

田间土壤剖面中阿特拉津的迁移试验

邓建才¹, 蒋新², 胡维平¹, 卢信³, 王芳²

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008;

2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3. 蚌埠学院食品与生物工程系, 蚌埠 233000)

摘要: 为了评价阿特拉津的污染风险, 采用原位试验法研究了土壤剖面中阿特拉津、Br⁻与水分耦合迁移特征。结果表明, 施用阿特拉津 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 40 mm 的处理(I)和 80 mm 的处理(II)的土壤含水率随土层深度增加先减小后增加; 而施用阿特拉津前模拟降雨 1 h, 降雨量为 10 mm, 施用 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 40 mm 的处理(III)和 80 mm 的处理(IV)的则呈“S”形变化。Br⁻与阿特拉津在 0~10 cm 土层的残留浓度最大, 分别为 1.40、1.09、0.62、0.52 mol/kg 和 0.82、0.74、0.54、0.29 μg/g。处理 I、II 的各土层中 Br⁻与阿特拉津的变异较小。土壤溶液中阿特拉津的浓度随土层深度的增加而降低, 表层(20 cm)土壤溶液中阿特拉津残留浓度为: 处理 I>处理 III>处理 II>处理 IV。

关键词: 原位试验; 阿特拉津; Br⁻; 水分; 迁移

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-3-0077-05

邓建才, 蒋新, 胡维平, 等. 田间土壤剖面中阿特拉津的迁移试验[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 77-81.

Deng Jiancai, Jiang Xin, Hu Weiping, et al. Experimental investigation of atrazine transport in field soil profile[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3): 77-81. (in Chinese with English abstract)

0 引言

阿特拉津是一种均三嗪类除草剂, 用于防除玉米、高粱和甘蔗等作物田中阔叶杂草及禾本科杂草^[1], 中国从 20 世纪 80 年代开始引进阿特拉津。目前, 在华北地区得到了广泛使用^[2]。阿特拉津的大量使用已对后茬作物产生药害, 影响了农业的正常生产; 由于地表径流、优势流以及阿特拉津在土壤中的易迁移性使其成为水中检出率最高的农药之一, 其残留量已经超出了安全浓度。

研究者们已对影响阿特拉津迁移的主要过程(吸附与解吸)以及作用机理进行了大量报道, 得出不同吸附机制^[3,4], 并研究了土壤有机质、铁氧化物、pH 值、CEC、浓度、表面活性剂以及农业管理措施等因素对吸附解吸的影响^[5,6]。此外, 针对土壤中阿特拉津的易迁移性, 采用室内土柱法来评价其对地下水的污染风险^[7]。在优势流的作用下, 阿特拉津田间原位实验迁移结果与室内土柱迁移的之间存在较大差异^[8]。阿特拉津在优势迁移过程中, 土壤对其净化作用明显减弱, 阿特拉津能快速到达 1 m 以下的土层, 甚至直接进入地下水, 导致水质恶化, 造成严重的环境问题^[9]。当前, 有关阿特拉津在原位土壤中的迁移研究鲜有报道^[10]。因此, 本文着重阐述田间条件下阿特拉津的残留和迁移过程, 对认识阿特拉津在优势流作用下的迁移特征具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 试验区域概况

本研究以河南省封丘县的潮土为对象。该县位于北纬 34°14'~34°53', 东经 114°14'~114°45', 东南两面毗邻黄河, 受季风气候影响, 多年平均降雨量为 605 mm, 7~9 月降雨量占全年降雨量的 70% 左右。潮土占全县总面积的 98.3%。作物以小麦和玉米为主^[11]。

1.2 供试土壤

潮土是由黄河冲积物母质发育的、经过人为耕作熟化而形成的土壤。尽管潮土黏土层较黏重, 但该层含有大量孔隙和蚯蚓洞穴, 水分入渗快, 土壤饱和导水率为 3.3~114.9 cm/h^[12]。土壤剖面质地: 0~35 cm 为砂壤土, 35~70 cm 为黏土, 70 cm 以下为粉砂质黏壤土。土壤的基本理化性质见表 1。

