

# 阿特拉津的主要降解产物在土壤中转化与运移的研究进展

毛 萌, 任 理

(中国农业大学土壤和水科学系/教育部植物-土壤相互作用重点实验室, 北京 100193)

**摘要:** 阿特拉津是中国华北和东北地区玉米地常用的除草剂, 它在土壤环境中的主要降解产物脱乙基阿特拉津和脱异丙基阿特拉津具有与其母体化合物类似的毒性, 且极性高、易在土壤中运移。对阿特拉津的主要降解产物在土壤环境中的运移与转化规律开展定量研究, 已受到环境科学和土壤科学领域的关注, 但系统深入的研究尚不充分。本文较详细地介绍了阿特拉津的主要降解产物在土壤中的吸附、降解和淋溶方面的国内外研究进展, 为国内的科研工作者开展与此相关的研究工作提供参考。

**关键词:** 阿特拉津; 降解产物; 土壤; 吸附; 降解; 淋溶

## The Transformation and Transport of Main Degradation Products of Atrazine in Soils - A Review

MAO Meng, REN Li

(Department of Soil and Water Sciences, China Agricultural University/Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193)

**Abstract:** Atrazine is an herbicide commonly used on summer maize in North and Northeast China, and deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA), its two main metabolisms in soils, have similar toxicity with the parent compound, and have high polarity and mobility. In this review, the research progresses of the adsorption, degradation and leaching behaviors of the main metabolisms of atrazine in soils were summarized and analyzed in detail. It is shown that more recently, attention has been focused on the study of the transformation and transport of the two metabolisms of atrazine in soils, however, a systematic and quantitative study of the environmental fate of DEA and DIA in soils have not been carried out. This review will provide some references to the researchers on their studies.

**Key words:** atrazine; degradation products; soil; adsorption; degradation; leaching

阿特拉津(又名莠去津, atrazine)作为农业上应用最广泛的除草剂<sup>[1]</sup>, 在中国发展迅速, 2001—2003年发展至高峰, 有92家企业登记产品149个厂次, 产量约有4万吨, 出口量大大超过国内使用量<sup>[2]</sup>。2002年, 该药(剂型为500 WP)在中国的用量达7350吨, 处理面积为0.033亿公顷<sup>[3]</sup>, 是中国农药环境优先控制的52种农药之一<sup>[4]</sup>。它在世界上也有着广泛的应用, 是世界范围内销售额上亿美元的29个除草剂品种之一<sup>[5]</sup>。2002年, 作为世界第十大除草剂, 其销售额达2.8亿美元<sup>[2]</sup>。阿特拉津在世界范围内的地下水中被频繁检出<sup>[6-10]</sup>, 目前在中国的官厅水库、辽河流域和长

江流域中也检测到阿特拉津<sup>[11-13]</sup>。作为一种环境内分泌干扰物, 由于其长时间、大量而广泛的应用, 导致对土壤和地表水低密度而长时间的污染, 引发了饮用水污染、两栖动物性别逆转、可能的接触致癌等安全问题, 近年来全世界就此产品引起了争议<sup>[2]</sup>。

### 1 阿特拉津主要降解产物的毒性与环境中的出现

值得关注的是, 由于农药在土壤环境中降解生成的化合物可能会比母体化合物更易移动或更易持留而

收稿日期: 2008-07-14; 接受日期: 2008-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40601042)

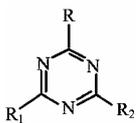
作者简介: 毛 萌(1977—), 女, 山东青岛人, 副教授, 博士, 研究方向为土壤中农药和氮肥环境效应的模拟与评价。Tel: 010-62731675; E-mail: mmao@cau.edu.cn. 通信作者任 理(1959—), 男, 北京人, 教授, 博士, 研究方向为土壤物理学、农业水文学、地下水动力学。Tel: 010-62731675; E-mail: renl@mx.cei.gov.cn

导致了另外一个问题<sup>[14]</sup>, 使得人们已经意识到, 由代谢产物引起的健康问题常常与由母体化合物而导致的健康问题一样重大或者更重大。研究表明, 如果在水分析中不检测除草剂的降解产物, 那么除草剂用量对水资源的影响将会被大大低估<sup>[8]</sup>。由于阿特拉津的广泛应用, 使得这种化合物的降解产物具有特殊的意义<sup>[15]</sup>。阿特拉津可转化为各种各样的降解产物, 主要有脱乙基阿特拉津 (deethylatrazine, DEA)、脱异丙基阿特拉津 (deisopropylatrazine, DIA)、羟基化阿特拉津 (hydroxyatrazine, HYA) 和脱乙基脱异丙基阿特拉津 (didealkylatrazine 或 deethyldeisopropylatrazine, DEDIA) 等<sup>[16]</sup> (表)。地下水中痕量的阿特拉津及其

