

莠去津在填充土柱中的运移

张丹蓉¹, A. MERMOUD², 管仪庆³

(1. 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 ;

2. 瑞士联邦高等理工学院水文及土地利用实验室 瑞士 洛桑 1015 ;

3. 河海大学水资源环境学院 江苏 南京 210098)

摘要 :用土柱实验模拟莠去津在土壤中的运移.实验结果表明相当浓度的莠去津被淋溶到土柱的底部,说明莠去津对地下水存在很大威胁.应用 CXTFIT 的平衡与非平衡模型模拟莠去津在土柱中的运移.模拟结果表明 CXTFIT 的非平衡模型能很好地模拟莠去津的穿透曲线.由 CXTFIT 率定得到的莠去津在土柱实验中的吸附和降解参数和从批次实验得到的吸附和降解参数有较好的一致性.

关键词 :CXTFIT ;莠去津 ;土柱实验 ;吸附 ;降解

中图分类号 :S143.92

文献标识码 :A

文章编号 :1000-1980(2005)05-0525-05

施用农药是保护农作物、提高农作物产量的重要措施,但是农药也是非点源污染的重要来源之一,会造成水和土壤环境的污染,给人类生活带来不利影响.因此必须定量研究一些广泛使用的农药在土壤中的迁移转化过程,为合理使用农药提供依据.目前大部分实验研究在室内进行,如土柱实验、室内吸附和降解批次实验等.这些实验虽然不能模拟野外实际环境,但简化了天然环境中复杂的降雨、蒸发、包气带水分运动等过程,使研究者可以集中精力研究影响农药在土壤中归趋的机制,如吸附、降解等.由美国盐土实验室(US Salinity Laboratory)开发的 CXTFIT 程序^[1]已经被广泛应用于土柱实验的模拟中,并取得了很好的效果^[2~4].

除草剂莠去津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪,Atrazine),又名阿特拉津,属均三氮苯类,是防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草的选择性苗前、苗后除草剂,常用于玉米地、果林等.莠去津在土壤中吸附较弱,具有较强的移动性;且结构稳定,难以降解,因此莠去津的施用易污染土壤,并将进一步污染地表水和地下水.已有大量文献报道莠去津在地下水中的存在^[5~7].

本文将莠去津施用于 3 个大型填充土柱中,用 CXTFIT 模拟莠去津的穿透曲线,率定吸附和降解参数,并将其与批次实验得到的吸附和降解参数进行比较:(a)研究莠去津在土柱中的运移,判断其对地下水的危害性;(b)考察 CXTFIT 对该实验的适用性;(c)研究率定吸附和降解参数的土柱实验和批次实验相互替代的可行性.

1 材料和方法

1.1 土样采集和土柱实验

土样和土柱均采集自瑞士 Valais 州 Rhone 平原的一个果园中.先在该果园中挖掘 1 条深约 1 m,长约 20 m 的东西向沟渠.沿着沟壁由西向东每隔约 6 m,选择 A、B、C、D 点,从每个点的 20~75 cm 深处采集约 56 kg 新鲜土壤,并在各点 0~90 cm 深处随机采集土样以供土壤理化性质分析和批实验研究.

运回实验室的新鲜土壤于室温下自然风干,过 2 mm 筛筛去石块、草根等杂质,装填在 4 个直径 25 cm、长 60 cm 的不锈钢圆筒中.根据采集地点,4 个土柱依次称为土柱 A、土柱 B、土柱 C 和土柱 D.装填尽量使土柱的密度和孔隙度与野外土壤相似.但由于实际操作困难,土柱密度略小于自然条件下的土壤密度,相应地孔隙度偏大.由于在实验过程中土柱 B 发生泄漏,因此只考虑余下的 3 个土柱.土柱 A、C 和 D 的长度分别为 54.3 cm、53.3 cm 和 52.8 cm;密度分别为 1.44 g/cm³、1.52 g/cm³ 和 1.49 g/cm³;计算得到的孔隙度分别为