1.3 试验小区设置

试验小区面积 1.5 m×1.5 m, 小区设置编号如下, I: 施用阿特拉津 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 40 mm; II: 施用阿特拉津 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 80 mm; III: 施用阿特拉津前模拟降雨 1 h, 降雨量为 10 mm, 施用 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 40 mm; IV: 施用阿特拉津前模拟降雨 1 h, 降雨量为 10 mm, 施用 24 h 后, 模拟降雨 1 h, 降雨量为 80 mm。

通常, 氙是最理想的示踪物质, 但在田间条件下, 考虑安全性, 多选用 Cl⁻或 Br⁻为示踪剂, 本实验选用 Br⁻为示踪剂, 用量为 178.5 g KBr/小区。阿特拉津使用浓度为农民实际施用量 (0.3 g/小区), 超出当地农业部门推荐用量的 1~2 倍 (农药含量为 2% 3.75 L/hm²)。

收稿日期: 2006-09-29 修订日期: 2007-12-30

基金项目: 国家杰出青年基金(40325001); 中国科学院资源与环境领域野外台站研究基金

作者简介: 邓建才 (1974-), 男, 湖南常德人, 助理研究员, 博士, 研究方向为污染物的环境行为与污染控制。南京 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 210008。Email: jcdeng@niglas.ac.cn

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the experimental soil

土壤名称	采样深度/cm	土壤质地/g · kg ⁻¹				容重/g · cm ⁻³	孔隙度/%	有机质/g · kg ⁻¹	全盐量/%
		黏粒	粉砂粒	砂粒	质地				
潮土	0~35	136.1	113.3	750.6	砂质壤土	1.49	43.8	4.3	0.03
	35~70	389.5	383.0	227.5	壤质黏土	1.35	49.1	5.2	0.04
	>70	164.3	582.9	252.8	粉砂质黏壤土	1.38	47.9	4.2	0.06

用 PVC 板围住 1.5 m×1.5 m 的试验小区。试验前, 在土壤剖面 20、40、60 和 80 cm 处安装土壤溶液提取器, 收集不同土层中的土壤溶液。首先, 将阿特拉津和 KBr 充分溶于 1 L 水中 (加入少量甲醇助溶), 均匀喷洒在土壤表面, 平衡 24 h。然后, 将不同模拟降雨量缓慢均匀

的喷洒在土壤表面, 直至表层积水完全入渗后, 开始采集土壤溶液, 然后再在小区内挖 1 m×1 m 的垂直土壤剖面。按图 1 所示采集土壤样品, 实心圆为测阿特拉津的土样; 空心圆为测示踪剂 Br⁻的土样。

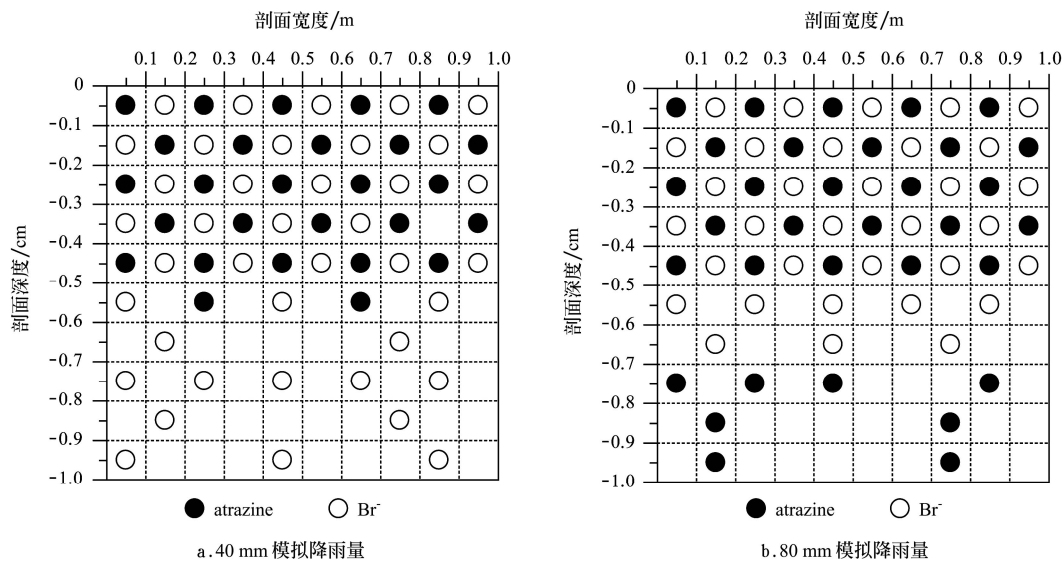


图 1 垂直剖面内的土壤采样图

Fig. 1 Diagram of soil sampling in vertical profile

1.4 样品分析

1.4.1 试剂和仪器

阿特拉津纯度为 97.07% (江苏无锡瑞泽农药公司生产)。甲醇、二氯甲烷、石油醚和正己烷 (均为分析纯、重蒸馏)、溴化钾、无水硫酸钠 (400℃烘 4 h) 均为分析纯。