氯代降解产物 DEA、DIA 和 DEDIA, 作为一个公共关心的问题已促使美国环境保护署 (Environmental Protection Agency) 重新审查了这种可能的人类致癌物质的当前用量<sup>[17]</sup>。Liu 等<sup>[18]</sup>的研究表明, 在检测限之上观测到的阿特拉津残留物 (DEA 和 DIA) 浓度的均值比阿特拉津本身浓度的均值要高 53%, 使用经检验后的阿特拉津残留物的浓度所进行的回归分析显示, 仅仅使用阿特拉津的浓度不能辨识许多重要的因子。因此, 他们指出: 需要这些阿特拉津降解产物浓度的知识, 以便能对作为饮用水源的含有阿特拉津代谢物的这些含水层进行真实的风险估计, 同时也可为将来设计减少阿特拉津在地下水中浓度的管理政策提供重

表 阿特拉津及其主要代谢产物的化学结构<sup>[16]</sup>

Table Chemical structure of atrazine and its metabolites

化合物 Compound	结构 Structure	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
阿特拉津 Atrazine		Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
脱乙基阿特拉津 DEA		Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
脱异丙基阿特拉津 DIA		Cl	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
脱乙基脱异丙基阿特拉津 DEDIA		Cl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
羟基化阿特拉津 HYA		OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
脱乙基羟基化阿特拉津 DEHYA		OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
脱异丙基羟基化阿特拉津 DIHYA		OH	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

要的信息。

阿特拉津的氯代降解产物被认为与母体具有相同的毒性<sup>[17]</sup>。意大利和德国等一些欧洲国家已经禁止使用阿特拉津, 并将把它的两个有毒代谢物列入饮用水常规检测项目中, 美国环境保护署早已把阿特拉津列入控制使用类农药, 其两种主要代谢物亦被列入环境危害物的调查内容<sup>[11]</sup>。有关学者的研究报告表明, 阿特拉津的脱烷基代谢物如 DEA 和 DIA 也应被规入引起健康风险的化合物中, 需要调查它们的环境归趋<sup>[19-21]</sup>。文献中大量的证据说明: 阿特拉津的脱烷基作用 (dealkylation) 是其在土壤中最主要的生物降解途径, 另有多项研究指出, 阿特拉津在土壤中的主要非生物降解 (abiotic degradation) 是通过水解作用生成 HYA<sup>[6,22]</sup>。监测表明: 地表水和地下水中已检出阿特拉津及其代谢产物 DEA、DIA 和 HYA<sup>[22-25]</sup>。其中 DEA 和 DIA 具有与阿特拉津类似的毒性, 并具有更高的极性和稳定性, 能长期留存于地下水中<sup>[11]</sup>。阿特拉津经过土壤微生物作用转化为 DEA 和 DIA 是它在

土壤环境中主要的生物消失途径<sup>[15]</sup>。其中 DEA 是对植物有毒的, 且被认为对动物和人类的毒性与阿特拉津相同, 它在地下水中的监测浓度通常为 0.01~1 μg·L<sup>-1</sup>, 有时其浓度高于母体浓度<sup>[26]</sup>。DEA 比阿特拉津的水溶性高 10 倍, 因而它的淋溶风险超过了阿特拉津<sup>[15]</sup>。DIA 也被认为是对植物有害的<sup>[16]</sup>, 它的移动性比阿特拉津和 DEA 的移动性要小<sup>[27]</sup>。

Muller 等<sup>[28]</sup>对瑞士湖泊中的阿特拉津及其代谢产物的检测表明, DIA 的浓度水平比阿特拉津和 DEA 的要低 2~4 倍。HYA 是阿特拉津的一种无毒产物, 它比阿特拉津、DEA 和 DIA 更易与土壤结合, 不易移动, 被淋溶到地下水的可能性较小, 环境危害亦较小<sup>[15,22,26]</sup>。Tappe 等<sup>[10]</sup>指出, 尽管德国已于 1991 年 3 月禁止使用阿特拉津, 但 10 年后仍能在地下水中检测到相当浓度的阿特拉津和 DEA。确定化合物是否会构成对地下水污染威胁的两个重要因素是: (1) 哪些化合物是在土壤中形成的; (2) 哪些化合物能够在非饱和带中运移。DEA 和 HYA 被发现是阿特拉津在大部

分土壤中最普遍的降解产物, 尽管它们的形成依赖于土壤深度和培养时间。HYA 是最不易移动的降解产物, 而 DEA 和 DIA 被认为是比其它的降解产物易于移动的<sup>[29]</sup>。Kolpin 等<sup>[8]</sup>对美国中西部地区的地下水中除草剂浓度的检测发现, 阿特拉津和 DEA、DIA 是 5 种最常被检测到的农药和降解产物中的 3 种<sup>[8]</sup>。研究还表明, DEA 和 DIA 的来源不仅仅是阿特拉津, 草净津 (cyanazine) 和西玛津 (simazine) 也可降解生成 DIA, 扑灭津 (propazine) 可降解生成 DEA<sup>[30]</sup>。

