

莠去津在土壤中的残留动态和淋溶动态

谢文明^{1*}, 刘兴泉², 范志先¹, 陈明³

(1. 吉林农业大学 资源与环境科学学院, 吉林 长春 130118; 2. 浙江林学院 生命科学学院, 浙江 临安 311300; 3. 中国地质科学院 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:利用 HPLC 法对土壤中莠去津的残留动态、淋溶动态进行了研究。结果显示, 莠去津以有效成分 2.25 kg/hm² 和 4.50 kg/hm² 的剂量施用, 在土壤中的半衰期分别为 19.1 d 和 18.1 d, 即其半衰期与莠去津的施用浓度无关, 属于典型的一级动力学反应。在 120 d 的玉米生长期中, 土壤中莠去津在不断降解代谢的同时, 逐渐向深层土壤中淋溶, 多数莠去津特留在表层土壤中。施用莠去津 27 d 后, 高浓度处理小区莠去津的淋溶深度超过 30 cm, 深度为 10~15 cm 处的土壤在施用后 27 d 莠去津的浓度最大。同一土壤深度, 莠去津在高浓度处理小区的残留量要远高于低浓度处理小区。这些结果显示, 减小莠去津的用量可以减少莠去津在土壤中的移动, 表明低剂量施用莠去津是保护地下水免受污染的一种有效措施。影响莠去津的淋溶作用的主要因素包括使用量和土壤的理化特性。

关键词: 莠去津; 土壤; HPLC; 残留动态; 淋溶动态

中图分类号: S482.4; S481 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-7303(2003)01-0082-06

莠去津(atrazine)是原瑞士汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司开发生产的一种均三嗪类除草剂(Triazine herbicides)^[1], 主要用于防除玉米、高粱和甘蔗等作物田中各种阔叶杂草及禾本科杂草。我国从 20 世纪 60 年代开始引进莠去津。近年来随着化学除草技术的发展, 莠去津被广泛应用在各玉米产区, 使用量也由 80 年代的 100 t(有效成分 a.i)增加到 90 年代的 690 t^[2]。尽管德国从 1991 年起已经禁用, 但是目前全球莠去津的使用量每年估计仍高达 70 万~90 万 t^[3]。随着用量的增加, 其环境污染, 特别是对地表水和地下水的污染问题日益突出。在湖水和溪流中曾检出浓度介于 0.1~30.3 μg/L 的莠去津^[4,5]。另外, 在美国, 莠去津是地下水中检出率较高的一种除草剂, 而且由地表径流的携带作用进入河流的莠去津造成的作物药害事件也时有发生。明确农药在土壤中的行为和归宿, 对于制定预防和消除农药污染的措施具有重要意义。通常这些研究多局限于室内实验, 通过农药的水溶性(S_w)、正辛醇/水分配系数(K_{ow})、土壤有机碳吸附常数(K_{oc})和农药在土壤中的迁移率(R_f)等参数对地下水的污染趋势进行预测。这种通过数学模拟来预测化合物的环境行为的方法有较大局限性, 因为土壤环境状况十分复杂, 农药在实际环境中的淋溶、挥发等转移机制是难以确定的, 所以许多理论模型的实用性受到一定限制。因此田间实地监测成为研究农药环境行为的最直接有效的手段。

吉林省是我国北方主要粮食产区, 谷物种植面积 1996 年为 287 万 hm², 玉米为 248.1 万 hm², 占总播种面积的 86.4%。玉米种植面积占全国种植面积的 10%, 玉米产量占全国的 15%。它位于松辽平原腹地, 是世界三大“玉米带”之一。该地区的 15 个县(市、区)的玉米播种面积为 168.5 万 hm²^[6]。

作者简介: 谢文明(1970-), 男, 山东人, 讲师, 现为吉林大学地球勘测与信息技术学院在读博士, 主要从事农用化学品及各种长残留有机污染物的生态毒理学及环境行为的研究。

