东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征

严登华^{1,2}, 何岩³, 王浩¹

(1. 中国水利水电科学研究院水资源研究所, 北京 100044; 2. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; 3. 中国科学院, 北京 100864)

摘要:在野外踏勘调查与室内分析的基础上,以 GIS 技术为关键数据处理平台,系统剖析了东辽河流域地表水体中莠去津 (Atrazine) 的含量和富集特征的时空分异,并对其影响因素进行了分析.结果表明,东辽河流域旱田分布区和非旱田分布区内地表水中 Atrazine 的平均含量分别为 $9.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8.854 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,在干流下游形成了分布的高值区;7 月份是流域地表水中 Atrazine 含量最高的时期,最大值可达 $18.93 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.水体中 Atrazine 的空间分布进一步表明,在东辽河流域旱田施放的 Atrazine 已经危及到整个流域的地表水水质,将对流域的生态环境产生严重的影响.相对于植物来说,东辽河流域 Atrazine 在地表水中富集的归一化指数为 $0.605 \sim 1.750$;从空间分异上看,干流右侧流域形成了连片的高值区,而左侧形成了连片分布的低值区,且在下游形成富集程度的集中高值区.地表水中 Atrazine 相对于土壤的富集特征的空间分异与相对与植物的富集特征相类似,但其高值区和低值区都是散斑状分布.从土壤类型对水体中 Atrazine 含量的影响看,低位泥炭土的综合表征指数较高,泥炭沼泽土和水稻土的综合表征指数较小;从景观格局对地表水中 Atrazine 含量的影响看,随着斑块间相互作用能力的增强,水中 Atrazine 的综合表征指数逐渐升高.在一定的范围内,随着流域降水和径流量的增加,水体中 Atrazine 的综合表征指数呈现出逐渐增加的趋势;但当降水超过一定的范围时,其综合表征指数逐渐降低.

关键词:东辽河;地表水;莠去津;分布;富集特征;影响因素

中图分类号: XI 31.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0203-06

Environmental Characteristics of the Atrazine in the Waters in East Liaohe River Basin

YAN Deng-hua^{1,2}, HE Yan³, WANG Hao¹

(1. Water Department, China Institute of Water Resource and Hydropower Research, Beijing 100044, China; 2. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of sciences, Changchun 130012, China; 3. Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: Based on the field investigation and the Laboratory experiment, and taking the Geographic Information System (GIS) techniques as the key data disposal platform, the spatial and temporal differences and the enrichment characteristics of atrazine in the surface water in East Liaohe River Basin were systematically analyzed, the effect factors on that also were interpreted. The results show that, the average atrazine content in waters in regions with glebe or without glebe were namely $9.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $8.854 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the lower reach of the trunk was formed as the focus filed of the atrazine in waters. July is the month that the water contained the largest atrazine with the maximum content of $18.93 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The spatial pattern of the atrazine in the waters clearly shows that, the atrazine used in the glebe are endangering the surface waters quality in the whole basin and will worsen the waters environment of East Liaohe River basin. The normalized enrichment index of the atrazine in the surface water related to plant atrazine is $0.605 \sim 1.750$ with the spatial difference, the right part of the trunk is the continuous region with high index, the left part of the trunk is on the contrary, and the lower reaches is the focus region with high index. The normalized enrichment index of the atrazine in the surface waters related to soil atrazine has the spatial difference same to the index related to soil, however, the region with large index or little index has the scattering features. With respect to the effect of soil on the atrazine in the water, the integrated token index of the low moor peat soil is the largest and the peat moor soil and the paddy soil are the lest. With respect to effect of the landscape pattern on the atrazine in the surface waters, the integrated token index will increase with the interaction between patches. With a certain range, the integrated token index will increase with the precipitation and runoff; however, the integrated token index will decrease with precipitation if the precipitation exceeds the range.