Agilent-6890 GC (USA); 减压旋转蒸发仪 RE-3000 (上海亚荣生化仪器厂); SIGMA 2-16K 离心机 (Germany); SHZ-88 台式水浴恒温振荡器 (江苏太仓市实验设备厂); Br⁻选择电极 (上海精密仪器仪表有限公司); 超声波仪 (T700/H, Germany); 土壤溶液提取器 (中国科学院南京土壤研究所)。

1.4.2 样品前处理

称取 10 g 过 1.6 mm 筛的湿土样于具塞的磨口离心瓶中, 10 mL 甲醇/二氯甲烷 (v/v, 1:1), 超声波 (100 Hz s⁻¹) 萃取 30 min, 在 25℃ 条件下以 5000 r/min 离心分离 10 min, 将上清液转移至梨形瓶中, 此过程重复 3 次, 合并的萃取液经减压旋转蒸发仪浓缩近 1 mL。阿特拉津在

测定前需纯化 (减少杂质的干扰)。用 5 mL 石油醚/二氯甲烷 (v/v, 1:1) 预洗硅胶柱, 将 1 mL 浓缩液移入硅胶柱, 待萃取液从硅胶柱流下, 用 15 mL 石油醚/二氯甲烷 (v/v, 1:1) 洗脱, 用梨形瓶收集洗脱液, 经减压旋转蒸发仪浓缩近干, 再用高纯氮气吹干, 用石油醚准确定容至 1 mL, 待测。另外称取 10 g 土样, 计算含水率。

1.4.3 阿特拉津的测定

阿特拉津用 GC 分析。条件: HP-5MS 柱 (30.0 m×0.25 mm×0.25 μm), 初温 80℃, 保持 2.5 min, 以 40℃ 升温到 230℃, 保持 3 min; 载气为高纯 N₂, 采用不分流恒流模式进样, 流速为 1.5 mL/min, 进样量为 1 μL, 进样口温度为 250℃; 氮磷检测器 (NPD) 温度为 320℃; 铷珠电压为 3.3 伏特。阿特拉津出峰时间为 7.4~7.5 min, 方法检测限在 0.1 μg/L 以下。

1.4.4 Br⁻和土壤含水率的测定

Br⁻的测定采用溴离子选择电极法, 土壤样品与去离子水按 1:5 水土比振荡 3 min 后过滤, 待测。土壤含水率采用烘干法测定。

2 结果与分析

2.1 土壤剖面中水分含量的变化

理论上，土壤水分运动与溶质迁移是相互联系的。在实践中，通常忽略溶质迁移对土壤水分运动的影响；但水分运动对溶质迁移的机理(对流和机械弥散等)起决定作用。因此，研究田间土壤剖面中水分动态，有助于理解土壤剖面中农用化学物质的迁移特征。图 2 反映了不同处理条件下土壤剖面中含水率的动态变化。图中实

线为平均土壤含水率，虚线为最大(Max)和最小(Min)土壤含水率。对处理 I、II 而言，随着土层深度增加，土壤含水率先减小后增加。不同模拟降雨量(40 mm 和 80 mm)对土壤剖面中含水率的影响不明显。处理 III、IV 中的土壤含水率变化的曲线呈“S”形，模拟降雨量(40 和 80 mm)对土壤含水率无明显的影响，表明模拟雨并未缓慢均匀的经过土体，而是直接经大孔隙或根孔进入到 1 m 以下的土层。处理 III、IV 表层土壤含水率较高。