基金项目: 国土资源部 20010301 项目资助。

近年来莠去津在该地区的应用量逐年上升。由于该地区冬季气候寒冷干燥,不利于莠去津的降解和代谢,从而使莠去津的积累量超出土壤本身的净化能力,莠去津在土壤中的累积对玉米的根际土壤造成严重污染,导致后茬作物产生二次药害,影响农业生产的正常进行。近年来由于莠去津残留导致的后茬作物药害问题越来越多,不但造成了巨大的经济损失,而且土壤污染还可能进一步导致边界环境的污染,其中主要是对地下水和地表水的二次污染。静态研究表明,进入土壤中的农药多集中分布于土壤表层。但从动态的观点出发,污染物进入土壤后,经过一系列物理、化学变化、土壤微生物的作用和长期的淋溶等作用,实际上许多污染物对地下水产生了较为明显的影响。

笔者对土壤中的莠去津残留动态及其半衰期进行了研究;同时研究了莠去津在土壤中的淋溶动态,以便明确莠去津在土壤中的残留和迁移行为。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验地点为吉林农业大学实验站,前茬作物为白菜,没有使用除草剂。供试土壤为草甸黑土,种植作物为玉米。试验地区气候条件为温带大陆性季风气候:春季干燥多风沙;夏季高温多雨;秋季降温快,霜来早,年无霜期仅120~160天;冬季漫长,严寒少雪。

供试药剂为40%莠去津(atrazine)悬乳剂(河北宣化农药厂)。田间小区面积为30 m²,按随机区组设计,5次重复。莠去津以2.25 kg/hm²的常规用量和4.50 kg/hm²的高剂量施用,确定使用量对莠去津降解的影响。

1.2 样品的采集

1.2.1 莠去津的残留动态 施药1 h后,采集各处理小区表层0~5 cm土壤,以测定其原始沉积量。然后定期采样测定莠去津的残留动态。每次采样时利用取样铲按“五点法”进行采样,以四分法将其缩分成约1 kg实验样品,并于-20℃下保存至分析。

1.2.2 莠去津淋溶动态的研究 为研究在田间环境条件下莠去津在环境中的迁移行为,利用土钻对各处理小区0~30 cm土壤进行取样,测定不同深度土壤中莠去津的残留量。为防止样品的交叉污染,在钻取土样之前,首先利用取样铲挖一深度为5 cm,直径为5 cm的孔,然后利用土钻对5~30 cm的土壤进行采样,挖取直径为3 cm的土芯,并用刀将其分割为5 cm长的土柱;每小区随机取样5点,并将同一深度的土样均匀混合,于-20℃下保存至分析。每次取样完成后将钻孔用土填好并作标记,以便下次取样时避开上次的取样点。在施药后1 h进行第一次采样,以后定期取样。

1.3 样品的分析

1.3.1 样品理化指标的测定 土壤环境质量是以土壤中某些物质的含量来表征的。对土壤中莠去津的残留积累、迁移和转化影响较大的土壤理化指标主要是土壤的pH值和有机质含量。有机质含量的测定采用电热板-K₂Cr₂O₇容量法。利用电位法测定土壤的水浸pH值,水土质量比为2.5:1。

1.3.2 样品前处理 准确称取10.00 g过0.9 mm筛的土样于具塞三角瓶中,加水50 mL,盖好并于95~98℃水浴中振荡1~2 h,然后超声波震荡提取5~10 min,将混合物于3 000 r/min下离心5~10 min,转移上清液。此过程重复一次。合并浸提液,调节pH 7.0,将浸提液通过Whatman No. 4或G₄砂芯漏斗进行抽滤,除去各种机械杂质。将各种转移和过滤器皿用不含有机质的水冲洗3次,与浸提液合并。将浸提液以2~3 mL/min的速度通过已经活化好的

Sep-Pak C₁₈固相萃取柱,萃取结束后,用10~20 mL不含有机质的水冲洗2~3次,并加少许甲醇-水溶液冲洗以除去部分杂质。取下萃取柱,置于一离心管中,并于1 500 r/min下离心1 min以除去残存水分。用1.5~2 mL已脱气的甲醇(用移液管准确加入)洗脱到一干燥、洁净的刻度离心管中,然后将萃取柱和离心管于1 500 r/min下离心,以确保高的回收率。将滤液超声处理后,通过0.5 μm的Millipore滤膜滤入HPLC进样瓶中,封口,并于4℃贮存备用。整个提取过程中应避免使用塑料容器,以避免邻苯二甲酸酯对分析的干扰。另外称取10.00 g土样在105℃下烘干过夜,称其干重计算含水量。

