

除草剂阿特拉津的多介质环境行为

叶常明, 雷志芳, 王杏君, 弓爱君, 郑和辉(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:以白洋淀地区农田为现场,在土壤表征、环境中阿特拉津含量测定和阿特拉津吸附、生物降解、水解和光解研究的基础上,利用多介质环境逸度模型对土壤、地下水和玉米中 30 年间阿特拉津的含量进行了预测。

关键词:阿特拉津;环境行为;归趋;模型预测

中图分类号:X592 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)02-05-0069

Multi media Environmental Behavior of Herbicide Atrazine

Ye Chang ming, Lei Zhifang, Wang Xingjun, Gong Aijun, Zheng Hehui(Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract:In the paper, taking the Baiyangdang Lake area as a study field, on the basis of soil characterization, environmental monitoring, and studies of adsorption, biodegradation, hydrolysis and photolysis, the atrazine concentrations in soil, groundwater and corn plant during 30 years were predicted by multimedia environmental fugacity model.

Key words:Atrazine; environmental behavior; fate; model prediction

阿特拉津(2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪)是广泛应用的除草剂^[1],主要用在玉米、高粱、甘蔗等作物农田防除一年生阔叶和草本杂草,是目前国际上对其环境行为研究最多的除草剂之一^[2~5],但作为多介质环境系统的整体研究还不多见。

本工作在对玉米作物、农田土壤和地下水中阿特拉津残留测定和对吸附、生物降解、水解和光解模拟实验的基础上,分析了该除草剂的农田环境行为和归趋,并利用多介质环境逸度模型进行预测。

1 土壤环境表征

(1) 采样点分布 研究现场及采样点分布见图 1^[6]。

(2) 表层土样 表层土壤的平均粒径分布大于 20 μm 的占 52.73%, 2 μm ~ 20 μm 的占 44.05%, 而小于 2 μm 的只占 2.54%, 所以主要属于砂壤土。土壤的 pH 最高为 8.77, 最小值为 8.31, 平均值为 8.49, 属于微碱性。有机碳含量最大为 1.21%, 最小为 0.77%, 平均值为

0.96%。

(3) 垂直分层土样 土壤粒度随垂直深度的分布没有明显的规律。pH 值都在 8.3 ~ 8.9 之间, 施用阿特拉津土壤随深度呈增加的趋势, 而未施用阿特拉津的土壤没有明显的规律性。前者上层的有机质含量大于后者。未施和施用阿特拉津土壤有机碳含量都随深度呈减少的规律, 在 0 ~ 30cm 之间有机碳变化幅度较大, 在 30 ~ 80cm 之间变化的幅度很小。

土壤的理化性质测定方法参照文献^[7]。

2 多介质环境样品中阿特拉津含量

2.1 土壤

表 1 给出了 1998 年 3 月、8 月和 12 月所测表层土壤中阿特拉津含量的平均值。在所有取样点表层土壤中阿特拉津的浓度随施用之后时间的增加而减少, 如 3 月 8 日和 12 月份所有各点

基金项目:国家自然科学基金项目(29777026)和中国科学院资源环境局重大项目(KZ951-BI-209-01)

作者简介:叶常明(1938~),男,硕士,研究员,主要研究方向为环境化学和污染物的多介质环境行为。

收稿日期:2000-05-25

* 通讯联系人

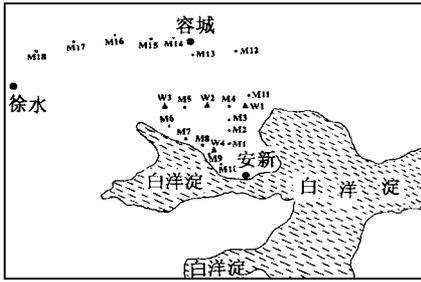


图 1 研究区域位置及采样点分布

Fig.1 Site of studied area and sampling location
的平均值分别为 43.1、64.4 和 51.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 阿特拉津浓度的最大值为 86.9 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 最小值为 10.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 53.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 1 表层土壤中阿特拉津的含量水平 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 1 Concentration of atrazine in surface soil

