

土壤中阿特拉津降解实验研究

管仪庆,张丹蓉

(河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098)

摘要 通过批实验确定了阿特拉津在不同土壤样本中的降解速率,同时对各土壤特性与降解速率的相关性进行了统计分析,并比较了阿特拉津在灭菌土壤与未灭菌土壤中的降解过程.结果表明:土壤中阿特拉津降解速度缓慢,而且实验土壤对阿特拉津的吸附作用较弱,故阿特拉津的施用对当地浅层地下水和地表水资源存在较大威胁.非生物降解和生物降解所起的作用相当.实验地区阿特拉津的降解参数服从正态分布.在水平 $\alpha = 0.05$ 下,降解速率与已知的几种土壤特性及吸附参数的相关性较弱.

关键词 土壤 阿特拉津 降解 批实验

中图分类号 X833 **文献标识码** A **文章编号** 1000-1980(2005)04-0357-04

农药的大量施用,污染了很多地区的土壤和地下水,严重影响了当地群众的生存环境.因此,近年来农药在土壤和地下水中的迁移转化规律已成为国内外研究的一个热点^[1~3].降解是影响土壤中农药存在的最重要机制之一^[4].目前,降解参数的获得主要通过实验手段.例如,常用的批实验方法,操作简单,快捷,成本低,并且可以同时大量土壤样本进行测定.

除草剂阿特拉津($C_8H_{14}ClN_5$),又名莠去津,属均三氮苯类除草剂,是选择性苗前、苗后除草剂,可防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草,对某些多年生杂草也有一定的抑制作用.阿特拉津曾在世界各国得到大面积推广使用.由于阿特拉津的大量生产和广泛使用,造成了严重的环境污染.阿特拉津在土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性,而且结构稳定,难以降解,被微生物矿化的过程十分缓慢^[5].目前,许多国家已禁止使用阿特拉津.笔者通过批实验确定了阿特拉津在不同地点灭菌和未灭菌土壤样本中的降解速率.本文对降解速率的空间分布以及各土壤特性与降解速率的相关性进行了分析,同时比较了非生物降解和生物降解作用的差异.

1 实验材料与方法

1.1 土壤采集

瑞士 Rhone 河平原对瑞士生态和经济有着重要意义.该平原主要由砂质壤土和粉砂质壤土构成,地下水埋藏较浅,而且这里农业生产活动频繁,故其发生地下水污染的可能性较大^[6].现已在地下水中测出阿特拉津.因此,在该平原上的一个果园中从西向东挖掘了一条长约 22 m、深约 1 m 的沟渠,任意选取了 A、B、C、D 4 个地点(A 与 B、B 与 C、C 与 D 分别相距 6.5 m、8.5 m 和 6.5 m),在各点的 30 cm、55 cm、70 cm、85 cm 深度处分别采集了若干土样进行基本理化分析、吸附批实验和降解批试验.

1.2 除草剂阿特拉津的特性

实验所用阿特拉津样品是纯度为 98.4% 的白色粉末.阿特拉津分子量为 215.68,熔点为 174 ~ 176℃,蒸汽压为 0.04 mPa.20℃时阿特拉津在水中的溶解度为 30 mg/L,在甲醇中的溶解度为 1.8 g/L,在氯仿中的溶解度为 52 g/L.不同土壤和环境条件下,阿特拉津的降解速率是不同的.据研究^[7,8],阿特拉津的半衰期在 18 ~ 400 d 之间.

1.3 实验方法

新鲜土壤过 2 mm 筛筛去石块、草根等杂质.一部分土样保存在 4℃ 的冰箱中,供培养实验用 ;另一部分土样于室温下自然风干后,用于土壤理化性质和阿特拉津吸附特性的测定.称量 10 g 新鲜土壤与 40 mL 质量浓度为 20 mg/L 的阿特拉津的溶液置于 50 mL 的聚丙烯有盖试管中混合.混合物置于室温黑暗中持续振荡,在第 1,2,3,6,15,22,30,40,50 天时从试管中取少量(约 100 μL)溶液.取出溶液 0.45 μm 过滤后用高压液相色谱(HPLC)进行测定.色谱条件为 VYDAC C₁₈ 色谱柱(长为 250 mm,内径为 4.6 mm),流动相乙腈 40%,水 60%,流量为 1 mL/min,检测波长为 221 nm.为降低实验误差,各土样重复测定 2 次.以经消毒器湿热法灭菌处理 20 min 的灭菌土壤为对照实验.

