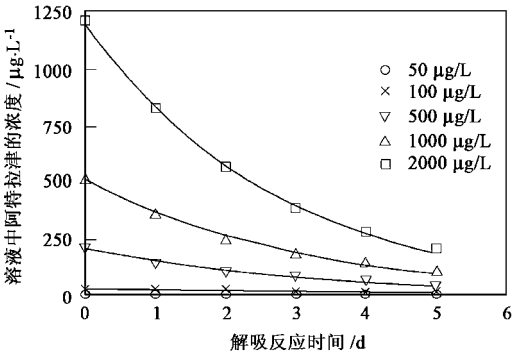


图 1 土壤溶液中阿特拉津浓度与解吸时间的关系

Fig.1 Atrazine concentration in soil solution with desorption time

表 2 不同解吸时间下土壤溶液中阿特拉津浓度多重比较分析
Table 2 Statistical multiple compare analysis of the atrazine concentrations in soil solution for different desorption times

解吸时间 / d	1	2	3	4	5
	土壤溶液中阿特拉津的平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$				
1	1	51.38	96.00**	135.6**	172.9**
2		1	46.62	84.19**	121.5**
3			1	39.57	76.88*
4				1	37.31
5					1

* 表示 α 在 0.05 水平下显著; ** 表示 α 在 0.01 水平下显著

2.2 潮土中阿特拉津解吸的滞后现象

土壤吸附阿特拉津量与溶液中阿特拉津浓度关系可用 2 种方式表示.一类是传统 Freunlich 方程,即某一浓度连续解吸多次后浓度变化的等温线(图 2);另一类是依时 Freunlich 方程,即某一浓度系列在特定解吸时刻浓度变化的等温线(图 3).图 2 表征了阿特拉津 c_i 随一系列解吸时间的变化,这一类解吸等温线(虚线)与吸附进行到 168h 的吸附等温线(实线)差异明显,尤其是在高初始浓度时.把这种吸附与解吸等温线之间存在的差异定义为解吸等温线的滞后效应^[21].图 3 反映的解吸等温线是某一解吸反应时刻,土壤吸附的阿特拉津与对应土壤溶液中阿特拉津浓度关系.这类解吸等温线(虚线)与吸附进行到 168h 的吸附等温线(实线)相似.把受解吸时间约束的一簇解吸等温线定义为依时解吸等温线^[17].从图 3 中也观察到吸附等温线与依时等温线之间的差异,随着解吸时间的增加,差异越明显,其吸附与解吸间的滞后作用越强.

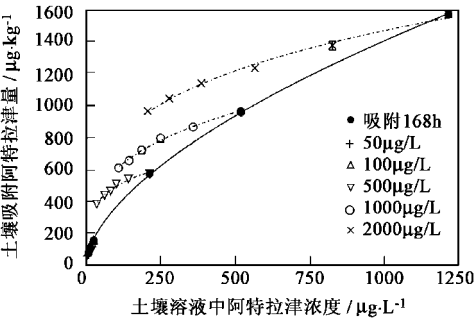


图 2 不同 c_i 阿特拉津传统解吸等温线

Fig.2 Traditional desorption isotherm of atrazine based on successive desorptions for different c_i

农药或除草剂吸附、解吸的滞后作用形成机理有多种假说.首先,农药或除草剂与土壤之间的作用多属于动态的不可逆的慢过程,随着反应时间的增加,反应朝着不可逆的方向进行,使得正反应速

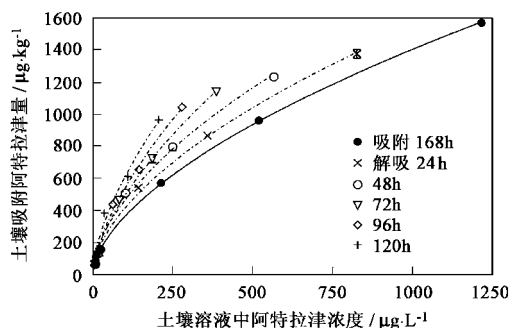


图3 阿特拉津在不同解吸时刻的依时等温线

Fig.3 Time-dependent desorption isotherms of atrazine for different times of desorption