取样位置	浓度	取样位置	浓度	取样位置	浓度
M-1	33.0	M-7	51.1	M-13	20.4
M-2	55.8	M-8	71.2	M-14	51.2
M-3	71.0	M-9	52.8	M-15	45.4
M-4	58.2	M-10	32.8	M-16	36.0
M-5	61.0	M-11	69.2	M-17	58.1
M-6	42.4	M-12	39.8	M-18	72.4

土壤中阿特拉津浓度的垂直分布 3 次测定结果的平均值示于表 2. 结果表明, 阿特拉津主要分布在土壤的上层 ($> 20\text{cm}$), 70cm 以下阿特拉津的含量锐减.

表 2 土壤中阿特拉津浓度的垂直分布

Table 2 Vertical distribution of atrazine concentration

in soil

垂直深度/cm	浓度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	垂直深度/cm	浓度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
0~10	98.1	40~50	20.5
10~20	77.1	50~60	16.5
20~30	64.1	60~70	14.7
30~40	58.4	70~80	3.9

2.2 玉米植株

阿特拉津在玉米植株中含量的测定结果列于表 3. 发现阿特拉津在玉米各部分的浓度的大小顺序为根中 $>$ 穗轴中 $>$ 茎中 $>$ 籽粒中 $>$ 叶中. 根中阿特拉津的含量是叶中的 9 倍.

2.3 地下水

地下水测定的结果列于表 4.

表 3 阿特拉津在玉米植株各部分的含量分布

table 3 Distribution of atrazine concentration in corn plant

项目	根	茎	叶	玉米穗轴	玉米粒
湿重/ $\text{g} \cdot 10 \text{株}^{-1}$	185	705	819	270	1405
干重/ $\text{g} \cdot 10 \text{株}^{-1}$	173	605	763	244	1301
含水量/%	6.5	14.2	6.8	9.6	7.4
阿特拉津浓度 (干物)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.48	0.099	0.053	0.29	0.07

表 4 阿特拉津在地下水中的浓度含量

Table 4 Concentration of atrazine in groundwater

取样井位置	井深 / m	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH	阿特拉津浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
W1	15	12	6.49	3.29
W2	50	14	6.63	0.86
W3	40	13.5	6.49	0.75
W4	30	12	6.53	0.40

在地下水中阿特拉津的浓度不仅与井深有关, 而且还与离开具有阿特拉津施用史玉米田的距离有关. 例如, 虽然 W1 和 W2 同样位于具有阿特拉津施用史的玉米田, 但是由于 W2 的井深是 W1 的 3.3 倍, 在 W1 井水中阿特拉津的浓度是 W2 井水中的 3 倍. 在井 W3 中阿特拉津的浓度是井 W4 中的 2 倍, 前者离开具有阿特拉津施用史玉米田的距离是后者的 1/2, 尽管他们的取样水深相近.

3 阿特拉津在土壤中的吸附

吸附等温线可以用 Freundlich 方程描述, 即:

$$x/m = K_f c_{\text{eq}}^{1/n} \quad (1)$$

式中, x/m 是土壤中吸附阿特拉津的数量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_{eq} 是液相中阿特拉津的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 是吸附常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$; n 是 Freundlich 方程的参数, 可以指示吸附等温线的非线性程度.

为了减少土壤之间吸附的可变性, 引入有机碳分配系数 (K_{OC}), 并用下式计算其值:

$$K_{\text{OC}} = 100 \times K_f / \text{OC} \quad (2)$$

式中, OC 是土壤有机碳含量 (%), 可以用来将吸附归一化. 通过方程 2 和 3 对实验数据进行计算, 所得 Freundlich 方程参数和有机碳分配

系数的结果示于表 5 .