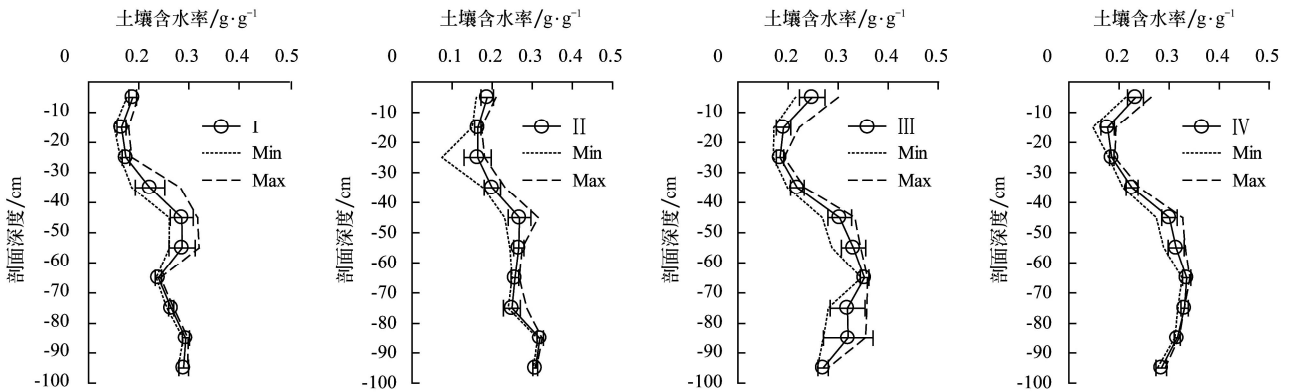


图 2 土壤含水率随土壤深度的变化
Fig. 2 Changes of the soil water content with soil depth

2.2 土壤剖面中 Br⁻ 的分布

通常，利用非吸附性离子标记土壤优势流的产生及其运动轨迹，当土壤中存在优势流时，非吸附性离子能够快速迁移到地下水中^[13]。Br⁻ 作为一种非吸附性离子，在土壤中有良好的迁移性能。图 3 为不同试验处理下土壤剖面中 Br⁻ 浓度随土层深度的变化。图中点线表示土壤中 Br⁻ 的本底值(CK)；虚线表示实测的 Br⁻ 最大(Max)和最小(Min)浓度。处理 I、II、III 和 IV 中 Br⁻ 的最大残留浓度均出现在表土层，分别为 1.40、1.09、0.62、0.52 mol/kg。

相比而言，模拟降雨量为 40 mm 处理的土壤表层中 Br⁻ 浓度及其变异均比模拟降雨量为 80 mm 处理的表土层中的大。在处理 I、II 中 Br⁻ 迁移深度为 40 cm 左右；而在处理 III、IV 中 Br⁻ 迁移深度均 >60 cm。处理 I、II 的表土层中 Br⁻ 浓度明显高于处理 III、IV 的表土层中的，表明不同处理对土壤剖面中 Br⁻ 分布有较大的影响。因此，在入渗状况较好的潮土中，适当灌溉量能使非吸附性 Br⁻ 淋洗到下层土壤，甚至到地下水。