2 结果和讨论

土壤的理化分析和吸附批实验过程和结果见文献[9].表 1 概括了不同土壤样本中土壤的基本理化特性及土壤对阿特拉津的吸附参数值.

表 1 土壤基本理化特性及吸附参数

Table 1 Basic physical and chemical characteristics and atrazine sorption parameter of soil samples

地点	深度/cm	黏粒质量 分数/%	粉粒质量 分数/%	沙粒质量 分数/%	pH 值	有机碳 质量分数/%	C _E / (mmol·kg ⁻¹)	K _d / (cm ³ ·g ⁻¹)
A	30	4.4~5.7	37.0~39.5	54.8~58.7	8.00	0.76	55.7	0.21~0.34
	55	5.3~8.3	27.0~43.8	47.9~56.9	8.04	0.73	68.7	0.22~0.52
	70	2.8~15.5	20.3~71.9	14.2~76.9	8.15	0.67	102.8	0.10~0.40
	85	13.7~14.0	70.6~72.1	13.9~15.8	7.85	1.42	116.2	0.53~0.58
B	30	4.3~5.1	32.9~35.7	59.2~62.7	7.93	0.77	49.8	0.26~0.37
	55	3.7~4.8	16.5~21.2	74.4~79.8	8.36	0.53	47.8	0.14~0.23
	70	2.9~10.9	8.2~51.1	38.0~88.9	8.13	0.75	91.4	0.13~0.47
	85	13.7~14.2	60.9~63.8	21.9~25.4	8.01	1.30	103.4	0.47~0.54
C	30	1.0~5.3	6.2~38.2	56.5~92.9	8.01	0.89	51.6	0.34~0.51
	55	5.4~7.2	22.0~29.5	63.3~72.6	8.21	0.60	48.2	0.11~0.31
	70	8.5~11.0	35.4~39.8	49.3~56.2	7.94	1.02	73.3	0.26~0.46
	85	6.6~8.0	28.5~40.1	51.9~64.9	7.89	0.88	73.1	0.26~0.34
D	30	4.1~5.1	23.5~31.1	64.6~72.4	7.89	0.79	45.9	0.19~0.34
	55	5.0~5.6	19.7~24.8	69.7~75.1	8.10	0.60	50.3	0.11~0.16
	70	9.1~10.3	34.5~40.1	49.6~56.4	7.76	0.94	72.9	0.27~0.48
	85	10.1~10.3	40.6~41.1	48.8~49.2	7.81	1.14	76.0	0.40~0.47

注 :C_E 为阳离子交换容量 ;K_d 为阿特拉津分配系数.

根据阿特拉津降解曲线的形状,阿特拉津的降解可用如下一级动力学方程来拟合 :

$$\frac{d\rho}{dt} = - k_1\rho$$
(1)

式中 : ρ —— t 时刻溶液的质量浓度,mg/L ; k_1 ——一级动力学降解速率常数,d⁻¹. 积分式(1)得

$$\rho = \rho_0e^{-k_1t}$$
(2)

k_1 与半衰期 $t_{1/2}$ 通过下式转换 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$
(3)

批实验得到的阿特拉津在不同地点的灭菌与未灭菌土壤样本中的一级动力学速率常数列于表 2. 实验结果证明,阿特拉津的降解速度缓慢,由 k_1 值计算得到的灭菌土壤中阿特拉津的降解半衰期,各地点的平均值为 462~630 d ;未灭菌土壤中阿特拉津的降解半衰期,各地点的平均值为 239~330 d. 此外,阿特拉津在实验土壤中呈弱吸附^[9]. 因此,阿特拉津的施用常常会对浅层地下水及地表水产生污染. 通常,在灭菌土壤样本中,阿特拉津的降解是非生物降解,所以阿特拉津在灭菌与未灭菌土壤样本中的降解速率的差可认为是由生物降解造成的. 批实验得到的非生物降解一级动力学速率常数与生物降解一级动力学速率常数的比值为 52:48. 这说明,对阿特拉津而言,非生物降解的作用很明显,甚至与生物降解的作用相当.

