

批实验中土壤对阿特拉津吸附的差异性研究

张丹蓉¹, 管仪庆²

(1. 河海大学水资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学水资源环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要 通过大量的批实验来确定阿特拉津在不同土壤样本中的吸附参数, 并对各土壤特性与吸附参数的相关性进行统计分析. 结果表明, 吸附参数仅与土壤有机碳含量极显著正相关, 超过 80% 的阿特拉津吸附参数的空间差异可由土壤有机碳含量的空间差异来解释. 吸附参数服从正态分布. 方差分析表明, 阿特拉津在土壤中的吸附表现出很强的空间差异, 在不同地点的阿特拉津吸附参数无显著区别, 而在不同的深度差别显著.

关键词 批实验 阿特拉津 吸附 有机碳 土壤

中图分类号 X833 **文献标识码** A **文章编号** 1000-1980(2004)05-0492-04

人类活动, 如农药大量而广泛地施用, 使越来越多的地区土壤和地下水被污染, 严重影响了人类的生存环境. 因此, 近年来农药在土壤和地下水中迁移转化规律的研究得到了高度重视^[1~3]. 吸附是影响农药在土壤中迁移的最重要机制之一^[4~6], 目前吸附参数主要通过实验手段获得. 批实验与土柱实验或野外实验相比, 操作简单、快捷, 成本低, 可用于大量土壤样本的测定, 因此成为一种常用的测量土壤对农药吸附的方法^[7,8].

阿特拉津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪, atrazine)是一种国内外曾广泛使用的选择性除草剂, 在土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性, 且阿特拉津结构稳定, 难以降解, 因而对地下水造成污染的可能性很大. 在许多国家和地区的地下水中都已发现阿特拉津的存在^[9]. 目前许多国家已禁止使用阿特拉津. 土壤对阿特拉津的吸附很大程度上取决于土壤的特性, 比如土壤中有有机质/碳含量、黏土含量、土壤的酸碱度、阳离子交换容量(CEC)等^[10~12]. 此外由于自然界的土壤并非一个均质体, 通常表现出很强的空间差异, 相应地, 土壤对阿特拉津的吸附也应该具有一定的空间差异. 目前对土壤性质空间差异的研究已有不少^[13,14], 但研究土壤对除草剂吸附的空间差异尚不多见^[15,16]. 本研究用大量的批实验确定阿特拉津在不同土壤样本中的吸附参数, 通过分析这些吸附参数的空间分布, 以及各土壤特性与吸附系数的相关性, 试图:(a) 估计吸附参数的空间分布;(b) 找出对吸附阿特拉津影响最大的土壤的特性.

1 实验材料与方法

1.1 土壤特性

土壤样本采集于瑞士 Rhone 河平原. 由于该平原主要由砂质壤土和粉砂壤土构成, 且地下水位较浅, 耕作密集, 因此这里发生地下水污染的可能性较大^[17]. 在该平原从西向东一条长 20 m 的断面上, 选取 ABCD 4 个地点, 相隔依次为 6.5 m, 8.5 m 和 6.5 m. 在各个点的 15 cm, 30 cm, 55 cm, 70 cm 和 85 cm 深处分别采集若干土样.

土壤的基本理化特性采用常规分析方法测定, 结果见表 1.

1.2 阿特拉津特性

阿特拉津在瑞士曾经常用于防除玉米田 1 年生禾本科杂草及阔叶杂草. 在 Rhone 平原地区的地下水中, 经常发现阿特拉津的存在. 实验所用阿特拉津样品是白色粉末, 纯度为 98.4% (Dr Ehrenstorfer, 德国). 综合不同的研究成果^[18,19], 阿特拉津的主要特性见表 2.