45.6%、42.8%和43.7%。由此计算孔隙容积 V_0 。

每个土柱上端设进水口,进水水头稳定保持在高于土柱土壤表面2 cm处。土柱底部以透水金属盘承托,金属盘中心为出水口。实验开始前用大约10倍孔隙容积的去离子水饱和土柱,随后投放质量浓度为15 mg/L的莠去津溶液,溶液中还包括质量浓度为70 mg/L的溴化钾。溴化钾用作示踪剂,标记土柱中水分的运动。供应完一定量的溶液后,转为供给去离子水直至实验结束。采集土柱出水口流出的水样,定期测量水样容积和化学物质浓度,获得穿透曲线。对各土柱,实验均持续90 d左右。

1.2 模型简介

CXTFIT2.0 主要包括平衡对流-弥散方程(CDE)模型和非平衡CDE的两区和两点模型。

非保守性化学物质在满足稳态流场、线性吸附、一阶降解、不易挥发等假定时,其平衡对流-弥散方程(CDE)模型的控制方程为

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \mu C \tag{1}$$

式中: C ——液相中溶质浓度; D ——溶质在水中扩散-弥散系数; R ——阻滞因子; v ——孔隙水平均流速; t ——时间; z ——距离; μ ——一阶降解速率系数。

非平衡CDE两区模型是将水体分为不可动水体和可动水体。在可动水体中,溶质的迁移可用对流-弥散方程来描述。在不可动水体中,溶质的迁移仅仅由分子扩散及与可动水体中溶质的交换决定,后者用一阶动力学式描述。非平衡CDE两点模型是将吸附点分为Ⅰ类和Ⅱ类吸附点。在Ⅰ类吸附点,吸附可在瞬间达到平衡,而在Ⅱ类吸附点,吸附适用一阶动力学式。两区模型和两点模型都可用以下控制方程表示:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 \tag{2}$$

$$(1 - \beta)R \frac{dC_2}{dt} = \omega(C_1 - C_2) - \mu_2 C_2 \tag{3}$$

式中: C_1 ——可动水体或Ⅰ类吸附点化学物质的浓度; C_2 ——不可动水体或Ⅱ类吸附点化学物质的浓度; β ——不可动水体或Ⅰ类吸附点分数 f 的函数,随着 f 的增加而增加; ω ——主要由两区或两点间交换系数 α 决定,与 α 成正比; μ_1 ——可动水体或Ⅰ类吸附点化学物质的一阶降解速率系数; μ_2 ——不可动水体或Ⅱ类吸附点化学物质的一阶降解速率系数; P ——Peclet数,在两区模型中 $P = \frac{v_m L}{D_m}$,在两点模型中 $P = \frac{vL}{D}$,其中 v_m 和 D_m 分别为可动水体的孔隙水平均流速和溶质在可动水体中的扩散-弥散系数。

CXTFIT既可以直接提供以上一维溶质运移对流-弥散方程在某些特定边界条件下的解析解,以预测化学物质的迁移,也可以通过土柱实验穿透曲线的拟合来率定参数。参数率定采用非线性最小二乘优化法。

1.3 分析方法

采集的水样保存在冰箱中以备分析。水样经0.45 μm 滤膜过滤,用高压液相色谱(HPLC)进行测定。色谱条件为:色谱柱(VYDAC C_{18})长250 mm,内径4.6 mm,流动相 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 40:60$,流量为1 mL/min,检测波长221 nm。溴离子的浓度用离子色谱仪测定(DX-500)。

2 结果和讨论

2.1 对溴离子穿透曲线的拟合

土柱实验得到的溴离子穿透曲线见图1。穿透曲线用相对浓度 C/C_0 和相对时间 V/V_0 表示。首先溴离子穿透曲线用平衡CDE模型来拟合,结果见图1。

考虑到土柱中不可动水体部分,试用非平衡CDE两区模型来拟合溴离子穿透曲线,结果见表1和图1。表中确定性系数 r^2 反映对穿透曲线的拟合程度。显然非平衡CDE两区模型比平衡CDE模型拟合结果更好,这是因为非平衡CDE两区模型中有更多的可调参数,但是可调参数数目的增加往往会增加参数率定的不确定性。为了减少可调参数的个数,不可动水体和可动水体之间的交换被设为 $\omega = 0$,即两区相互间水分和溶质的交换可忽略。得到 β 值在0.87~0.98之间,表示不可动水体体积分数在2%~13%之间。