Key words: East Liaohe River; surface water; Atrazine; distribution; enrichment; driving factor

Atrazine 又名莠去津,化学名称为 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯,为无色晶体,化学性质稳定,在中性、微酸性及微碱性介质中均稳定,无腐蚀性,微溶于有机溶剂.生物在低水平的 Atrazine

收稿日期:2004-05-15;修订日期:2004-07-22

基金项目:国家“十五”科技攻关计划重大项目(2001BA610A)

作者简介:严登华(1976-),男,汉族,安徽省太湖县人,博士,在站博士后,主要从事生态水文学与水环境安全调控研究. E-mail: denghuay@126.com

中暴露会使染色体遭到损伤,会引起暂时的可逆的植物繁殖率降低,长期反复使用会造成生物总量的减少,同时,它还能破坏生态系统的共生结构,降低栖息地容纳其它有机体(鱼类)的能力,对水生植物的直接作用会间接影响到动物的生存、发育和生殖能力^[1].国内外已经发生过 Atrazine 泄漏的重大生态环境事故,东辽河南侧辽河二级支流的条子河流域 1997 年就发生过 Atrazine 的事故排放,造成下游广大稻田颗粒无收.当前国内外已经对 Atrazine 的生态风险和环境破坏进行了初步研究^[2-6];在东辽河流域,尚未开展水体中 Atrazine 的相关研究.选择 Atrazine 作为标型物质,是主导景观(旱田)对水体中有害物质调控的典型,同时也可填补在东辽河流域研究的空白.

1 研究区概况

东辽河发源于吉林省东辽县宴平乡哈达岭山脉的小汗葱顶子峰的东南,流经吉林省辽源市、东辽县、梨树、公主岭市、双辽县和辽宁省的西丰县、昌图县、康平县,以及内蒙古的科尔沁左翼后旗,在富德店与西辽河汇合.干流全长 360 km,其中在吉林省的河长占总河长的 80% 以上,流域面积 11 450 km²,整

个河道的比降为 1/1400.流域多年平均径流深为 102.54 mm,平均径流量为 $2.10 \times 10^8 \text{ m}^3$.多年平均蒸发量为 1600 mm.全流域四季分明,属于温带大陆性季风气候,春季干燥多风,夏季温热多雨,秋季凉爽晴朗,冬季严寒漫长.流域盛行西南风,平均风速为 3~5 m/s.多年平均气温为 4~8℃,无霜期为 125~140 d.多年平均降雨量 470~700 mm,6~8 月降雨量占全年降雨量的 70% 以上.降雨量集中,强度大,相当部分形成地表径流,易造成水土流失.

2 材料与方法

2.1 样点的布设及样品的采集

在 2001 年分枯水期、平水期和丰水期 3 个时段采集土样(156 份)、水样(30 份)和植物样(132 份),累积获得 318 个样品.从水文周期看,2001 年是一个偏枯年/枯水年,很难采集到河道中的水样,故在 2002 年 8 月又补充采集了 79 份样品,水样和土壤样品分别为 65 份和 14 份.累积获得样品 397 份.

样品采集过程中采用 GPS 进行定位,将接收机中记录的采样点坐标数据导入计算机,并在 Arcview 平台下将其转换成 Point 图层,进行投影变换,得到东辽河流域环境采样点分布图(图 1).

图 1 采样点分布

Fig. 1 The sample sites distribution in the East Liaohe River Basin

2.2 分析测试

样品的前处理包括有机溶剂(甲醇、二氯甲烷、丙酮等)萃取、玻璃小柱净化、蒸发浓缩等步骤^[1].样品测定采用 WATERS HPLC 系统,色谱柱为 Ellite 公司生产的反向柱,填料是粒径为 5 μm 的 Hypersil C18,柱的几何外形为 4.6 mm $\times$ 250 mm;选定的检测波长为 220 nm;流动相为:甲醇/水 = 8/2,速度为 0.8 mL/s;进样量为 10 μL .系统的检出限为

24 ng/g,线性范围为 1.5~1 000 ng/g.典型谱系图如图 2 所示.土壤、水和植物中 Atrazine 检测的回收率分别为 96%、97%、95%.