已有许多研究来评价农药降解产物对环境污染的重要性<sup>[24]</sup>。在地表和地下水中阿特拉津及其脱烷基降解产物的检出促使了对其主要降解产物归趋的研究兴趣的增长<sup>[31]</sup>。尽管几十年来人们研究的重点大多是针对母体化合物阿特拉津的, 然而, 近十几年来研究者们已经注意到了阿特拉津的主要降解产物对环境的危害并开展了相关的研究。

## 2 阿特拉津主要降解产物在土壤中的吸附

在吸附特性方面, Brouwer 等<sup>[19]</sup>观测了阿特拉津及其降解产物 DEA、DIA 和 HYA 在 4 种表层土壤中的吸附。结果显示, 吸附系数按照 HYA、阿特拉津、DIA、DEA 的顺序减小, 它们的有机质和水分配系数  $K_{om}$  的范围是: 阿特拉津为  $40\sim 100 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ; DIA 为  $30\sim 60 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ; DEA 为  $20\sim 50 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ; HYA 为  $100\sim 590 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Roy 等<sup>[32]</sup>通过批量平衡技术研究了阿特拉津和 DEA 在低有机碳含量物质中 ( $\leq 3.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的吸附与解吸。研究表明: 阿特拉津和 DEA 的吸附都符合线性吸附等温线。由大部分冰河沉积物 (冰河的冰水沉积砂、冰碛及河流沉积物) 吸附得到的阿特拉津的表现有机碳与水分配系数  $K_{oc}$  值要比由农田表层土壤得到的大。阿特拉津的吸附仅与悬浮液的 pH 有关。DEA 比阿特拉津的吸附小, 其线性分配系数  $K_d$  值与阿特拉津的  $K_d$  值之比平均值是  $(0.37\pm 0.20)$ 。DEA 的吸附与吸附质的有机碳含量、表面积、黏粒含量和悬浮液的 pH 都无关。DEA 的吸附与阿特拉津的不同, 是可逆的。Seybold 等<sup>[7]</sup>研究了阿特拉津、DEA、DIA 和 HYA 在 Virginia 两种土壤中的吸附与解吸附特性。结果表明, 阿特拉津、DEA、DIA 和 HYA 的  $K_{oc}$  分别为  $140\sim 234$ 、 $80\sim 110$ 、 $128\sim 130$ 、 $493\sim 609 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 解吸附过程中有滞后现象, 除 HYA 的解吸附受土壤类型的影响外, 土壤类型和初始

农药浓度对阿特拉津、DEA 和 DIA 的解吸附比率没有太大的影响。Moreau 等<sup>[26]</sup>采用批量平衡技术研究了阿特拉津、DEA 和 HYA 在潜育黏磐土 (gleyic planosol) 和其下伏砂性含水层中的吸附动力学和吸附与解吸附等温线。结果表明, 随着采样深度的加深, 3 种化合物的吸附均减少。在所有的固相基质中, 吸附总是按 DEA、阿特拉津、HYA 的顺序增加。Moreau-Kervevan 等<sup>[33]</sup>采用批量平衡技术通过  $^{14}\text{C}$  标记方法研究了阿特拉津、DEA 和 HYA 在多种土壤组分如腐殖酸、高岭石、蒙脱石、针铁矿和水铁矿中的吸附动力学和吸附与解吸附等温线, 主要结论是: (1) 土壤的组成对它们的吸附有很大的影响, 吸附顺序是铁氧化物 < 黏土 < 腐殖酸, 铁氧化物对阿特拉津和 DEA 几乎没有吸附现象; (2) 阿特拉津、DEA 和 HYA 在吸附实验中达到平衡的时间是 72 h 之后; (3) 在腐殖酸和蒙脱石中, 吸附是按 DEA < 阿特拉津 < < HYA 的顺序增加, 而在高岭石中是阿特拉津 < DEA < < HYA; (4) 阿特拉津、DEA 和 HYA 的吸附与固相的质量和比表面积无关, 而与涉及每种固相吸附机制的本质和数量有关, 吸附过程依赖于固相组成、溶质和 pH; (5) 3 种化合物从每种土壤组分中的解吸都是滞后的, 每个化合物中的不可提取的残留物的数量排序为: 高岭石 < 蒙脱石 < 腐殖酸, 在每种组分中都是 HYA 形成的结合残留物最多; (6) 如果土壤中腐殖酸与黏土的比率较小, 则这种土壤较便于阿特拉津、DEA 和 HYA 的运移, 特别是土壤的主要固相组分为高岭石时。Krutz 等<sup>[34]</sup>研究了溶解的阿特拉津及其代谢产物 DEA 和 DIA 等在布法罗草 (buffalograss) 过滤条带中的吸附和入渗。结果表明, 除草剂吸附到植被过滤条带 (vegetated filter strips, VFS) 的草、茅草和/或土壤表面是一个重要的滞留机制, 特别是在饱和条件下。阿特拉津被吸附的质量明显地高于其代谢产物被吸附的质量, 这说明阿特拉津与其代谢产物相比是被优先吸附的。Oliver 等<sup>[35]</sup>采用批实验法研究了土地利用对阿特拉津、DEA 和 DIA 等农药在澳大利亚的几种砂土中吸附的影响。研究表明, DEA、DIA 和阿特拉津的  $K_d$  值不存在一致的趋势, 且它们比母体的吸附要弱, 比母体更易引起地下水污染。笔者研究小组在 2005 年到 2006 年期间开展了阿特拉津、DEA 和 DIA 在砂质壤土中吸附特性的实验研究<sup>[36-37]</sup>。结果表明, (1) 动力学吸附和平衡吸附的实验数据均反映出这 3 种物质在供试土壤中的吸附能力的大小顺序为阿特拉津 > DIA > DEA, 线性吸附等