表 5 描述环境物质存在下阿特拉津吸附的
Freundlich 方程参数

Table 5 Parameters in Freundlich equation described
atrazine adsorption in soils

化学物	吸附常 数 K_1	经验系 数 $1/n$	相关系 数 r	吸附系 数 K_{OC}
阿特拉津	3.93	0.634	0.990	572
阿特拉津 + NH_4NO_3	3.83	0.575	0.961	557
阿特拉津 + DSS	5.45	0.618	0.986	793
阿特拉津 + 可溶 HA	6.60	0.569	0.995	893
阿特拉津 + 1.8% 固体 HA	8.68	0.599	0.991	566
阿特拉津 + 9% 固体 HA	17.38	0.844	0.993	405
阿特拉津 + DSS + 固体 HA	16.78	0.855	0.993	388

从表 5 看出,除了 NH_4NO_3 以外,其他化合物的存在都不同程度地增加了土壤对阿特拉津的吸附, NH_4NO_3 的存在稍微减小了阿特拉津在土壤中的吸附量.有机物的存在对阿特拉津在土壤中吸附的增加有如下的顺序:9% 固体腐殖质酸(HA) > 十二烷基苯磺酸钠(DSS) + 9% 固体 HA > 1.8% 固体 HA > 可溶 HA > DSS.

4 阿特拉津在土壤中的生物降解动力学

在降解实验中,灭菌系列的结果反映了非生物的降解作用(包括水解和化学降解).未灭菌系列的结果反映的是生物和非生物降解过程的共同作用.因此,生物降解的实验数据应当是由未灭菌系列的测定数据减去相应时间灭菌系列实验数据.

用一级动力学方程来描述阿特拉津在土壤

表 7 微生物和 pH 对阿特拉津水解的影响

Table 7 influence of microorganism and pH on atrazine hydrolysis

速率常数 及半衰期	在蒸馏水中		在土壤渗析水中		灭菌蒸馏水的 pH		
	灭菌	未灭菌	灭菌	未灭菌确	3.0	4.5	8.0
k/d^{-1}	1.006×10^{-3}	1.106×10^{-3}	1.006×10^{-3}	1.952×10^{-3}	1.857×10^{-3}	1.327×10^{-3}	1.055×10^{-3}
$t_{1/2}/d$	657	627	432	355	373	522	657

存在其它化合物在灭菌蒸馏水中阿特拉津的水解实验数据及水解速率常数和半衰期(35 °C, pH8)列于表 8.

发现 DSS、 NH_4NO_3 和 HA 都可以不同程度地促进阿特拉津的水解反应.其中 HA 的影

中的降解过程,表 6 给出降解反应的速率常数和半衰期.

表 6 土壤中阿特拉津生物降解动力学实验数据

Table 6 Experimental data of biodegradation kinetics
of atrazine in soil

速率常数 及半衰期	非生物降解 (灭菌实验 A)	生物 + 非生物降解 (未灭菌实验 B)	生物降解 (B-A)
速率常数 k/d^{-1}	0.005548	0.02626	0.008194
半衰期 $t_{1/2}/d$	125	26	85

从土壤分离培养出的能降解阿特拉津的优势菌种,经鉴定为蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*).

5 阿特拉津的水解作用

5.1 微生物和 pH 对阿特拉津水解的影响

表 7 列出分别在灭菌和未灭菌条件下阿特拉津在蒸馏水和土壤渗析水中的水解速率常数和半衰期及灭菌蒸馏水中 35 °C 时不同 pH 条件下阿特拉津水解速率常数和半衰期.

从表 7 看出,阿特拉津在未灭菌的蒸馏水和土壤渗析水中的降解要比在灭菌条件下快,在灭菌和未灭菌 2 种条件下渗析水中的降解要比蒸馏水中的快.这说明在阿特拉津的水解试验中必需抑制微生物的影响,本研究中通过加入 NaN_3 达到此目的.阿特拉津在酸性条件下的降解要比在中性条件下快.例如,pH 3 时的 $t_{1/2}$ 是 pH 8 时的一半左右.该结论表明质子可以催化阿特拉津的水解反应.