1.3.3 高效液相色谱检测 高效液相色谱仪(Waters),具510定量输液泵,U6K进样器及自动洗脱梯度控制器;Waters 490紫外检测器;Model 730数据处理器;色谱柱为Waters Nova-Pak C₁₈反相柱,∅30 mm×150 mm,5 μm;C₁₈前置保护柱。

采用甲醇:水(55:45,体积比)作为流动相,UV检测器波长222 nm,进样量20 μL,采用外标法定量,利用Model 730数据处理器进行积分。利用相对保留时间和紫外特征吸收峰对提取液中的莠去津进行确证,利用外标法定量。

2 结果与分析

2.1 方法的检出限和灵敏度

通常莠去津的提取均采用有机溶剂,如甲醇、乙酸乙酯等进行提取,操作过程中存在着乳化、毒性、易燃、环境污染问题,而且提取液中含有多种干扰共提取物,影响色谱分析。用水作为提取液虽然提取操作比用有机溶剂提取的程序复杂些,但可以减少各种非极性共提取物的产生,并能最大程度的防止莠去津的降解或转化。莠去津在土壤中不同添加水平回收率分别为87.4%~93.3%(见表1),均大于80%。莠去津的最小检出量为0.01 ng,在土壤中的最低检出浓度为 1.5×10^{-3} mg/kg。

Table 1 Recovery of atrazine in soil samples

Sample	Sampling quantity /g	Added /μg	Founded /μg	Recovery (%) (n=5)	RSD (%)
Soil	10	0.3	0.28	93.3	1.70
		3.0	2.61	87.0	1.60
		30.0	26.23	87.4	4.50

提取液中莠去津的HPLC图谱及紫外吸收图谱见图1和图2。

HPLC的分离条件可使待测成分与土壤中共提取物完全分离,并具有完美的对称峰形。由于流动相为中性,不会因酸、碱或离子对试剂的加入而缩短色谱柱的使用寿命,且不会对某些部件造成腐蚀。

2.2 莠去津在田间土壤中的残留动态分析

对表层土壤中的莠去津利用HPLC方法进行了测定,结果显示,在施药初期,高浓度处理小区的土壤中莠去津的降解速率明显大于低浓度处理小区,这主要是由于土壤颗粒对高剂量莠去津的吸附率较低剂量莠去津的吸附率大的缘故。玉米收获时(109 d)土壤中莠去津残留水平介于0.024~0.070 mg/kg之间。280 d后莠去津的残留量降至0.012~0.058 mg/kg,初冬耕作深翻的稀释作用是导致莠去津浓度下降的一个原因。低、高浓度处理小区土壤中莠去津的半衰期分别为19.1和18.1 d,与莠去津的施用浓度无关,属于一级动力学反应。莠去津的降解动力学参数见表2。