温线的  $K_d$  值分别为 0.6145、0.6045 和 0.4045  $L \cdot kg^{-1}$ ， $K_{oc}$  值分别为 46.77、46.00 和 30.78  $L \cdot kg^{-1}$ ；（2）随着温度的升高，阿特拉津及其降解产物 DEA 和 DIA 的吸附能力减弱；（3）随着离子强度的增大（背景溶液分别为 0、0.01 和 0.1  $mol \cdot L^{-1}$  的  $CaCl_2$  溶液），阿特拉津和 DEA 的吸附量基本上呈增加的趋势，而 DIA 在 0.01  $mol \cdot L^{-1}$   $CaCl_2$  溶液中的吸附量最大。

### 3 阿特拉津主要降解产物在土壤中的降解

在 DEA 和 DIA 的降解特性研究方面，Winkelmann 等<sup>[38]</sup>使用未扰动的表层土芯微室（intact surface soil core microcosms）对 DEA、DIA、HYA 和 DEDIA 这 4 种阿特拉津的降解产物的生物、物理降解和土壤结合残留的形成进行了研究。得到的结果是脱烷基阿特拉津降解产物的半衰期为 17~26 d，而 HYA 为 121 d。Kruger 等<sup>[39]</sup>探讨了土壤深度和含水量对  $^{14}C$  标记的阿特拉津和 DIA 的持留性及降解的影响，结果表明：在饱和条件下，阿特拉津和 DIA 在土壤表层 30 cm 中的持留最少，并且随着深度的增加持留性增强；90~120 cm 深度处的 DIA 在饱和与非饱和条件下的半衰期分别为 58 和 173 d。他们关于在饱和条件下 DIA 的降解性增强而持留性降低的结论，为 DIA 比阿特拉津在地下水中的浓度低很多提供了合理的解释。Kruger 等<sup>[40]</sup>对 Iowa 地区的阿特拉津及其降解产物归趋的研究表明，阿特拉津、DEA 和 DIA 在底层土壤中的持留性要强于在表层土壤中的持留性；阿特拉津和 DEA 在表层土壤中比在底层土壤中的矿化要强，与阿特拉津、DEA 和 HYA 相比较，DIA 是最易于矿化的；阿特拉津、DEA 和 DIA 在饱和土壤中的持留性要弱于非饱和土壤中的持留性；在有施用阿特拉津历史的土壤中 DEA 的降解增强。Arthur 等<sup>[41]</sup>研究了有、无阿特拉津施用历史对 DEA 在土壤中降解的影响，结果表明，经过 60 d 的培养，DEA 在有阿特拉津施用历史的表层土壤中持留性明显降低，降解加速，而在下层土壤中无明显差异。Kruger 等<sup>[31]</sup>对阿特拉津和 DEA 在土壤不同含水量、不同深度和不同灭菌条件下的持留与降解进行了比较。研究表明，由于生物活性的影响，饱和土壤中阿特拉津和 DEA 的持留性比非饱和土壤中大大降低；阿特拉津和 DEA 在下层土壤中的半衰期均远远长于表层土壤中的半衰期；非生物机制控制着阿特拉津的降解，结合残留物的形成是阿特拉津消