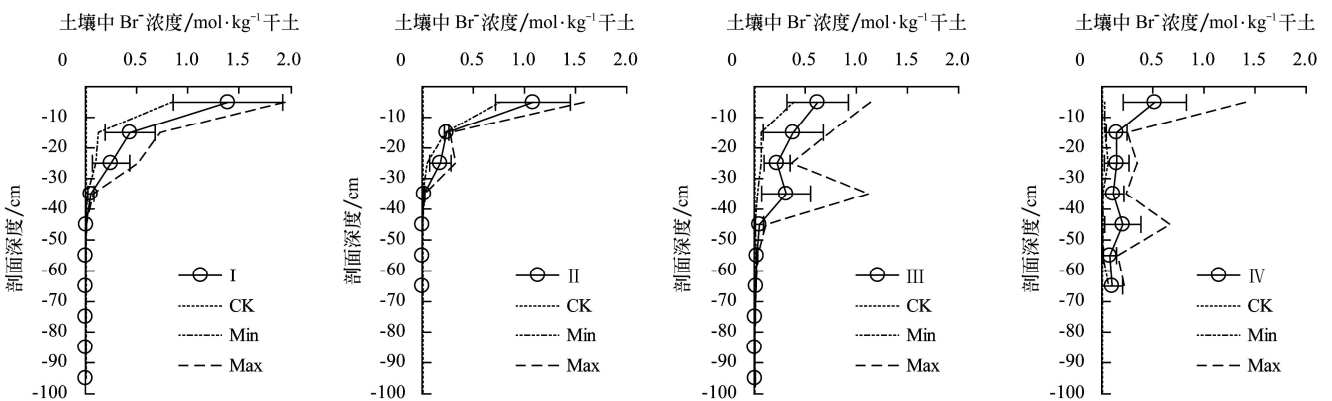


图 3 土壤剖面中 Br⁻ 浓度的变化
Fig. 3 Changes of Br⁻ concentration in soil profile

2.3 阿特拉津在田间土壤中的淋溶动态变化

阿特拉津是一种选择性内吸传导型除草剂，喷洒到土壤和作物表面后，仅有一小部分落到靶标物上，大部

分进入土壤，可渗漏到地下水或对地表水构成污染风险^[14, 15]。图 4 给出了不同条件下土壤剖面中阿特拉津的淋溶变化。图中点线表示土壤中阿特拉津的本底值(CK)；

虚线为检测的最大 (Max) 和最小 (Min) 浓度。阿特拉津最高残留浓度出现在 0~10 cm 土层, 随着土层深度的增加, 逐渐降低, 这是因为阿特拉津喷施后, 表层土壤对其产生吸附所致; 通常, 阿特拉津随大孔隙的优势水流向下迁移, 土样采集也可能对孔隙壁吸附的阿特拉津产生稀释作用。处理 I、II、III、IV 对应的阿特拉津最大残留浓度依次为 0.82、0.74、0.54、0.29 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

值得注意的是, 施用前湿润土壤能促进阿特拉津迁移, 且迁移深度均 >60 cm, 特别是模拟降雨量 80 mm 的处理, 甚至在 100 cm 处还能检测到阿特拉津残留, 这是由于阿特拉津在潮土中的吸附常数 K_f 仅为 5.3 cm^3/g , 降

解半衰期长 (30 d 以上)^[16], 加上土壤优势流的协同作用, 使得阿特拉津快速迁移到深层土壤基质中。这种作用能够造成深层土壤的大范围污染, 增加污染土壤修复的难度^[17]。与处理 III、IV 相比, 处理 I、II 相应各土层中阿特拉津的变异小 (图 4)。Flury 等^[18]认为阿特拉津施用后, 大部分被表层土壤吸附, 在高初始含水率的土壤中, 一部分土壤水是停滞的, 灌溉水从停滞土壤水周围经过, 使得土壤大孔隙中阿特拉津的浓度高; 当土壤初始含水量较低时, 灌溉水通常占据土壤孔隙, 使得阿特拉津与土壤基质充分接触。因此, 处理 I、II 中阿特拉津的分布更加均匀, 变异相对小。