表 1 土壤基本理化特性

Table 1 Basic physical and chemical characteristics of soil samples

地点	深度/cm	黏粒含量/%	粉粒含量/%	沙粒含量/%	pH 值	有机碳含量/%	CEC_e /($cmol \cdot kg^{-1}$)
A	15	6.1 ~ 6.2	42.2 ~ 42.6	51.2 ~ 51.7	8.07	0.84	5.64
	30	4.4 ~ 5.7	37.0 ~ 39.5	54.8 ~ 58.7	8.00	0.76	5.57
	55	5.3 ~ 8.3	27.0 ~ 43.8	47.9 ~ 56.9	8.04	0.73	6.87
	70	2.8 ~ 15.5	20.3 ~ 71.9	14.2 ~ 76.9	8.15	0.67	10.28
	85	13.7 ~ 14.0	70.6 ~ 72.1	13.9 ~ 15.8	7.85	1.42	11.62
B	15	4.1 ~ 4.4	34.8 ~ 35.4	60.5 ~ 60.8	7.96	0.76	5.09
	30	4.3 ~ 5.1	32.9 ~ 35.7	59.2 ~ 62.7	7.93	0.77	4.98
	55	3.7 ~ 4.8	16.5 ~ 21.2	74.4 ~ 79.8	8.36	0.53	4.78
	70	2.9 ~ 10.9	8.2 ~ 51.1	38.0 ~ 88.9	8.13	0.75	9.14
	85	13.7 ~ 14.2	60.9 ~ 63.8	21.9 ~ 25.4	8.01	1.30	10.34
C	15	4.3 ~ 5.6	29.7 ~ 33.7	60.8 ~ 66.0	8.12	0.95	5.12
	30	1.0 ~ 5.3	6.2 ~ 38.2	56.5 ~ 92.9	8.01	0.89	5.16
	55	5.4 ~ 7.2	22.0 ~ 29.5	63.3 ~ 72.6	8.21	0.60	4.82
	70	8.5 ~ 11.0	35.4 ~ 39.8	49.3 ~ 56.2	7.94	1.02	7.33
	85	6.6 ~ 8.0	28.5 ~ 40.1	51.9 ~ 64.9	7.89	0.88	7.31
D	15	3.3 ~ 4.5	29.3 ~ 32.3	63.2 ~ 67.4	7.99	0.87	4.68
	30	4.1 ~ 5.1	23.5 ~ 31.1	64.6 ~ 72.4	7.89	0.79	4.59
	55	5.0 ~ 5.6	19.7 ~ 24.8	69.7 ~ 75.1	8.10	0.60	5.03
	70	9.1 ~ 10.3	34.5 ~ 40.1	49.6 ~ 56.4	7.76	0.94	7.29
	85	10.1 ~ 10.3	40.6 ~ 41.1	48.8 ~ 49.2	7.81	1.14	7.60

1.3 实验方法

土壤样本于室温下自然风干. 过 2 mm 筛筛选去石块、草根等杂质. 称量 3 g 干土与 6 mL 不同浓度的阿特拉津溶液于 9 mL 聚丙烯离心管中混合. 阿特拉津溶液的浓度分别为 1 mg/L, 5 mg/L, 12 mg/L, 20 mg/L. 经过 48 h 振荡, 混合溶液以 5 372 r/min 的速度离心 15 min. 上清液用高压液相色谱 (HPLC) 进行测定. VYDAC C₁₈ 色谱柱 (长为 250 mm, 内径为 4.6 mm), 流动相心分离乙腈与水之比为 40: 60, 流速 1 mL/min, 检测波长 221 nm. 各吸附实验分别重复 3 次, 以降低实验误差.

2 结果和讨论

预备实验表明, 阿特拉津和土壤溶液经 48 h 振荡, 吸附已基本达到平衡, 但还没有明显的降解产生. 溶液中阿特拉津的减少被认为是由于土壤对阿特拉津的吸附. 由式 (1) 计算吸附浓度.

$$S = (C_0 - C_{eq}) V / M_s \tag{1}$$

式中: S ——吸附于土壤上的化学物质的质量分数; C_0 ——溶液的初始质量浓度; C_{eq} ——吸附达到平衡时溶液的质量浓度; V ——溶液的体积; M_s ——土壤质量.

采用线性吸附等温线式拟合

$$S = K_d C_{eq} \tag{2}$$

式中 K_d 为分配系数.

绝大多数样本的等温吸附线拟合的确定性系数 r^2 都达到 0.90 以上, 超过一半的在 0.95 以上, 说明在质量浓度小于或等于 20 mg/L 的情况下, 线性吸附模型能有效地拟合阿特拉津等温吸附线.

对得到的阿特拉津分配系数 (表 1) 进行分布检验. 在水平 $\alpha = 0.05$ 下, χ^2 为 4.0, 远小于 $\chi^2_\alpha (8) = 15.5$, 故接受假设, 即认为阿特拉津分配系数服从正态分布, 均值和标准方差的估计值分别为 $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

对表 3 中阿特拉津分配系数在各处的均值做双因素试验的方差分析. 在水平 $\alpha = 0.05$ 下检验. 深度因素 F 比为 4.34, 大于 $F_\alpha (4, 12) = 3.26$, 故拒绝假设, 即认为不同深度阿特拉津分配系数均值有显著差异. 地点

因素 F 比为 0.18,远小于 $F_{\alpha}(3,12) = 3.49$,故接受假设,即不同地点阿特拉津分配系数均值没有显著差异.对以上阿特拉津分配系数均值做深度单因素试验的方差分析发现:55 cm 深度的阿特拉津分配系数显著小于其他深度的阿特拉津分配系数($p < 0.001$),而 85 cm 深度的阿特拉津分配系数显著大于其他深度的阿特拉津分配系数($p < 0.02$),这与黏粒和有机碳含量随深度的变化一致.