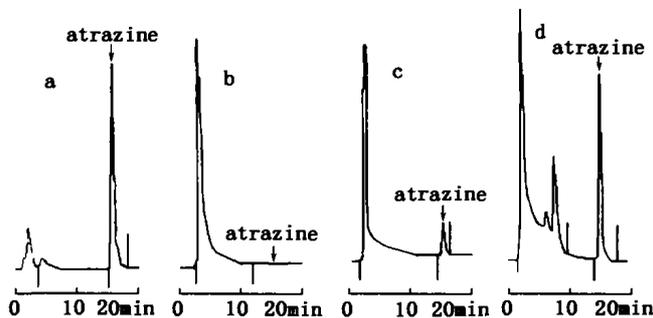


Fig. 1 HPLC chromatograms of atrazine

a. atrazine standard b. control soil
c. fortified soil d. soil sample

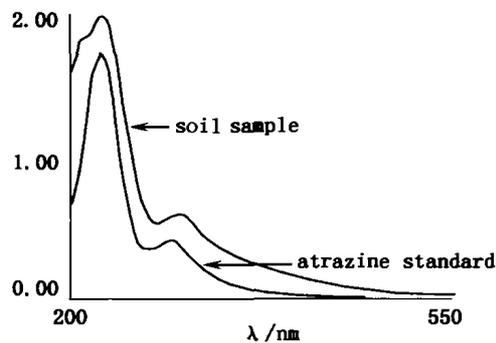


Fig. 2 Ultraviolet absorption spectra

Table 2 Degradation kinetic parameters of atrazine in soil

Treatments (a. i) /kg · hm ⁻²	Half-life/d	$C_t = C_0 e^{-Kt}$		Correlation coefficient <i>r</i>
		C_0 /mg · kg ⁻¹	<i>K</i>	
2.25	19.1	1.991 1	0.036 3	-0.982 4
4.50	18.1	3.316 8	0.038 3	-0.978 5

根据测得的土壤中莠去津的残留量对时间作图,可以得到莠去津在不同用量条件下降解的残留动态曲线(图 3)。从图中可以看出莠去津残留量与使用量成正相关,使用量越大其残留水平越高。

2.3 莠去津在田间土壤中的淋溶动态分析

采用高、低剂量两个处理,对不同时间间隔所取0~30 cm深度处土壤中莠去津的残留量进行测定。测定结果如表 3、表 4 所示。

在整个试验过程中莠去津在不断降解代谢的同时,逐渐向深层土壤中进行淋溶,

而且高浓度添加处理的淋溶速度要明显高于低浓度处理小区。在高剂量和低剂量处理下,施用后 27 d 可以检测到高剂量处理小区 30 cm 深度的土壤中有莠去津出现,但是低剂量处理的小

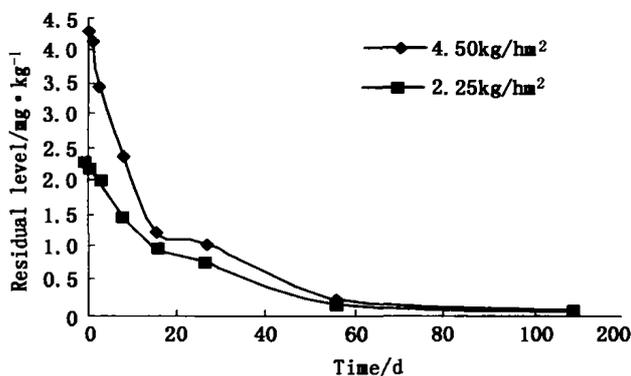


Fig. 3 Degradation curves of atrazine in soil

Table 3 The residual concentration of atrazine in the field soil of high rate treated (4.5 kg/hm²)

Days after treated	Soil depth/cm					
	0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30
109	0.070	0.024	0.035	0.015	0.010	0.007
49	0.241	0.044	0.057	0.034	0.027	0.016
27	1.079	0.145	0.162	0.076	0.041	0.022
8	2.369	0.269	0.151	0.116	0.012	ND
0	4.276	ND	ND	ND	ND	ND

Table 4 The residual concentration of atrazine in the field soil of low rate treated (2.25 kg/hm²) (mg · kg⁻¹)

Days after treated	Soil depth/cm					
	0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30
109	0.051	0.019	0.028	0.010	0.009	0.006
49	0.147	0.032	0.044	0.023	0.021	0.010
27	0.796	0.022	0.035	0.023	0.014	ND
8	1.452	0.179	0.069	0.017	ND	ND
0	2.247	ND	ND	ND	ND	ND

区却未检测到。49 d 后,在该深度的土样中两个处理均有莠去津检出。实验结果表明,在上述实验条件下,莠去津的淋溶深度大于 30 cm。在 109 d 时,高、低浓度处理的小区 30 cm 深度土壤中莠去津的浓度分别为 7×10^{-3} 和 6×10^{-3} mg/kg。

但是在整个生长季节中大多数莠去津被持留在表层 0~5 cm 的土壤中,主要是由于表层土壤中较高含量的有机质的吸附作用所致。随着土壤深度的增加,土壤有机质含量迅速下降,致使土壤对莠去津的吸附减弱,淋溶性增强。试验小区不同深度土壤的 pH 值和有机质含量见表 5。可以看出随着土壤深度的增加,有机质含量降低,pH 值显著增高。有机质含量降低一方面减少了对莠去津的吸附能力,另一方面降低了土壤对莠去津的化学降解的催化能力。此外随着深度的增加、有机质的减少,土壤微生物的种类、数量、活性都显著变弱,从而使微生物的降解作用降低。农药在土壤中的淋溶和吸附在很大程度上取决于土壤的上述理化特性。模拟淋溶试验表明,土壤有机质含量与土壤对莠去津的吸附呈正相关,在土壤质地和酸碱度相近的条件下,土壤对莠去津的持留能力决定于土壤有机质含量。