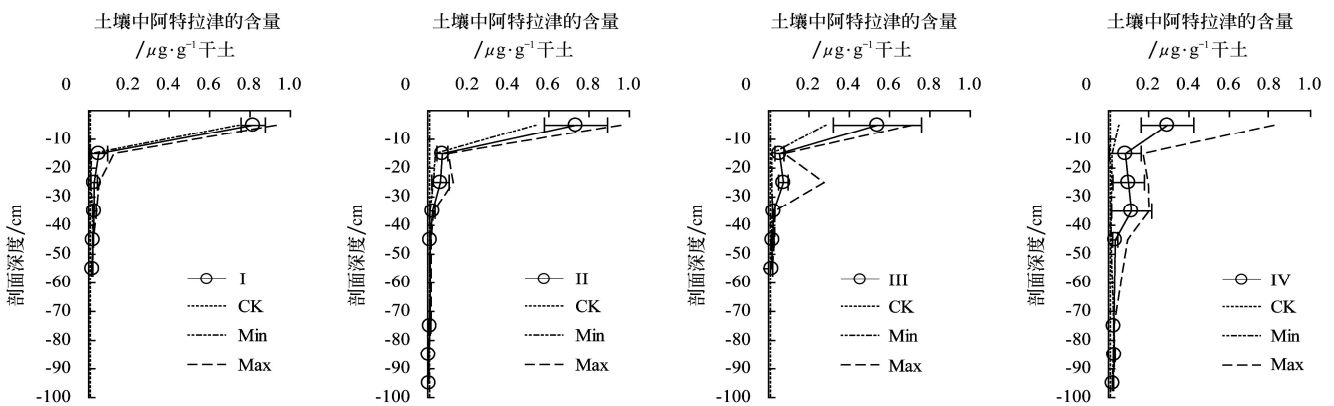


图 4 土壤剖面中阿特拉津的淋溶动态规律

Fig. 4 Dynamic changes of atrazine leaching in soil profile

2.4 阿特拉津在土壤溶液中的动态变化

在自然条件和人为因素影响下, 土壤中的三相物质 (固相、气相和液相) 不断发生变化, 并相互作用, 其中土壤溶液是土壤化学过程发生与溶质迁移的场所, 是土壤中最活跃的部分。因此, 研究土壤溶液中阿特拉津的淋溶动态, 有助于描述阿特拉津在土壤介质中的迁移规律及机理。从图 5 中可以看出, 各处理土壤溶液中阿

特拉津的浓度均随着土层深度增加而下降。在阿特拉津施用的初期, 优势水流对其迁移起着主导作用, 随着大孔隙及孔隙壁上的溶质被洗出, 优势水流中的阿特拉津浓度逐渐降低^[19], 因此, 土壤溶液中阿特拉津浓度呈现逐渐降低的趋势。表层 (0~20 cm) 土壤溶液中阿特拉津残留浓度为: $I > III > II > IV$, 这主要是土壤基质对阿特拉津的吸持作用所致。

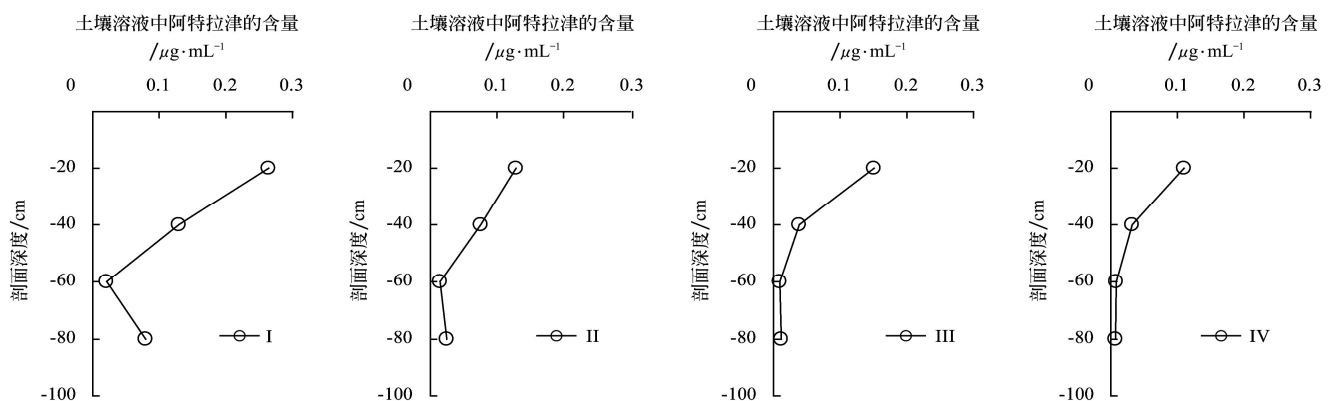


图 5 土壤溶液中阿特拉津的动态

Fig. 5 Dynamic changes of atrazine concentration in soil solution

3 结论

1) 对施用阿特拉津后平衡 24 h, 降雨量为 40 mm 处

理 (I) 和 80 mm 处理 (II) 而言, 随着土层深度增加, 土壤含水率先减小后增加; 而在施用阿特拉津前模拟降雨量为 10 mm, 施用后平衡 24 h, 降雨量为 40 mm 处理 (III)

和 80 mm 处理 (IV) 中, 随土层深度的增加, 土壤含水率呈现“S”形变化。

2) 阿特拉津和 Br⁻最大残留浓度出现在 0~10 cm 的土层, 且处理 I 和 II 的表土层中阿特拉津和 Br⁻浓度高, 但阿特拉津的变异较大。

3) 各处理土壤溶液中阿特拉津浓度随着土层深度增加而降低, 表层(20 cm)土壤溶液中阿特拉津残留浓度顺序为: 处理 I > 处理 III > 处理 II > 处理 IV。