从表 3 还可以看出,用同一地点、同一深度仅相距几厘米的土样,得到的阿特拉津分配系数相差很大.很多模型假定一个或用数个批实验的测量平均值作为一个区域的代表值,这种未经检验的假定很可能会造成很大的误差.

土壤对除草剂的吸附通常被认为取决于土壤中有有机碳含量($\rho(\text{OC})$)、黏土含量($\rho(\text{clay})$)、土壤的酸碱度($\varphi(\text{pH})$)、 CEC 等.这 4 个土壤特性和阿特拉津分配系数间的偏相关系数见表 4.相关分析结果表明,仅有土壤有机碳含量值与 K_d 值是极显著相关,偏相关系数 r 高达 0.916,其余 3 个土壤特性值与 K_d 值是显著相关,pH 值在水平 $\alpha = 0.05$ 下与 K_d 值是显著负相关, CEC 取决于土壤中存在的黏土及有机质的类型和数量.同样检验水平下, CEC 与黏粒和有机碳含量如期望的为极显著正相关,其中黏土含量与 CEC 的相关性更强($r = 0.927$).以这 4 个土壤特性为影响因子做回归分析,得到回归方程

$$K_d = -0.776 + 0.080\varphi(\text{pH}) + 0.565\rho(\text{OC}) + 0.016\text{CEC} - 0.018\rho(\text{clay})$$

(3)

对于检验水平 $\alpha = 0.05$,多元线性回归方程统计量 $F = 26.1$,大于 $F_{0.01}(4,15) = 4.89$,方程有极显著意义.对 pH 值及黏土含量与 K_d 值的关系,式(3)和表 4 传递出不同的信息.因此对土壤的酸碱度、有机碳含量、 CEC 、黏土含量因子做显著性检验,得到其 F 值分别为 0.75,52.5,1.70,3.74,查 F 分布表得 $F_{0.01}(1,15) = 8.68$, $F_{0.05}(1,15) = 4.54$,即只有因子有机碳是极显著,其余因子均不显著.

以有机碳为影响因子做回归分析,得到回归方程

$$K_d = -0.057 + 0.449\rho(\text{OC})$$

(4)

相应的 r^2 为 0.84,表示 84% 的 K_d 差异能用有机碳的差异来解释.由式(4)根据土壤有机碳含量可以计算阿特拉津在土壤中的分配系数 K_d 值,再用 K_d 值和土壤有机碳含量可以计算出阿特拉津 K_{OC} 的均值为 $38.9\text{ cm}^3/\text{g}$,接近于表 2 给出的范围下限.

3 结 论

a. 土壤对阿特拉津的吸附存在着很强的空间差异性,因此在估计一个大区域的吸附参数时,应采集不同地点、不同深度的土壤样本进行多次实验,并对得到的多个吸附参数值进行统计分析,以取得具有代表性的参数值.在本实验区域,通过采集不同土样进行大量的批实验得到的吸附参数值服从正态分布.

b. 方差分析表明,在该研究区域不同地点的阿特拉津吸附无显著差别,而在不同深度差别显著.

c. 在被分析的 4 个土壤特性中,影响阿特拉津在土壤中吸附作用的最重要因素是土壤有机碳含量.吸附参数和土壤有机碳含量极显著正相关,因此有机碳含量的增加将有利于阿特拉津在土壤中的吸附,从而降低地下水被污染的风险.有机碳含量的空间差异解释了超过 80% 的阿特拉津分配系数的空间差异,因此根据土壤有机碳含量可以估计阿特拉津在土壤中的分配系数.