散的一个主要非生物途径。然而，在饱和的地下土壤中，生物机制影响着阿特拉津已经降低了的持留性；在非饱和的地下土壤中 DEA 的消散似乎是受非生物机理的控制，而在非饱和的表面、饱和的表面和地下土壤中，生物机制影响着 DEA 已经减小了的持留性。Papiernik 等<sup>[42]</sup>在原位微室中（in situ microcosms）评价了低氧条件下的浅层砂砾含水层中阿特拉津、DEA 和 DIA 的降解，得到的结果是其浓度并没有随着时间呈现出明显的降低，这说明它们在低氧条件下是比较稳定的。笔者研究小组对 DEA 和 DIA 在砂质壤土中的降解特性的实验观测表明<sup>[36-37]</sup>，在供试土壤中的降解及非微生物降解的半衰期分别是：阿特拉津为 53.73 和 63.59 d；DEA 为 45.30 和 50.97 d；DIA 为 43.59 和 57.76 d。

### 4 阿特拉津主要降解产物在土壤中的运移

在 DEA 和 DIA 运移特性的研究方面，Adams 等<sup>[6]</sup>监测了两块试验田中玉米生长期间在土壤的 7 个深度和非饱和带中的阿特拉津、DEA 和 DIA。他们的研究是为了辨识和量化作为源项进入地下水中的阿特拉津的较易移动和持留的降解产物，它们来自于施加到土壤中的阿特拉津。研究表明，DEA 是阿特拉津在土壤水和土芯中的主要降解产物，并且测得其在黏壤土下的含水层中的浓度为 5.0  $\mu g \cdot L^{-1}$ ，对应的阿特拉津浓度为 4.1  $\mu g \cdot L^{-1}$ ，而 DIA 虽也能在土壤水中测得，但其浓度比 DEA 和阿特拉津要小的多。他们指出，由于 DEA 是非饱和带中的主要降解产物，所以，DEA/阿特拉津的比率（DAR）可作为描述阿特拉津通过土壤运移的一个很好的指示因子。Sorenson 等<sup>[43-44]</sup>对田间条件下  $^{14}C$  标记的阿特拉津的降解产物在砂壤土和黏壤土中的形成和运动进行了研究。结果表明，在上层 10 cm 土壤中 HYA 是主要降解产物，10 cm 以下的土壤中 DEA 是主要降解产物；在任何深度处，砂壤和黏壤土中标记了  $^{14}C$  的 DIA 分别小于总的  $^{14}C$  标记的阿特拉津的 6% 和 10%；随着深度的增加，DEA 和 DIA 的比例增加而 HYA 的比例减少，这说明 DEA 和 DIA 比 HYA 更易在土壤中移动。Levy 等<sup>[45]</sup>通过一个 2.5 年的田间试验，研究了冰碛含水层中阿特拉津及 DEA 的运移和归趋。他们基于大量的文献回顾，建立了回归方程，来估计用于运移模型的可接受的吸附和扩散系数。应用田间阿特拉津和 DEA 的浓度与迁移时间

的关系标定了一维模拟结果。标定的过程提供了阿特拉津和 DEA 在地下水中的降解速率, 它们分别为 3 470 和 2 770 d, 显示出在含水层中的降解比实验室中要慢得多。采用这些校正后的参数, 对地下水长期稳态淋溶的模拟表明, 即使这样一个慢的降解速率, 在 20 年内农药的稳定浓度会出现在大多数测压管中。Kruger 等<sup>[14]</sup>研究了 <sup>14</sup>C 标记的 DEA 在未扰动土柱中的运移和降解。结果表明, 经过 13 周的淋溶后, 淋出液中含有的 DEA 仅为施加量的 3.6%, 进一步降解为 DEDIA 和 DEHYA 的很少, 少于施加量的 0.02%, 而未辨别的极性代谢物为施加量的 3.8%; 在 60 cm 的土柱剖面中, 残留在 0~10 cm 土壤中的 DEA 占 67%, 这其中土壤结合残留为 48%, DEA 为 5.5%, DEDIA 为 0.2%, DEHYA 为 0.06%, 未辨别的极性代谢物为施加量的 12%。Kruger 等<sup>[27]</sup>采用土壤薄层色谱法对阿特拉津及其 5 种降解产物等农药在 Iowa 州 5 个不同地方土壤中的相对移动性开展了研究。结果显示, DEA 是最容易移动的, 阿特拉津、DIA 和 DEDIA 是中等移动性的, 而 HYA 较不易移动, 并且所有化合物的移动性与土壤有机质含量呈负相关而与砂粒含量呈正相关。研究所得的阿特拉津、DEA 和 DIA 的移动性为: DEA ≥ 阿特拉津 ≥ DIA, 这一关系支持了在水的监测报告中有关 DEA 伴随阿特拉津以与它相近甚至比它更高的浓度在地下水中被频繁检出的结论。他们指出, 降解的程度和降解产物的持留性对母体除草剂和降解产物的移动性毫无疑问是非常重要的。Fermanich 等<sup>[24]</sup>分析了不同的灌溉方案和耕作措施对阿特拉津、DEA 和 DIA 在砂质土壤中淋溶的影响。结果表明, 灌溉增加了从根区淋溶的阿特拉津残留物的量, 土壤不耕作会减少 DEA 残留而使其出现在地下水中。他们观测到 DEA 是从根区淋溶的主要的阿特拉津残留物, 运移到 1.4 m 处的阿特拉津比 DEA 少 2~4 倍, 而 DIA 又比阿特拉津少 10 倍。Panshin 等<sup>[29]</sup>通过地中渗透计实验取样, 采用气相色谱质谱法 (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS) 分析了非饱和带孔隙水中阿特拉津及其 4 种代谢产物 DEA、DIA、DEDIA 和 HYA 的运移, 发现: 降解产物比阿特拉津在孔隙水中的持留性强; 在施用阿特拉津后的 11~140 d 里, 降解产物的浓度达到最大; 在第一年里 DEA 是检测到的主要降解产物, 第二年里 DEDIA 是主要降解产物。他们还采用 LEACHM 模型模拟了阿特拉津与其降解产物的运移。Delphin 等<sup>[46]</sup>对有植被过滤条带覆盖条件下阿特拉津和 DEA 在田间的淋失