表 2 批实验得到的阿特拉津降解一级动力学速率常数 k_1

Table 2 Range of the first order degradation rate constant of atrazine obtained from batch experiments								d^{-1}
深度/cm	地点 A		地点 B		地点 C		地点 D	
	灭菌土壤 k_1	未灭菌土壤 k_1	灭菌土壤 k_1	未灭菌土壤 k_1	灭菌土壤 k_1	未灭菌土壤 k_1	灭菌土壤 k_1	未灭菌土壤 k_1
30	0.002 7 ~ 0.003 2	0.001 3	0.002 3 ~ 0.002 6	0.001 2	0.003 1 ~ 0.003 5	0.001 2	0.002 9 ~ 0.003 2	0.001 5
55	0.002 3 ~ 0.002 8	0.001 6	0.001 0 ~ 0.001 1	0.000 9	0.001 9 ~ 0.002 0	0.001 2	0.001 8 ~ 0.001 9	0.001 0
70	0.001 3 ~ 0.003 1	0.001 1	0.001 8 ~ 0.002 2	0.001 0	0.002 0 ~ 0.002 2	0.001 1	0.003 6 ~ 0.003 7	0.001 8
85	0.003 1 ~ 0.003 9	0.002 1	0.002 9 ~ 0.003 0	0.001 4	0.001 9 ~ 0.002 0	0.001 1	0.002 4 ~ 0.003 4	0.001 4

对得到的阿特拉津在未灭菌土壤中的降解一级动力学速率常数进行分布检验. 在水平 $\alpha = 0.05$ 下, $\chi^2 = 8.3$, 远小于 $\chi^2_{\alpha}(6) = 12.6$, 故接受假设, 即认为该速率常数服从正态分布, 均值和标准方差的估计值分别为 0.0027 d^{-1} 和 0.0008 d^{-1} . 对阿特拉津在灭菌土壤中的降解一级动力学速率常数进行分布检验后亦发现其服从正态分布, 均值和标准方差的估计值分别为 0.0013 d^{-1} 和 0.0003 d^{-1} .

为了研究土壤特性和阿特拉津在土壤中的吸附对它降解的影响, 对未灭菌土壤中阿特拉津的降解参数 k_1 值与土壤中有有机碳质量浓度 $\rho(\text{OC})$ 、黏土质量浓度 $\rho(\text{clay})$ 、土壤的酸碱度 $\phi(\text{pH})$, C_E 及阿特拉津的吸附参数 K_d 值进行了相关分析. 结果表明, 在水平 $\alpha = 0.05$ 下, $\rho(\text{OC})$, $\rho(\text{clay})$, $\phi(\text{pH})$, C_E 及 K_d 值与 k_1 值相关性均不显著. 以这 4 个土壤特性参数和吸附参数 K_d 值为影响因子进行回归分析, 得到回归方程

$$k_1 = -0.0366 - 0.0043\phi(\text{pH}) + 0.0029\rho(\text{OC}) + 0.0002C_E - 0.0132\rho(\text{clay}) - 0.0102K_d \tag{4}$$

对于检验水平 $\alpha = 0.05$, 多元线性回归方程统计量 $F = 2.75$, 小于 $F_{0.05}(5, 10) = 3.33$, 方程不具显著意义.