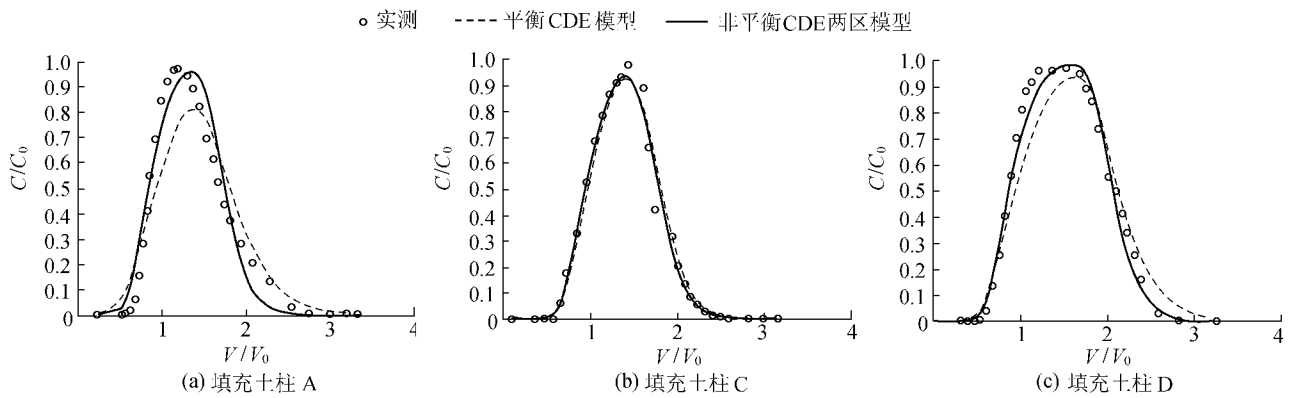


图 1 实测、平衡 CDE 模型及非平衡 CDE 两区模型拟合的溴离子穿透曲线

Fig.1 Measured BTCs of bromide and fitted BTCs with the equilibrium CDE model and non-equilibrium two-region model

表 1 非平衡 CDE 两区模型拟合溴离子穿透曲线所用的参数值及被率定的参数值

Table 1 Parameters used to fit BTCs of bromide with two-region transport model and fitted parameters

土柱	$v/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	R	β	ω	μ_1	μ_2	r^2
A	0.139	0.252	1	0.869	0	0	0	0.945
C	0.201	0.305	1	0.976	0	0	0	0.992
D	0.151	0.279	1	0.907	0	0	0	0.982

注 : D 、 β 为被率定的参数值.

2.2 对莠去津穿透曲线的拟合

土柱实验中莠去津穿透曲线见图 2. 与溴离子的穿透曲线相比 ,莠去津穿透曲线向右偏移 ,并且不对称和拖尾现象更为明显. 3 个土柱虽然莠去津流速不同 ,但其到达各土柱底部时的浓度峰值均约为初始浓度的 60% ,说明其污染浅层地下水的可能性很大. 莠去津穿透曲线用两区模型及拟合溴离子穿透曲线得到的水分运动参数如 D 、 β 、 ω (表 1) 来拟合. 待率定的参数有阻滞因子 R 和降解参数 μ_1 . 所用参数及被率定参数见表 2 ,拟合结果见图 2.