5.2 某些化合物对阿特拉津水解的影响

响最大,DSS 的影响最小.应当指出的是 3 种化合物同时存在下阿特拉津的水解要比只存在 HA 时慢,这可能是由于阴离子 NO_3^- 与 HA 进行反应而生成较稳定的络合物的缘故.由于 NH_4NO_3 中的 NH_4^+ 提供质子,所以体系中只

表 8 阿特拉津的水解速率常数和半衰期

Table 8 Hydrolysis rates and half life of atrazine with other substances

速率常数 及半衰期	对照	DSS	NH ₄ NO ₃	HA	DSS + NH ₄ NO ₃ + HA
$k \times 10^{-3} / d^{-1}$	1.055	1.081	1.498	2.431	1.69
$t_{1/2} / d$	657	641	463	285	410

共存 NH₄NO₃ 可以催化阿特拉津的水解反应。

表 9 土壤粒度和湿度对光解的影响

Table 9 Influence of soil size and moisture on atrazine photolysis in soil

项目	阳光				紫外光			
	1号	2号	3号	4号	1号	2号	3号	4号
土壤深度/mm	0.35	0.38	0.32	0.34	0.31	0.33	0.48	0.45
光解深度/mm	0.12	0.11	0.11	0.13	0.16	0.15	0.29	0.27
光解速率常数 k / d^{-1}	0.140	0.117	0.113	0.140	0.090	0.087	0.129	0.105
光解半衰期 $t_{1/2} / d$	4.9	5.9	6.1	4.9	7.7	7.9	5.4	7.1

水量为 50%。

从表 9 看出,不论是阳光还是紫外光,在粒度较小的土壤中对阿特拉津的光解速率较大,光解深度也较大。阿特拉津的光解速率在湿土壤中大于在干土壤中,水的存在可以使阿特拉津较快地达到土壤颗粒表面,并使光解产物较快地移开土壤颗粒表面。

6.2 pH 值对阿特拉津光解的影响

表 10 列出土壤不同 pH 值对阿特拉津光解的影响实验结果,表明紫外光光解与太阳光

表 10 pH 值对阿特拉津光解影响的实验结果

Table 10 Influence of pH on atrazine photolysis in soil

项目	阳光				紫外光			
	3.34	5.58	8.63	10.10	3.34	5.58	8.63	10.10
土壤深度/mm	0.38	0.39	0.37	0.40	0.46	0.47	0.45	0.46
光解深度/mm	0.22	0.21	0.20	0.21	0.28	0.27	0.26	0.27
光解速率常数 k / d^{-1}	0.186	0.161	0.133	0.156	0.223	0.199	0.144	0.176
光解半衰期 $t_{1/2} / d$	3.7	4.3	5.2	4.4	3.1	3.5	4.8	3.9

表 11 其它有机物的存在对阿特拉津光解的影响实验结果

Table 11 Influence of other substances on atrazine photolysis in soil

项目	阳光				紫外光			
	对照	HA	DSS	HA + DSS	对照	HA	DSS	HA + DSS
土壤深度/mm	0.31	0.30	0.31	0.30	0.28	0.29	0.30	0.29
光解深度/mm	0.18	0.19	0.19	0.20	0.16	0.20	0.18	0.22
光解速率常数 k / d^{-1}	0.121	0.153	0.140	0.164	0.126	0.147	0.133	0.161
光解半衰期 $t_{1/2} / d$	5.8	4.5	5.0	4.2	5.5	4.7	5.2	4.3

6 阿特拉津在土壤中的光解作用

6.1 土壤粒度和湿度对光解的影响

实验结果列于表 9。表中 1 和 2 号土样的所有条件相同,只是粒度不同,1 号为粉沙壤土,2 号为沙壤土,3 号和 4 号土样的所有条件相近,只是湿度不同,前者为干土壤,后者的含

照射实验的结果有同样的规律性,即酸性和碱性土壤均有促进阿特拉津在土壤中光解的作用。在中性左右的土壤中阿特拉津的光解速率会有一个最小值,这可能是 H⁺ 和 OH⁻ 离子对阿特拉津的光解会产生一种催化作用。

6.3 其它有机物存在对阿特拉津光解的影响

这里选择 HA 和 DSS 进行研究,其加入量为每 kg 土壤加入 20 mg。表 11 列出 HA、DSS 及 HA + DSS 存在下对阿特拉津光解的影响实验结果。

分别在 2 种光照下,土壤中腐殖酸和表面活性剂的存在均会增加阿特拉津的光解速率.但它们对土壤中阿特拉津的光解催化机理完全不同,前者主要表现为表面吸附效应,后者则表现为溶解效应.这 2 种化合物同时存在对土壤中阿特拉津光解的加速作用比它们单独存在时要大,但比它们单独存在时加速效果的线性加和要小.