进行了试验研究, 计算得到的 DEA 的淋失量是阿特拉津的 2 倍。另一方面, 国内学者对阿特拉津降解产物 DEA 和 DIA 的环境行为的研究刚刚起步, Xu 等<sup>[25]</sup>采用土壤柱层析技术评价和比较了阿特拉津及其 3 种代谢产物 DEA、DIA 和 HYA 的淋溶能力。笔者研究小组于 2005—2007 年期间通过易混合置换实验开展了阿特拉津及 DEA 和 DIA 在稳定流场、饱和与非饱和土壤中淋溶规律的实验研究<sup>[36,47]</sup>。结果表明, 在笔者所设定的实验条件下这 3 种化合物的穿透曲线都呈现非对称拖尾的形状, 运移速率为 DEA > DIA > 阿特拉津, 且淋出液中的浓度 DEA 明显地大于阿特拉津和 DIA。

## 5 结语

(1) 由于除草剂阿特拉津的环境行为迄今仍是国内外土壤和环境科学家十分关注的热点研究问题, 因而对它的主要降解产物在土壤环境中的转化与运移特性的研究也已成为国外学者新的研究热点, 但国内学者相应的研究很少。在应用基础研究方面尽快开展研究工作, 对我们这样一个使用阿特拉津的农业大国发展生态农业是非常必要的。

(2) 在对土壤水环境中的阿特拉津主要降解产物的检测方法方面, 由传统的高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱 (gas chromatography, GC) 法, 已发展到应用气相色谱质谱 (GC/MS) 法及酶联免疫分析 (enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA) 技术, 对采用 <sup>14</sup>C 标记的降解产物的测定则采用液闪记数仪 (liquid scintillation counting/counter, LSC)。这些仪器测试和技术手段就中国现在的经济发展水平来说, 是完全可以实现和达到的。

(3) 国外学者多采用批量平衡法研究阿特拉津主要降解产物在不同土壤及土壤各组分间的吸附行为, 建立吸附等温线方程, 研究它们在土壤环境中的平衡吸附特性, 但对这些有机化合物在土壤环境中的吸附动力学 (如: 同种土壤不同 pH、不同温度条件下的吸附动态规律) 的研究尚不多见。由于吸附动力学参数在揭示反应进行的条件对吸附反应过程速率的影响、阐明吸附反应的历程 (亦称机理) 方面十分重要, 特别是在运用数值模拟研究了阿特拉津的主要降解产物在土壤环境中的淋失风险后, 进一步定量探讨如何通过控制吸附反应过程的影响因素来减少该农药对地下水的污染风险方面具有重要的意义, 而选取中国使用

阿特拉津地区的主要土壤类型和特定土壤质地开展相关研究则应该更具有针对性。

(4) 就阿特拉津主要降解产物在土壤环境中降解特性的研究方面, 国外学者虽从灭菌与不灭菌、不同的土壤含水量、不同的土壤深度等方面进行了探讨, 但与运移动态数值模拟的结合尚显薄弱。此外, 国内学者也尚未针对中国使用阿特拉津的主要农业区的土壤开展类似的研究, 而获得中国特定土壤中阿特拉津这两种代谢产物的降解动力学参数, 对进而开展相关的量化研究是十分重要的。

(5) 对阿特拉津主要降解产物在土壤环境中的运移方面的研究, 多在室内实验中采用传统的土壤薄层色谱法来研究它们的移动性, 而设计更为复杂的物理模拟实验, 以获得更加接近自然条件的模拟实验结果, 并在此基础上运用数学模型进行系统的定量研究, 特别是考虑阿特拉津的主要降解产物在土壤环境中的吸附和降解特性, 运用机理性的确定性数学模型, 结合田间采样, 深入探讨在农田气象条件下降解产物在非饱和土壤中的运移动态规律, 由于涉及跨学科的综合知识, 因而在所检索的国内外文献中还鲜有报道。