率始终大于逆反应速率。阿特拉津与土壤胶体形成的配合物不容易被解吸到土壤溶液当中,尤其是阿特拉津通过物理或化学方式与土壤有机胶体形成结合态残留,更不容易被解吸^[20]。其次,阿特拉津在整个反应时间(吸附与解吸时间总和为288h)内可能发生化学或生物降解。Obien 和 Green 使用薄层色谱(TLC)对培养了34d的阿特拉津进行分析,检测到羟基阿特拉津^[20]。羟基阿特拉津是阿特拉津水解的主要产物。土壤有机、无机胶体对阿特拉津的吸附能促进其水解成为羟基阿特拉津^[22,23],后者与土壤胶体形成的配合物比母体化合物形成的配合物更难被解吸到土壤溶液当中^[24]。再者,在农药或除草剂解吸过程中,土壤溶液组成的变化也可能对其吸附、解吸的滞后现象有一定的贡献。可溶性土壤有机碳(SSOC)的减少能增加土壤胶体对农药或除草剂吸附量^[25,26]。通常情况下,阿特拉津-土壤-溶液-SSOC间可能形成以下动态平衡:

土壤-阿特拉津—土壤溶液—SSOC-阿特拉津
在阿特拉津的解吸过程中,使用等体积的无阿特拉津的CaCl₂溶液来补充用于测定阿特拉津浓度而消耗的土壤溶液,这一操作可能减少了土壤溶液中总的SSOC含量,使得平衡反应向左移动,也就是说,土壤吸附的阿特拉津增加,解吸的阿特拉津量相对减少,从而导致滞后现象的产生。为了消除由实验操作方法产生的滞后现象,须用无阿特拉津土壤浸提溶液代替的CaCl₂溶液,以维持初始的SSOC含量。但是,在土壤有机质含量低的土壤中,传统解吸方法是否对SSOC含量产生影响以及SSOC含量变化对阿特拉津解吸滞后作用的贡献大小有待深入的研究。此外,土壤有机、无机胶体表面电荷密度(SCD)对阿特拉津的滞后现象具有一定的作用。

SCD越高,滞后现象就越明显;反之,则可能导致负滞后现象^[21]。

2.3 潮土中阿特拉津解吸滞后的量化

为了进一步认识农药或除草剂在吸附解吸过程中出现的滞后现象,使研究结果具有可比性,则须对滞后现象进行量化。在这方面,学者们以传统吸附解吸等温线为基础,进行了大量研究。Ma等人把滞后作用定义为吸附解吸等温线的最大差值^[19]。通过数学简化后可得滞后系数 ω 的表达式:

$$\omega = \left| \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{dex}}} - 1 \right| \times 100 \quad (3)$$

Cox等人把滞后作用定义为吸附解吸等温线参数 N 值的百分比,滞后系数 H 可用式(4)表达^[27]:

$$H = \frac{N_{\text{dex}}}{N_{\text{ads}}} \times 100 \quad (4)$$

滞后系数 H 使用简便,可用于2类解吸等温线的滞后量化。相比之下,滞后系数 ω 只用于传统解吸等温线的滞后量化计算。由于在给定的浓度范围内找不到合适浓度 c' 使得吸附解吸等温线的差值达到最大,故不能用 ω 对依时解吸等温线的滞后进行量化。因此,Zhu等人以依时解吸等温线为基础,把滞后作用定义为吸附解吸等温线与 x 轴构成的面积之差^[17],滞后系数 λ 为:

$$\lambda = \left| \frac{K_{\text{des}}(N_{\text{ads}} + 1)}{K_{\text{ads}}(N_{\text{des}} + 1)} c^{N_{\text{des}} - N_{\text{ads}}} - 1 \right| \times 100 \quad (5)$$

λ 也可用于传统解吸等温线的滞后量化,但须对表达式进行简化,简化后的 λ 表达式为:

$$\lambda = \left| \frac{N_{\text{ads}} + 1}{N_{\text{des}} + 1} - 1 \right| \times 100 \quad (6)$$

(3)、(4)、(5)和(6)式中 K_{ads} 、 K_{des} 分别为吸附解吸等温线中的容量因子; N_{ads} 、 N_{des} 分别为吸附解吸等温线中的强度因子。运用(3)、(4)、(5)和(6)式对图2-3中解吸等温线的滞后作用进行量化,解吸等温线的参数及相关滞后系数见表3。