3 结果与讨论

3.1 流域 Atrazine 使用概况及环境效应

Atrazine 作为一种旱田除草剂,在东辽河流域得到广泛利用,其主要厂商是吉化公司农药厂(吉

图 2 Atrazine 系统检测谱系图

Fig.2 Chromatograms of Atrazine samples

林)和四平农药厂. Atrazine 的使用量在逐年增加, 东辽县 2000 使用的 Atrazine 是 1990 年的 2 倍, 折纯量达到 34.5t(数据来源于东辽县农业技术推广站), 且呈现出继续增加的趋势(图 3). 当前单独使用 Atrazine 的旱田很少, Atrazine 做为阿乙合剂的重要成分在流域得以继续使用. 按照商品阿乙合剂用量要求玉米喷洒量为 $2.25 \sim 3.00 \text{kg} \cdot \text{hm}^2$, 阿乙合剂中 Atrazine 的含量是 14.9%, 则当前东辽河流域平均每年进入到环境中的 Atrazine 为 22.94 ~ 30.59t. 若耕作层按照 10cm, 土壤密度按照 $2.55 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 计算, 则土壤中 Atrazine 的最大浓度可达到 $175 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 实验室条件下, pH 为 5 ~ 9 时, Atrazine 的浓度可稳定 30d 而没有浓度变化, 在中性状态下,

Atrazine 的半衰期可达 150 ~ 180d, 而东辽河流域的土壤和水环境正好处于这个酸碱度范围之内, 可见 Atrazine 可能会在东辽河流域得以长时间存在. 土壤中的 Atrazine 一部分被作物吸收后最终会随着径流进入到地表水和地下水中, 将对流域水环境造成严重威胁.

图 3 东辽县历年除草剂和 Atrazine 使用量

Fig.3 The utilization of herbicide and atrazine in the Dongliao County

3.2 地表水体中 Atrazine 的时空分布

3.2.1 空间变化特征

东辽河流域旱田分布区内, 地表水中 Atrazine 的含量为 $4.52 \sim 17.50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $9.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 偏差系数(C_v)为 0.28; 从空间分布来看, 旱田分布区地表水中 Atrazine 总体上从上游到下游逐渐增加, 且在小辽河流域形成了流域 Atrazine 分布的高值区(图 4).

图 4 东辽河流域地表水水体中 Atrazine 的空间分异特征

Fig.4 The spatial distribution of the Atrazine in the surface water in the East Liaohe River Basin

东辽河流域非旱田区地表水中 Atrazine 的含量为 $4.500 \sim 17.497 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 8.854

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于旱田集中区地表水中 Atrazine 的含量; C_v 为 0.24, 说明在空间上分异性也较旱田集中

分布区地表水体中 Atrazine 的分布均匀.从空间格局上看,形成了辽河干流下游的集中高值分布区.这说明在东辽河流域旱田施放的 Atrazine 已经危及到整个流域的地表水水质,将对流域的生态环境产生严重影响.

3.2.2 季节变化特征

从季节变化看,7 月份是流域地表水中 Atrazine 含量最高的时期,因为这时是玉米施药的关键时期,且进入到全流域的雨季,旱田生态系统的生命支持能力仍然很弱,Atrazine 随同雨水进入到地表水中,最大值可达 $18.93 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,最小值也达到 $8.54 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.进入 8 月份以后,地表水体中的 Atrazine 的含量开始下降,到次年的 3 月份,地表水中 Atrazine 的平均含量为 $3.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.需要特别指出的是,降雪中也有少量的 Atrazine,雪中 Atrazine 的平均含量为 $0.56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.3 地表水中 Atrazine 的富集特征

施于旱田中的 Atrazine 很容易被植物吸收;相对于土壤来说,东辽河流域植物对 Atrazine 的生物富集系数为 0.761,要低于白洋淀的生物富集系数(0.83)^[1].因此,需要从植被和土壤 2 个角度来分析 Atrazine 在水体中的富集特征.为进行比较,对富集系数进行平均值标准化,以获取其归一化指数(以下的归一化指数均采用这种方法求算).相对于植物来说,Atrazine 在地表水中富集的归一化指数的范围是 0.605 ~ 1.750, C_v 为 0.18.从空间分异上看,干流右侧流域形成了连片的高值区,而左侧形成了连片分布的低值区,且在下游形成富集程度的集中高值区.地表水中 Atrazine 相对于土壤的富集特征的空间分异来看,与植被类似,但其高值区和低值区都是散斑状分布,但其 C_v 值小于植物,为 0.143.