Table 5 Organic matters content and pH of different depth soil

Soil depth /cm	Organic matter (%)	pH of soil	Soil depth /cm	Organic matter (%)	pH of soil
0~5	2.69	6.50	15~20	2.65	6.70
5~10	2.50	6.53	20~25	2.07	6.89
10~15	2.63	6.66	25~30	1.42	7.16

3 结论

在作物收获时莠去津在 20~30 cm 土层中的浓度为 0.006~0.01 mg/kg,在土壤不同深度的土样中,高剂量处理小区的莠去津检出浓度明显大于低剂量处理小区的土样,表明高剂量施用对地下水会产生更大的潜在威胁。因为影响莠去津淋溶行为的主要环境因素是土壤有机质含量,所以对于莠去津在有机质含量较低的砂质土壤中淋溶动态的研究具有更为重要的意义。

对莠去津的施用剂量应该根据土壤条件、水文地质状况、气候等因素加以限制。建议春季播种后施用,避免在秋翻时施用;在靠近水源的地区施药时应设立缓冲带,防止对地表水源的污染。建议在莠去津使用水平高和使用历史长的地区开展地下水的监测工作,明确地下水中莠去津的残留水平。并应尽早制定我国地下水中莠去津的残留标准,以更好地控制莠去津的污染。

参考文献:

- [1] Francis A G. The triazine herbicides [J]. *Residue Review*, 1970, 32: 40-42.
- [2] 华小梅. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析 [J]. *环境科学进展*, 1996, 4(2): 33-35.
- [3] Steinberg C E, Lorenz W R, Spieser O H. Effect of atrazine on swimming behavior of zebrafish, *Brachdanio rerio* [J]. *Water Res*, 1995, 29: 981-985.
- [4] Hemilton P B, Jacson G S, Kaushik N K, *et al.* The impact of atrazine on lack periphyton communities, including carbon uptake dynamics using track autoradiography [J]. *Environ Pollut*, 1987, 46: 83-103.
- [5] Richards P R, Baker D B. Concentration of acetochlor, alchlor, and atrazine in rivers in Ohio [A]. Book of Abstracts, Part 1, AGRO 88. 218th American Chemical Society National Meeting [C]. LA: New Orleans, 1999.
- [6] 吉林省测绘局. 吉林省国土资源图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 50.

The Residual Dynamics and Leaching Dynamics of Atrazine in Soil

XIE Wen-ming^{1*}, LIU Xing-quan², FAN Zhi-xian¹, CHEN Ming³

- (1. *College of Source and Envirohmental sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;*
2. *Faculty of Life Science, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, China;*
3. *National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China*)

Abstract: The residual dynamics and leaching dynamics of atrazine in corn field were studied by HPLC. Results showed that the half-life in soil for atrazine 40% FL applied alone at the rates of 2.25 kg/hm² (*a. i.*), 4.50 kg/hm² (*a. i.*) were 19.1 days and 18.1 days, respectively. Field experiments revealed that disappearance rate of atrazine in soil followed the first-order rate law. Over the 120-day growing season of the corn, the degradation and leaching of the residual atrazine in the surface of soil were found. And most of the atrazine applied was kept in the top of the soil. The leaching experiment results showed that the leaching depth was more than 30 cm in feild. The rate of atrazine applicated could influence the leaching behavior of atrazine in soil profile. Initial detection of atrazine was occurred in the depth of 25~30 cm at 27 days after high rate application but no atrazine was found in the lower rate treated soil. As the atrazine application rate was decreased, atrazine eluted through the soil profile over a longer period of time. It suggested that atrazine has low potential to reach the groundwater. The main factors affected the leaching are application rates and the characters of soil.

Key words: atrazine; soil; HPLC; residue dynamic; leaching dynamic