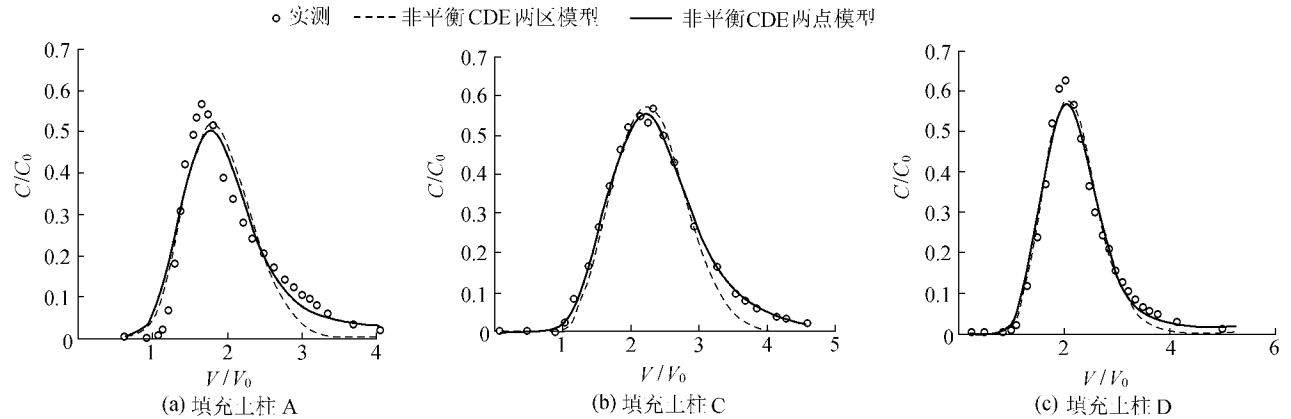


图 2 实测和非平衡 CDE 两区模型及两点模型拟合的莠去津穿透曲线

Fig.2 Measured BTCs of atrazine and fitted BTCs with the two-region non-equilibrium model and two-site nonequilibrium model

表 2 非平衡 CDE 两区模型拟合莠去津穿透曲线所用的参数值及被率定的参数值

Table 2 Parameters used to fit BTCs of atrazine with two-region transport model and fitted parameters

土柱	$v/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	R	β	ω	μ_1	μ_2	r^2
A	0.139	0.252	1.79	0.869	0	0.271	0	0.901
C	0.201	0.305	1.81	0.976	0	0.397	0	0.977
D	0.151	0.279	1.89	0.907	0	0.226	0	0.981

注 : R 、 μ_1 为被率定的参数值.

考虑到莠去津吸附的不平衡性,试用非平衡 CDE 两点模型及表 1 中的水分运动参数来拟合莠去津穿透曲线.结果见表 3 和图 2.由图 2 可知,非平衡 CDE 两区模型和非平衡 CDE 两点模型对莠去津的出现和峰值及峰现时间的模拟都很接近,区别仅在于非平衡 CDE 两点模型更好地模拟了穿透曲线的“拖尾”现象,这是因为非平衡两点模型模拟了莠去津的化学非平衡吸附并用了更多的被率定参数(ω 不再设为 0).

表 3 非平衡 CDE 两点模型拟合莠去津穿透曲线所用的参数值及被率定的参数值

Table 3 Parameters used to fit BTCs of atrazine with two-site transport model and fitted parameters

土柱	$v/(\text{cm}\cdot\text{h}^{-1})$	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1})$	R	β	ω	μ_1	μ_2	r^2
A	0.139	0.252	1.93	0.784	0.298	0.095	0	0.924
C	0.201	0.305	2.09	0.781	0.767	0.083	0.248	0.998
D	0.151	0.279	2.16	0.786	0.156	0.110	0	0.985

注: $R, \beta, \omega, \mu_1, \mu_2$ 为被率定的参数值.

2.3 不同实验方法得到的莠去津的吸附和降解参数的比较

根据土柱实验拟合得到的阻滞因子 R 和降解参数 μ_1 ,可以推导出莠去津分配系数 K_d 和一级动力学降解速率常数 k_1 . 转换关系为

$$K_d = \frac{R-1}{\rho_d} \theta$$

(4)

$$k_1 = \frac{v}{LR\beta} \mu_1$$

(5)

式中: θ ——土壤含水量; ρ_d ——土壤密度; v ——孔隙平均流速; L ——土柱长.

表 4 列出土柱实验得到的莠去津的吸附、降解参数与批次实验的对应参数值^[8].

由批次实验和土柱实验结果可知,土壤对莠去津的吸附很弱(K_d 值在 $0.30 \sim 0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间),土壤中莠去津的降解也很缓慢(根据 k_1 值计算得到的降解半衰期为 $151 \sim 301 \text{ d}$),说明莠去津在土壤中的移动性好,存在持久,因此将对地下水产生很大的威胁.

根据表 4,土柱实验得到的莠去津分配系数 K_d 和批次实验得到的值非常接近,而土柱实验得到的莠去津一级动力学降解速率常数 k_1 值比批次实验得到的值略大,但仍为同一数量级,说明土柱实验和批次实验得到的吸附和降解参数一致性较好,在一定条件下可以相互替代.土柱实验得到的降解参数略大可能是由于土柱实验提供的溶液是流动的,其中含氧量较高,从而有利于保持土壤中微生物的活性引起的.