对上述 2 个富集特征 GRID 进行空间 PCA 分析,以便得出 Atrazine 在流域地表水中富集的综合表征特征.2 个主成分的特征向量分别为 0.021 和 0.001,第一主成分的累积方差解释量为 0.94,满足主成分分析的要求.取第一主成分的得分,作为 Atrazine 的综合富集表征指数.

总体上看,综合表征指标的归一化范围为 0.611 ~ 1.517, C_v 为 0.162.综合指标在空间上分布的均一性要优于以植物为参照的 Atrazine 在水中的富集特征,但要差于以土壤为参照的 Atrazine 的富集特征.从空间分异上看,整体格局与以植被为参照的水中 Atrazine 的富集特征,在小辽河流域形成了一个显著的高值区,在拉(渭)津河流域也形成了

一个高值区(图 5).

图 5 Atrazine 在地表水体中富集的综合表征
Fig.5 The general token of the Atrazine enrichment in the surface water

3.4 生态水文格局对地表水中 Atrazine 的影响

3.4.1 生态格局的影响

土壤的理化性质制约着物质在同类景观中迁移与转化.由于 Atrazine 是用于特定景观类型(旱田)上的除草剂,所以本文从景观的核心组分土壤的角度进行分析.首先在景观类型的 Coverage 中选出旱田景观,生成 grid,并将其值赋为 1;用该 GRID 减去获取旱田景观分布区的不同土壤类型,再将其与综合表征指数进行叠加分析,输出 VAT 表(表 1).

东辽河流域旱田景观所在区域累积有 36 个亚类土壤的分布.低位泥炭土的粘粒含量较高,透水能力差,喷洒的 Atrazine 很容易从其上直接进入地表水体中,导致其综合表征指数较高.沙土则因其空隙过多过大,不具备保水保肥的能力,亦导致其综合表征指数较高.泥炭沼泽土和水稻土的保水保肥能力较强,对 Atrazine 有相当强的拦蓄能力,使得其综合表征指数较小.其他各类型土壤因其理化性质的差异,导致其对 Atrazine 的拦蓄能力不同,在这里也就不一一论述.

随着面积加权分维指数的增加,斑块的整体形状变得更加复杂,最初的变动是一种低水平的变动,斑块之间的相互作用却在减小,对地表水体中 Atrazine 的调节作用减弱,使得水中 Atrazine 的综合表征指数逐渐升高;随着分维指数的进一步增加,斑块之间的相互作用得以增强,对于拦蓄 Atrazine 来说,就能发挥其整体性的优势,使得其综合表征指数逐渐下降.从系统的角度看,系统的复杂性和多样

表 1 土壤对地表水中 Atrazine 的影响¹⁾

Table 1 The effect of soils on the Atrazine enrichment in surface water

土壤亚类	CEI	土壤亚类	CEI	土壤亚类	CEI
泥炭沼泽土	0.756	灰化暗棕壤	0.938	石灰性草甸土	1.040
水稻土	0.804	潜育白浆土	0.949	新积土	1.049
草甸盐土	0.811	草甸土	0.969	渗育水稻土	1.056
盐化潮土	0.816	涨育水稻土	0.971	黑土	1.059
风沙土	0.823	白浆土	0.985	石灰性黑钙土	1.063
暗棕壤	0.852	淡黑钙土	0.993	草甸黑土	1.066
盐化草甸土	0.880	草甸白浆土	0.997	暗棕壤性土	1.076
棕壤	0.907	沼泽土	1.008	冲积土	1.092
盐化草甸土	0.921	草甸暗棕壤	1.012	草甸碱土	1.101
盐化黑钙土	0.925	盐渍水稻土	1.015	草甸风沙土	1.138
灰化土	0.925	草甸栗钙土	1.016	黑钙土	1.231
水域	0.937	酸性石质土	1.032	低位泥炭土	1.241

1) CEI 表示综合表征指数

图 6 景观格局对地表水中 Atrazine 的影响

Fig. 6 The effect of the landscape pattern on the Atrazine enrichment in the surface water

性会导致系统的稳定性;同时系统的功能也就能得到更好地发挥.随着景观多样性的增强,景观格局的复杂程度的增加,从而使得水体 Atrazine 富集的归一化指数会逐渐降低(图 6)

3.4.2 水文情势的影响

流域降水和产流过程对地表水中 Atrazine 的影响主要是将 Atrazine 从水体以外其他系统带入水体

中.在一定的范围内,随着流域降水量的增加,降水淋出的 Atrazine 浓度和数量都在增加,从而使得水体中 Atrazine 综合表征指数呈现出逐渐增加的趋势,当降水超过一定的范围时,降水淋出 Atrazine 的浓度和数量也会逐渐减少,从而使得流域综合表征指数降低.径流系数对地表水中 Atrazine 的调节规律与降水的调节规律相似(图 7).