[参 考 文 献]

- [1] Francis A G. The triazine herbicides[J]. Residue Review, 1970, 32(1): 40-42.
- [2] 邓建才, 蒋新, 王芳, 等. 潮土中阿特拉津解吸滞后特征[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 137-142.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Seybold A C, McSweeney K, Lowery B. Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin[J]. Environ Qual, 1994, 23(6): 1291-1297.
- [7] Köhne J M, Köhne S, Šimůnek J. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis[J]. J Contam Hydrol, 2006, 85(1-2): 1-32.
- [8] White R E. The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil[J]. Adv Soil Sci, 1985, 3(1): 95-121.
- [9] Beck A J, Lam V, Henderson D E, et al. Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core[J]. J Contamin Hydrol, 1995, 19(3): 237-260.
- [10] Delphin J E, Chapot J Y. Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil[J]. Chemosphere, 2006, 64(11): 1862-1869.
- [11] 邓建才, 陈效民, 卢信, 等. 封丘地区主要土壤中硝态氮运移规律[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 128-133.
- [12] 邓建才, 陈效民, 张佳宝, 等. 黄淮海平原主要土壤水力参数的研究[J]. 灌溉排水, 2002, 21(3): 1-3, 7.
- [13] Germann P F, Edwards W M, Owens L B. Profiles of bromide and increased soil moisture after infiltration into soils with macropores[J]. Soil Sci Soc Am J, 1984, 48(1): 237-244.
- [14] 蔡思义, 米长虹, 郑振华. 阿特拉津与农业环境[J]. 农业环境与发展, 1994, 42(4): 22-26.
- [15] 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.
- [16] 邓建才, 蒋新, 王代长, 等. 农田生态系统中除草剂阿特拉津的环境行为及其模型研究进展[J]. 生态学报, 2005, 25(12): 3359-3367.
- [17] 倪余文, 区自清. 土壤优先水流及污染物优先迁移的研究进展[J]. 土壤与环境, 2000, 9(1): 60-63.
- [18] Flury M, Leuenberger J, Studer H, et al. Pesticide transport through unsaturated field soils: preferential flow. A Report Schlieren, 1994: 27-76.
- [19] 倪余文, 区自清, 应佩峰. 土壤优先水流及溶质优先迁移的研究[J]. 应用生态学报, 2001, 12(1): 103-107.

Experimental investigation of atrazine transport in field soil profile

Deng Jiancai¹, Jiang Xin², Hu Weiping¹, Lu Xin³, Wang Fang²

(1. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Department of Food Science and Bioengineering, Bengbu College, Bengbu 233000, China)

Abstract: To evaluate the potential pollution risk of atrazine, a field in-situ experiment was carried out to investigate the transport characteristics of atrazine, Br⁻ and soil water coupling. The results show as follows: The soil water contents reduce at first, and then increase with the increase of soil depth for the treatment I that 24 hours after application of atrazine the duration of simulating rain event is one hour and the rainfall is 40 mm, and the treatment II that the rainfall is 80 mm. However, the changes of soil water contents with soil profile depth are in the presentation of the "S" shape for the treatment III that prior to application of atrazine the duration of simulating rain event is one hour and the rainfall is 10 mm, 24 hours after applying atrazine the duration of simulating rain event is one hour and the rainfall is 40 mm, and the treatment IV that the rainfall is 80 mm. In field experiments, the highest residual concentrations of Br⁻ and atrazine appear in surface layers (0~10 cm), the values of residual concentrations for four treatments (I, II, III and IV) are 1.40, 1.09, 0.62, 0.52 mol/kg for Br⁻, and 0.82, 0.74, 0.54, 0.29 μg/g for atrazine, respectively. Compared with the treatments III and IV, the concentrations of atrazine and Br⁻ in soil surface layers are higher, however the variability of concentration is less for the treatments of I and II. The residual concentration of atrazine in soil solution gradually reduces with the increase of soil depth. For all the treatments, the order of residual concentration of atrazine in soil solution at surface soil layers (20 cm) is I>III>II>IV.

Key words: in-situ experiment; atrazine; Br⁻; soil water; transport