3 结 论

- a. 由于阿特拉津在土壤中的降解速度很慢, 而且土壤对阿特拉津的吸附作用较弱, 阿特拉津的施用可能会对地表水及地下水资源造成威胁.
- b. 灭菌土壤中阿特拉津的降解速率常数约为未灭菌土壤中的一半. 这说明, 对阿特拉津而言, 非生物降解的作用很明显, 与生物降解所起作用相当.
- c. 在本实验区域, 灭菌土壤和未灭菌土壤中阿特拉津的降解速率常数均服从正态分布.
- d. 阿特拉津的降解速率常数与已知的土壤特性及吸附参数相关性不显著.

参考文献：

[1] GAMERDINGER A P, WAGENET R J, VAN GENUCHTEN M T H. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides [J]. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54: 957—963.

[2] CRESPI N M A, GALLEG O M, VALCARCEL M. Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 4265—4270.

[3] STEVENS T O, CRAWFORD R L, CRAWFORD D L. Biodegradation of atrazine in several Idaho soils with various atrazine exposure histories [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990, 56(1): 133—139.

[4] GUO L, JURY W A, WAGENET R J, et al. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors [J]. J Contam Hydrol, 2000, 43: 45—62.

[5] MOREAU C, MOUVET C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids [J]. J Environ Qual, 1997, 26: 416—424.

[6] SOUTTER M, PANNATIER Y. Groundwater vulnerability to pesticide contamination on a regional scale [J]. J Env Qual, 1996, 25: 439—444.

[7] HORNSBY A G, DON WAUCHOPE R, HERNER A E. Pesticide properties in the environment [M]. New York: Springer, 1996. 25—50.

[8] GABER H M, INSKEEP W P, COMFORT S D, et al. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores [J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59: 60—67.

[9] 张丹蓉, 管仪庆. 批实验中土壤对阿特拉津吸附的差异性研究 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, 32(5): 492—495.

Experimental study on atrazine degradation in soil

GUAN Yi-qing, ZHANG Dan-rong

(Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract A series of batch experiments were carried out to determine the degradation velocity of herbicide atrazine in different soil samples, and the correlation between the soil properties and degradation parameter was statistically analyzed. The result shows that the degradation process is very slow with a half-life varying from 239d to 330d, and that atrazine is little absorbed by soil samples. Therefore, the use of atrazine is of serious threats to shallow groundwater and surface water resources. From a comparison of degradation of atrazine in sterile and non-sterile soil samples, it is found that the function of biodegradation is almost the same as that of the chemical degradation, and that the degradation velocity of atrazine is normally distributed in experimental areas. Furthermore, the degradation of atrazine is found to be not significantly related to the properties and sorption parameter of soil samples at the level $\alpha = 0.05$.

Key words soil; atrazine; degradation; batch experiment

《河海大学学报(自然科学版)》征订启事

《河海大学学报(自然科学版)》是以水资源开发、利用与保护为重点的综合性学术期刊,主要刊登本校在水资源、水文、地质、测量、水利工程、水电工程、水运工程、海洋及海岸工程、水工结构、工程力学、水力学及河流动力学、岩土工程、计算机科学、电力工程、电子技术及自动化工程、工业与民用建筑、管理工程、水利经济、环境工程、机械工程等学科方面的科研成果、学术论文、学术讨论、研究动态等学术性文章,可供上述有关专业的科技工作者及大专院校师生阅读和参考。

本刊创办于1957年,是我国中文核心期刊,在国内工程技术界和学术界有较大影响。刊载的文章中,有不少国家科技攻关(重点)项目和各种科学基金资助项目的研究成果,部分达到了国内领先和国际先进水平,为我国水利、水电、水运工程及其他有关工程建设的规划、设计、施工和管理提供了科学理论、方法和具体建议,发挥了较大的社会效益和经济效益,深受工程界和科技界赞许,并获得全国高校科技期刊优秀编辑出版质量奖,以及中国期刊方阵“双效期刊”、江苏省优秀期刊、全国水利系统优秀期刊称号。

本刊每逢单月出版,国内外公开发行。邮发代号28-63,2006年每本定价12.00元,全年订费72.00元。欢迎广大读者在全国各地邮局订阅或直接与编辑部联系。联系地址:南京市西康路1号《河海大学学报(自然科学版)》编辑部,邮政编码210098。