(6) 从发展生态农业和保护宝贵的地下水资源的角度, 针对中国的具体情况而系统地开展对阿特拉津的主要降解产物(例如, DEA 和 DIA)在土壤环境中转化与运移规律的研究, 具有重要的理论和实际意义。

## References

- [1] Cann C. Equations of atrazine transfer from agricultural land to surface water. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1995, 20(3/4): 359-367.
- [2] 刘志俊. 关注莠去津国际发展动向调整应对策略. *农药科学与管理*, 2004, 26(2): 36-38.
- Liu Z J. Pay attention to atrazine international develop trends to adjust strategy. *Pesticide Science and Administration*, 2004, 26(2): 36-38. (in Chinese)
- [3] 王焕民. 对改善我国除草剂品种结构状况的思考. *农药*, 2003, 42(9): 1-5.
- Wang H M. A way of looking at view of improvement of herbicide assortment in China. *Pesticide*, 2003, 42(9): 1-5. (in Chinese)
- [4] 华小梅, 江希流. 我国农药环境优先控制品种的筛选. *环境保护*, 2001, (6): 35-39.
- Hua X M, Jiang X L. Screening prior controlling pesticides in China. *Environmental Protection*, 2001, (6): 35-39. (in Chinese)
- [5] 张一宾. 当今世界农药市场的特点及趋势. *新农药*, 2006, 10(1): 1-4.
- Zhang Y B. The characteristics and trends of world pesticides market nowadays. *New Pesticides*, 2006, 10(1): 1-4. (in Chinese)
- [6] Adams C D, Thurman E M. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20: 540-547.
- [7] Seybold C A, Mersie W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(6): 1179-1185.
- [8] Bayless E R. Atrazine retention and degradation in the vadose zone at a till plain site in central Indiana. *Ground Water*, 2001, 39(2): 169-180.
- [9] Pang L P, Close M E. A field tracer study of attenuation of atrazine, hexazinone and procymidone in a pumice sand aquifer. *Pest Management Science*, 2001, 57: 1142-1150.
- [10] Tappe W, Groeneweg J, Jantsch B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation*, 2002, 13: 3-10.
- [11] 任 晋, 蒋 可. 阿特拉津及其降解产物对张家口地区饮用水资源的影响. *科学通报*, 2002, 47(10): 758-762.
- Ren J, Jiang K. Atrazine and its degradation products in surface and ground waters in Zhangjiakou district, China. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(10): 758-762. (in Chinese)
- [12] 任 晋, 蒋 可, 周怀东. 官厅水库水中阿特拉津残留的分析及污染源. *环境科学*, 2002, 23(1): 126-128.
- Ren J, Jiang K, Zhou H D. The concentration and source of atrazine residue in water of Guanting reservoir. *Environmental Science*, 2002, 23(1): 126-128. (in Chinese)
- [13] Gfrerer M, Martens D, Gawlik B M, Wenzl T, Zhang A Q, Quan X, Sun C, Chen J W, Platzer B, Lankmayr E, Ketrup A. Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. *Chemosphere*, 2002, 47: 455-466.
- [14] Kruger E L, Rice P J, Anhalt J C, Anderson T A, Coats J R. Use of undisturbed soil columns under controlled conditions to study the fate of [<sup>14</sup>C] deethylatrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44: 1144-1149.
- [15] Bosch D D, Truman C C. Agrichemical transport to groundwater through coastal plain soils. *Transactions of ASAE*, 2002, 45(5): 1385-1396.
- [16] Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environmental International*, 2001, 26: 483-495.
- [17] Rodriguez C J, Harkin J M. Degradation of atrazine in subsoils, and groundwater mixed with aquifer sediments. *Bulletin of Environmental*