从表3中可以看出:以传统解吸等温线为基础所获得的等温线参数 K_{des} 、 N_{des} 和滞后系数都与阿特拉津 c_i 有关系。 K_{des} 随 c_i 增加而增大,二者间呈线性相关,线性方程 $K_{\text{des}} = 63.33 + 0.088 c_i$,决定系数 $r^2 = 0.7913$,达到显著线性相关水平($p = 0.0433, n = 5$)。参数 N_{des} 与滞后系数 ω 、 H 和 λ 随 c_i 变化不明显,但阿特拉津 $c_i < 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,起伏波动较大。可见,当阿特拉津 $c_i < 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,传统解吸等温线参数与相应的滞后系数对阿特拉津 c_i 具有依赖性;但当 $c_i \geq 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N_{des} 、 ω 、 H

和 λ 受阿特拉津 c_i 影响不明显. Barriuso 等人以 $N_{\text{des}}/N_{\text{ads}}$ 的比值为分类依据. 当 $N_{\text{des}}/N_{\text{ads}} < 0.7$ 时, 为正滞后作用; 当 $0.7 < N_{\text{des}}/N_{\text{ads}} \leq 1.0$ 时, 无滞后作用, 即吸附与解吸等温线重合; 当 $N_{\text{des}}/N_{\text{ads}} > 1.0$ 时, 为负滞后作用^[21]. 依据此分类标准, 本文所研究的阿特拉津解吸等温线的滞后作用皆为正滞后作用(H 均小于 70 %).

以依时解吸等温线为基础所获得的等温线参数 N_{des} 和滞后系数皆随解吸时间增加而增加(表 3). 但 K_{des} 受解吸时间影响不明显, 其值在 27.21 ~

33.45 之间变化. N_{des} 、 H 和 λ 与解吸时间之间可用线性关系式表达, 对应的线性方程和决定系数分别为: $N_{\text{des}} = 0.5529 + 0.0008t$, $r^2 = 0.724$; $H = 88.946 + 0.1256t$, $r^2 = 0.7238$; $\lambda = -2.418 + 0.5744t$, $r^2 = 0.9978$. 但 N_{des} 和 H 与解吸时间的线性关系均未达到显著水平, 概率 p 值分别为 0.0676 和 0.0675. 只有 λ 与解吸时间的线性关系达到极显著相关水平($p < 0.0001$, $n = 5$), 这可能使得阿特拉津的解吸活化能随解吸时间的增加而逐渐升高, 阿特拉津的解吸也就变得越来越困难.

表 3 传统和依时 Freundlich 方程参数以及滞后系数

传统解吸等温线参数及滞后系数								依时解吸等温线参数及滞后系数					
土壤	c_i	K_d	N_{des}	r^2	ω	H	λ	解吸时间	K_d	N_{des}	r^2	H	λ
	$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$						$/\text{h}$	$/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$				
潮土	50	44.37	0.22	0.754	167.0	37.45	30.11	24	29.64	0.572	0.997	92.05	11.48
	100	45.17	0.380	0.996	54.74	64.62	15.06	48	33.33	0.571	0.994	91.92	25.50
	500	168.7	0.232	0.976	153.2	39.50	28.85	72	27.21	0.628	0.998	101.0	39.04
	1 000	156.1	0.292	0.995	101.5	49.63	22.91	96	27.33	0.646	0.996	103.9	51.04
	2 000	223.6	0.272	0.994	115.7	46.36	24.77	120	33.45	0.629	0.989	101.1	67.64

3 结论

(1) 土壤溶液中阿特拉津的浓度随其解吸时间的增加而逐渐下降, 二者可用经验指数公式表达. 除 50 和 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理外, 阿特拉津其余 c_i 处理间浓度差异显著或极显著. 相邻阿特拉津解吸时间之间, 土壤溶液中阿特拉津浓度差异不显著; 不相邻解吸时间之间, 则浓度差异达到显著或极显著的水平.

(2) 土壤吸附阿特拉津与对应土壤溶液中阿特拉津浓度关系可用传统和依时解吸等温线 2 种方式描述. 无论是传统还是依时解吸等温线都与吸附进行到 168h 的吸附等温线之间存在着解吸的滞后现象. 传统解吸等温线的滞后现象与 c_i 有关; 依时解吸等温线滞后现象受解吸时间的影响.

(3) 以传统解吸等温线为基础所获得的等温线参数 K_{des} 与阿特拉津 c_i 有显著线性相关关系, 但在整个阿特拉津 c_i 范围内, N_{des} 、 ω 、 H 和 λ 随 c_i 变化显著, 但当阿特拉津 $c_i < 500\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 起伏波动较大. 以依时解吸等温线为基础所获得的等温线参数 N_{des} 和滞后系数皆随解吸时间的增加而增加, 但 K_{des} 受解吸时间的影响不明显. N_{des} 、 H 和 λ 与解吸时间之间有线性关系, 并且 λ 与解吸时间之间达到极显著相关水平.