表 4 批次实验和土柱实验得到的莠去津的吸附参数 K_d 值和降解参数 k_1 值

Table 4 Distribution coefficients K_d and first-order degradation rate constants k_1 of atrazine derived from batch and column experiments

土柱	批实验		土柱实验	
	$K_d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/d^{-1}	$K_d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/d^{-1}
A	0.33	0.0028	0.30	0.0039
C	0.34	0.0023	0.31	0.0046
D	0.30	0.0029	0.34	0.0045

同一数量级,说明土柱实验和批次实验得到的吸附和降解参数一致性较好,在一定条件下可以相互替代.土柱实验得到的降解参数略大可能是由于土柱实验提供的溶液是流动的,其中含氧量较高,从而有利于保持土壤中微生物的活性引起的.

3 结 论

a. 莠去津到达约 55 cm 深土柱底部的浓度最高可达到初始浓度的 60%,说明其弱吸附和弱降解使得其污染浅层地下水的可能性很大.

b. CXTFIT 的两区模型能很好地模拟溴离子的穿透曲线,模拟结果显示,在本文的 3 个土柱中不可动水体含量约为 10%.

c. CXTFIT 的两区和两点模型均能较好地模拟莠去津的穿透曲线,两点模型拟合效果更好,主要表现在穿透曲线的尾部.说明莠去津的非平衡运移一部分是化学非平衡.

d. 土柱实验和批次实验得到的吸附参数基本一致,而土柱实验得到的降解参数略大于批次实验,差别可能由土柱实验较好的供氧条件造成.如果实验条件控制得当,土柱实验和批次实验得到的吸附和降解参数应该保持良好的一致性.

参考文献：

[1] TORIDE N ,LEIJ F J ,VAN GENUCHTEN M T. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments-version 2.[M]. Washington : U S Sal Lab , 1995. 1—57.

[2] KOOKANA R S ,NAIDU R. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils[J]. Geoderma ,1998 ,84 (1—3) : 235—248.

[3] KAMRA S K ,LENNARTZ B ,VAN GENUCHTEN ,M T ,et al. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns[J]. Journal of Contaminant Hydrology 2001 ,48 (3—4) : 189—212.

[4] PANG L ,SCHNEIDER D ,STANTON G. Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd ,Zn and Pb in alluvial gravel columns[J]. Journal of Contaminant Hydrology 2002 ,57 (3—4) : 241—258.

[5] LARSEN L ,AAMAND J. Degradation of herbicides in two sandy aquifers under different redox conditions[J]. Chemosphere ,2001 ,44 (2) : 231—236.

[6] PUCAREVIC M ,SOVLJANSKI R ,LAZIC S ,et al. Atrazine in groundwater of Vojvodina Province[J]. Water Research ,2002 ,36 (20) : 5120—5126.

[7] BOYD R A. Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field ,Cedar Rapids , Iowa[J]. The Science of The Total Environment 2000 ,248 (2—3) : 241—253.

[8] ZHANG D. Measurement scale effects on the determination of sorption and degradation parameters for modeling chemical transport in the soil[D]. Lausanne ,Switzerland : EPFL ,2003.

Atrazine transport in packed soil columns

ZHANG Dan-rong¹ , A. MERMOUD² ,GUAN Yi-qing³

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering , Hohai University ,Nanjing 210098 , China ;

2. Hydram ,Swiss Federal Institute of Technology , Lausanne CH-1015 , Switzerland ;

3. College of Water Resources and Environment ,Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract :The transport of atrazine in soil was investigated with soil column experiments. The experiments show that atrazine of high relative concentration reaches the bottom of columns and leads to a high risk of groundwater pollution. Both the equilibrium model and non-equilibrium model using the CXTFIT program were adopted to simulate the transport of atrazine in soil , and the result shows that the non-equilibrium model can well simulate the breakthrough curve of atrazine. It was found that the sorption and degradation parameters of atrazine calibrated by the CXTFIT program obtained from soil column experiments were in good agreement with those from the batch equilibrium experiments.

Key words :CXTFIT ; atrazine ; soil column experiment ; sorption ; degradation