参考文献:

[1] GAMERDINGER A P,WAGENET R J,VAN GENUCHTEN M T. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous

表 3 批实验得到的阿特拉津分配系数 K_d 值的范围

Table 3 Range of the distribution coefficient K_d of atrazine obtained from batch experiments

深度 /cm	$K_d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$			
	A 点	B 点	C 点	D 点
15	0.31 ~ 0.34	0.24 ~ 0.28	0.42 ~ 0.50	0.33 ~ 0.37
30	0.21 ~ 0.34	0.26 ~ 0.37	0.34 ~ 0.51	0.19 ~ 0.34
55	0.22 ~ 0.52	0.14 ~ 0.23	0.11 ~ 0.31	0.11 ~ 0.16
70	0.10 ~ 0.40	0.13 ~ 0.47	0.26 ~ 0.46	0.27 ~ 0.48
85	0.53 ~ 0.58	0.47 ~ 0.54	0.26 ~ 0.34	0.40 ~ 0.47

表 4 不同土壤特性及阿特拉津分配系数间的偏相关系数

Table 4 Correlation coefficients between soil properties and atrazine distribution coefficient

土壤特性	K_d 值	pH 值	有机碳含量	CEC	黏土含量
K_d 值	1	-0.521 *	0.916 **	0.522 *	0.554 *
pH 值		1	-0.625 **	-0.227	-0.321
有机碳含量			1	0.617 **	0.706 **
CEC				1	0.927 **
黏粒					1

注:* 为在水平 $\alpha = 0.05$ 下显著;** 为在水平 $\alpha = 0.01$ 下显著.

- nonequilibrium transport and degradation of pesticides [J]. *Soil Sci Soc Am J*,1990,54 :957—963.
- [2] CRESPI M A,GALLEGO 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] HOLTTA P,SITARI-KAUPPI M,HAKANEN M,et al. Attempt to model laboratory-scale diffusion and retardation data [J]. *J Contam Hydrol*,2001,47 :139—148.
- [5] GUO L,JURY W A,WAGNET 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.
- [6] PAITT J J,BRUSSEAU M L. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter[J]. *Environ Sci Technol*,1998,32 :1604—1608.
- [7] MARAQA M A,ZHAO X,WALLACE R B,et al. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques[J]. *Soil Sci Soc Am J*,1998,62 :142—152.
- [8] 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.
- [9] HOWARD P H. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Vol III :Pesticides [M]. Chelsea : Lewis Publishers,1991. 64—67.
- [10] GRUNDL T,SMALL G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content [J]. *J Contam Hydrol*,1993,14 :117—128.
- [11] CELIS R,BARRIUSO E,HOUOT S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil : dissolved organic matter effects [J]. *J Environ Qual*, 1998,27 :1348—1356.
- [12] SPARK K M,SWIFT R S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002,298 :147—161.
- [13] BREJDA J J,MOORMAN T B,SMITH J L,et al. Distribution and variability of surface soil properties at a regional scale[J]. *Soil Sci Soc Am J*,2000,64 :974—982.
- [14] RUSSO D,RUSSO I,LAUFER A. On the spatial variability of parameters of the unsaturated hydraulic conductivity [J]. *Water Res Research*,1997,33 :1349—1354.
- [15] RAO P S C,EDVARDSSON K S V,OU L T,et al. Spatial variability of pesticide sorption and degradation parameters[A]. In :GARNER W Y,HONEYCUTT R C,NIGG,H N, eds. *Evaluation of Pesticides in Ground Water*[C]. Washington : American Chemical Society, 1986. 101—115.
- [16] JACQUES D,MOUVET C,MOHANTY B,et al. Spatial variability of atrazine sorption parameters and other soil properties in a podzoluvisol [J]. *J Contam Hydrol*,1999,36 :31—52.
- [17] SOUTTER M,PANNATIER Y. Groundwater vulnerability to pesticide contamination on a regional scale [J]. *J Env Qual*,1996,25 : 439—444.
- [18] HORNSBY A G,DON WAUCHOPE R,HERNER A E. Pesticide properties in the environment[M]. New York : Springer,1996.25—50.
- [19] 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.

Difference of atrazine sorption by soils in batch experiments

ZHANG Dan-rong¹, GUAN Yi-qing²

- (1. *Key Laboratory of Water Resources Development of Ministry of Education, Hohai Univ., Nanjing 210098, China* ;
2. *College of Water Resources and Environment, Hohai Univ., Nanjing 210098, China*)

Abstract A series of batch experiments were carried out to determine the sorption parameters of atrazine in different soil samples, and a statistical analysis was performed on the correlation between the characteristics of soils and the sorption parameters of atrazine. The results show that the sorption of atrazine by a soil was only significantly related to its organic carbon content. In other words, the organic carbon content of a soil was the most important factor affecting the atrazine sorption by the soil. More than 80% of the variability of atrazine sorption parameters could be explained by the variability of the organic carbon content in soils, and the sorption parameters were normally distributed. Variance analysis showed that the atrazine sorption by soils was of great spatial differences, and that there was no obvious difference in atrazine sorption at different locations, but the difference was obvious at different depths.

Key words batch experiment ; atrazine ; sorption ; organic carbon ; soil