图 7 流域水文情势对地表水中 Atrazine 的影响

Fig. 7 The effect of the hydrological regime on the Atrazine enrichment in the surface water

3.4.3 生态水文耦合作用的影响

生态过程和水文过程相互作用动态平衡决定了

喷洒在旱田中的 Atrazine 向水里发生迁移.当水文作用超过生态作用时,地表其他系统中的 Atrazine 就会向地表水体中发生迁移,导致地表水体中 Atrazine 的增加,相应地其综合表征指数也就增加,反之,其综合作用指数就下降^[6].对于流域生态水文耦合作用对地表水中 Atrazine 的调节,其分界线为当生态水文作用强度指数为 0.088 时(图 8).

图 8 流域生态水文耦合作用对地表水中 Atrazine 的影响
Fig.8 The effect of ecohydrological function on the Atrazine enrichment in the surface water

4 结论

(1) 当前东辽河流域平均每年进入到环境中的 Atrazine 为 22.94 ~ 30.59t(1990 ~ 2000 年).旱田分布区内,地表水中 Atrazine 平均值为 $9.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;非旱田区地表水中 Atrazine 平均值为 $8.854 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.从空间分异来看,东辽河流域水体中的 Atrazine 形成了以干流下游为中心的集中高值分布区;从时间分异来看,7 月份是流域地表水中 Atrazine 含量最高的时期,最大值可达 $18.93 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.水体中 Atrazine 的空间分布进一步表明在东辽河流域旱田施放的 Atrazine 已经危及到整个流域的地表水水质,将对流域的生态环境产生严重的影响.

(2) 相对于植物来说,东辽河流域 Atrazine 在地表水中富集的归一化指数范围是 0.605 ~ 1.750;从空间分异上看,干流右侧流域形成了连片的高值区,而左侧形成了连片分布的低值区,且在下游形成富集程度的集中高值区.地表水中 Atrazine 相对于土壤的富集特征的空间分异与相对与植物的富集特征相类似,但其高值区和低值区都是散斑状分布.

(3) 从土壤类型对水体中 Atrazine 含量的影响来看,低位泥炭土的综合表征指数较高,泥炭沼泽土和水稻土的综合表征指数较小;从景观格局对地表水中 Atrazine 含量的影响来看,随着斑块间相互作用能力的增强,水中 Atrazine 的综合表征指数逐渐升高.在一定的范围内,随着流域降水和径流量的增加,水体中 Atrazine 的综合表征指数呈现出逐渐增加的趋势;但当降水超过一定的范围时,其综合表征指数逐渐降低.

致谢:样品测试得到了中国科学院生态环境研究中心王子健研究员、叶常明研究员和雷志芳老师的悉心指导,谨表谢意.

参考文献:

[1] 弓爱君.阿特拉津多介质环境分析监测.光解机理及污染评价 [D].北京:中国科学院生态环境研究中心,1999.

[2] Pucarevic M, Sovljanski R and Lazic S, *et al.* Atrazine in groundwater of Vojvodina Province[J]. Water Research, 2002, 36(20):5120 ~ 5126.

[3] 叶常明,雷志芳,王杏君,等.除草剂阿特拉津的多介质环境行为[J].环境科学,2001, 22(2):69 ~ 73.

[4] 蔡宝立,黄今勇.除草剂阿特拉津生物降解研究进展[J].生物工程进展,1999, 19(3):7 ~ 1.

[5] 弓爱君,叶常明.除草剂阿特拉津(Atrazine)的环境行为综述 [J].环境科学进展,1997, 5(2):37 ~ 47.

[6] 严登华.东辽河流域生态水文格局与水环境安全调控 [D].北京:中国科学院研究生院,2003.