(4) 本实验忽略了生物降解的影响, 也没有检测阿特拉津的主要水解产物羟基阿特拉津的浓度, 这方面的研究还有待进行.

参考文献:

[1] 申继忠, 刘伊玲. 莠去津在单用和混用条件下土壤中残留规律的研究[J]. 杂草学报, 1992, 6(4): 7 ~ 11 .

[2] 叶常明, 雷志芳, 弓爱君, 等. 阿特拉津生产废水排放对水稻危害的风险分析[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 82 ~ 84 .

[3] Susan K N, Sadeghi A M, Shirmohammadi A, *et al.* Atrazine distribution measured in soil and leachate following infiltration conditions[J]. Chemosphere, 2004, 54: 489 ~ 496 .

[4] Biradar D P, Raybum A L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies[J]. Environ. Qual., 1995, 24: 1222 ~ 1225 .

[5] Ritter W F, Scarborough R W, Chirnside A E M. Contamination of groundwater by triazine, metolachlor and alachlor[J]. Contam. Hydrol., 1994, 15: 73 ~ 92 .

[6] Buster H R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and rains in Smithland[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 1049 ~ 1058 .

[7] Wetzel L T, Luepertz III L G, Breckenridge C B, *et al.* Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fisher 344 rats[J]. J. Toxicol. Environ. Health, 1994, 43(2): 169 ~ 182 .

[8] Frendmann A S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16: 275 ~ 279 .

[9] Dalton R. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicides[J]. Nature, 2002, 416(6882): 665 ~ 666 .

- [10] Hayes M H B. Adsorption of atrazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry [J]. Res. Rev., 1970, **32**: 131 ~ 174.
- [11] Piccolo A, Conte P, Scheunert I, *et al.* Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure[J]. Environ. Qual., 1998, **27**: 1324 ~ 1333.
- [12] Kulikova N A, Perminova I V. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, **36**(17): 3720 ~ 3724.
- [13] Laird D A, Barriuso E, Dowdy R H, *et al.* Adsorption of atrazine on smectites[J]. Soil Sci. Soc. Am., 1992, **56**(1): 62 ~ 67.
- [14] Seybold A C, McSweeney K, Lowery B. Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin[J]. Environ. Qual., 1994, **23**: 1291 ~ 1297.
- [15] 陶庆会, 汤鸿霄. 两种染料与阿特拉津在沉积物上的竞争吸附[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(2): 129 ~ 133.
- [16] 叶常明. 农业管理实践对除草剂环境行为的影响[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2**(1): 3 ~ 8.
- [17] Zhu H, Selim H M. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils[J]. Soil Sci., 2000, **165**: 632 ~ 645.
- [18] Selim H M, Ma L, Zhu H. Predicting solute transport in soils: Second order two-site models[J]. Soil Sci. Soc. Am., 1999, **63**: 768 ~ 777.
- [19] Ma L, Southwick L M, Willis G H, *et al.* Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil [J]. Weed Sci., 1993, **41**: 627 ~ 633.
- [20] Obien S, Green R E. Degradation of atrazine in four Hawaiian soils[J]. Weed Sci., 1969, **17**: 509 ~ 514.
- [21] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, *et al.* Atrazine desorption from smectites[J]. Soil Sci. Soc. Am., 1994, **58**: 1632 ~ 1638.
- [22] Armstrong D E, Chesters G. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine[J]. Environ. Sci. Technol., 1968, **2**: 683 ~ 689.
- [23] Li G W, George T, Felbeck J R. Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids[J]. Soil Sci., 1972, **114**(3): 201 ~ 209.
- [24] Schiavon M. Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine in soil using ^{14}C ring-labeled compounds under outdoor conditions[J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1988, **15**: 55 ~ 61.
- [25] Koskinen W C, Cheng H H. Effects of environmental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil[J]. Environ. Qual., 1983, **12**: 325 ~ 330.
- [26] Clay S A, Allmaras R R, Koskinen W C. Desorption of atrazine and cyanazine from soil[J]. Environ. Qual., 1988, **17**: 719 ~ 723.
- [27] Cox L, Koskinen W C, Yen P Y. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils[J]. Agri. Food Chem., 1997, **45**: 1468 ~ 1472.