用 GC/MS 法鉴定出 3 个新的光解产物为:1-(2,2-二乙基联胺基)-2-异丁基二氮烯;2,4-二(乙胺基)-6-甲基-均三嗪;6-氮-N-丙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺.

7 作物-土壤-地下水系统中阿特拉津含量水平的预测

作为一种农业管理实践,阿特拉津在作物-土壤-地下水系统中含量水平的预测是非常重要的.使用多介质环境逸度模型计算了从施用阿特拉津以来 30 年中该除草剂在作物-土壤-地下水系统中的浓度变化水平,结果示于图 2 和图 3.由于阿特拉津在空气中的含量很小,图中未表示.

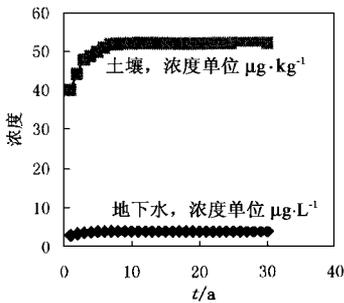


图 2 在土壤-地下水系统中阿特拉津的预测浓度

Fig. 2 Prediction concentration of atrazine in soil-groundwater system

从图 2 可以看出,在开始施用 10a 之后阿特拉津在地下水中的浓度含量将可能会超过美国环保局规定的 $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的饮用水标准,应当引起足够的重视.

图 3 看出,在阿特拉津开始使用的最初 5a 之内,作物中阿特拉津的含量的增加是比较快的;而在 15a 之后这种增加会变得很慢.阿特拉津在玉米籽粒中的含量在今后 5a 内将接近加拿大规定的 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最高允许浓度.

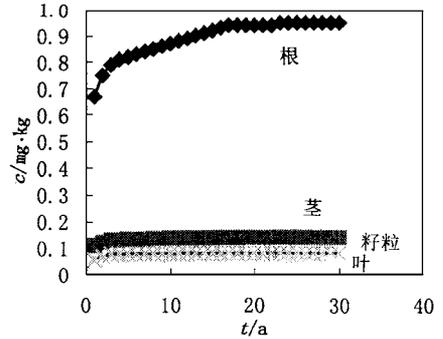


图 3 在玉米组织各部分中阿特拉津的预测浓度

Fig. 3 Prediction concentration of atrazine in corn plant

参考文献:

- 1 Lemieux C, Lum K R. Sources, distribution and transport of atrazine in the St Lawrence River (Canada). *Water, Air, Soil Pollut.*, 1996, **90**(3/4): 355 ~ 374.
- 2 Moreau-Kervevan C, Mouvet C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**(1): 46 ~ 53.
- 3 Radosevich M, Truna S J, Tuovinen O H. Biodegradation of atrazine in surface soil and subsurface sediments collected from an agricultural research farm. *Biodegradation*, 1996, **7**(2): 137 ~ 149.
- 4 Gamble D S, Khan S U. Atrazine hydrolysis in aqueous suspension of humic acid at 25 °C. *Can. J. Chem.*, 1988, **66**(10): 2605 ~ 2617.
- 5 Pelizzetti E, Minero C, Carlin V. Photoinduced degradation of atrazine over different metal oxides. *New J. Chem.*, 1993, **17**(4): 315 ~ 319.
- 6 安新县地方志办公室. 白洋淀志. 北京: 中国书店, 1996. 1 ~ 3.
- 7 中国科学院南京土壤所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 142 ~ 449.