- Contaminant Toxicology*, 1997, 59: 728-735.
- [18] Liu S P, Yen S T, Kolpin D W. Pesticides in ground water: do atrazine metabolites matter? *Water Resources Bulletin*, 1996, 32(4): 845-853.
- [19] Brouwer W W M, Boesten J J T I, Siegers W G. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Research*, 1990, 30: 123-128.
- [20] Kolpin D W, Thurman E M, Linhart S M. The environmental occurrence of herbicides: The importance of degradates in ground water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, 35: 385-390.
- [21] Ralebitso T K, Senior E, van Verseveld H W. Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments. *Biodegradation*, 2002, 13: 11-19.
- [22] Jayachandran K, Steinheimer T R, Somasundaram L, Moorman T B, Kanwar R S, Coats J R. Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(2): 311-319.
- [23] Kruger E L, Somasundaram L, Kanwar R S, Coats J R. Movement and degradation of [<sup>14</sup>C]atrazine in undisturbed soil columns. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, 12: 1969-1975.
- [24] Fermanich K J, Bland W L, Lowery B, McSweeney K. Irrigation and tillage effects on atrazine and metabolite leaching from a sandy soil. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(6): 1291-1299.
- [25] Xu F, Liang X M, Lin B, Su F, Zhong H, Schramm K W, Kettrup A. Soil leaching column chromatographic technique for estimation of leaching behavior of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine on soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 63(1): 87-93.
- [26] Moreau C, Mouvet C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 416-424.
- [27] Kruger E L, Zhu B L, Coats J R. Relative mobilities of atrazine, five atrazine degradates, metolachlor, and simazine in soils of Iowa. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(5): 691-695.
- [28] Müller S R, Berg M, Ulrich M M, Schwarzenbach R P. Atrazine and its primary metabolites in Swiss lakes: Input characteristics and long-term behavior in the water column. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2104-2113.
- [29] Panshin S Y, Carter D S, Bayless E R. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the vadose zone, central Indiana. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(11): 2131-2137.
- [30] Meyer M T, Thurman E M, Goolsby D A. Differentiating nonpoint sources of deisopropylatrazine in surface water using discrimination diagrams. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 1836-1843.
- [31] Kruger E L, Rice P J, Anhalt J C, Anderson T A, Coats J R. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 95-101.
- [32] Roy W R, Krapac I G. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 549-556.
- [33] Moreau-Kervevan C, Mouvet C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27: 46-53.
- [34] Krutz L J, Senseman S A, Dozier M C, Hoffman D W, Tierney D P. Infiltration and adsorption of dissolved atrazine and atrazine metabolites in buffalograss filter strips. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 2319-2324.
- [35] Oliver D P, Kookana R S, Salama R B, Correll R. Land use effects on sorption of pesticides and their metabolites in sandy soils. II. Atrazine and two metabolites, deethylatrazine and deisopropylatrazine, and prometryne. *Australian Journal of Soil Research*, 2003, 41(5): 861-874.
- [36] 霍丽娟. 阿特拉津及其两种代谢产物在砂质壤土中吸附、降解和淋溶规律的实验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- Huo L J. Experimental study on adsorption, degradation and leaching of atrazine and its metabolites in sandy loamy soil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2006. (in Chinese)
- [37] 殷社芳. 阿特拉津及其代谢产物 DEA 和 DIA 在砂质壤土中转化特性的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- Yin S F. Study on transformation of atrazine and its metabolites in sandy loamy soil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2006. (in Chinese)
- [38] Winkelmann D A, Klaine S J. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine, in a western Tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, 10(3): 347-354.
- [39] Kruger E L, Somasundaram L, Kanwar R S, Coats J R. Persistence and degradation of [<sup>14</sup>C] atrazine and [<sup>14</sup>C] deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1993, 12(11): 1959-1967.
- [40] Kruger E L, Coats J R. Fate of atrazine and atrazine degradates in soils of Iowa.//Meyer M T, Thurman E M, eds. *Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater*. ACS Symposium Series, Vol. 630. Washington, DC: American Chemical Society, 1996: 140-150.

- [41] Arthur E L, Anhalt J C, Anderson T A, Coats J R. Enhanced degradation of deethylatrazine in an atrazine-history soil of Iowa. *Journal of Environmental Science and Health*, 1997, B32(5): 599-620.
- [42] Papiernik S K, Spalding R F. Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine persistence measured in groundwater in situ under low-oxygen conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(2): 749-754.
- [43] Sorenson B A, Wyse D L, Koskinen W C, Buhler D D, Lueschen W E, Jorgenson M D. Formation and movement of  $^{14}\text{C}$ -atrazine degradation products in a sandy loam soil under field conditions. *Weed Science*, 1993, 41(2): 239-245.
- [44] Sorenson B A, Koskinen W C, Buhler D D, Wyse D L, Lueschen W E, Jorgenson M D. Formation and movement of  $^{14}\text{C}$ -atrazine degradation products in a clay loam soil in the field. *Weed Science*, 1994, 42(4): 618-624.
- [45] Levy J, Chesters G. Simulation of atrazine and metabolite transport and fate in a sandy-till aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1995, 20: 67-88.
- [46] Delphin J E, Chapot J Y. Leaching of atrazine and deethylatrazine under a vegetative filter strip. *Agronomie*, 2001, 21: 461-470.
- [47] 付 磊. 阿特拉津及其一种主要降解产物在非饱和砂质壤土中淋溶规律的实验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- Fu L. Experimental study on leaching of atrazine and deethylatrazine in unsaturated sandy loamy soil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2007. (in Chinese)

(责任编辑 李云霞)