

阿特拉津在饱和砂质壤土中 非平衡运移的模拟*

任 理 毛 萌

(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 100094)

摘 要 针对农药阿特拉津在稳定流场饱和砂质壤土中的运移, 根据平衡与非平衡假设条件下对流-弥散方程数学模型的解析解, 基于易混合置换实验获得的阿特拉津和示踪溶质 Br^- 的穿透曲线及批量平衡法求得的阻滞因子, 应用 CXTFIT 2.0 软件, 通过拟合土柱实验中溶质的出流浓度变化, 估算了模型的有关参数, 在此基础上模拟分析了实验土柱不同埋深处阿特拉津的出流浓度和累积淋溶量动态, 结果表明, 化学非平衡的两点模型对本文实验条件下阿特拉津运移的仿真具有较高的精度。

关键词 土壤, 阿特拉津, 非平衡运移, 穿透曲线, 对流-弥散方程, 两点模型, 模拟
中图分类号 S152

除草剂阿特拉津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1, 3, 5-三嗪, Atrazine) 和其它农药对地下水潜在污染的评价需要了解田间发生的运移机制以及用模拟模型精确表达这种机制的能力, 物理的和化学的非平衡条件能够加速污染物的运移并对土壤中化学物质的归宿有重要的影响^[1]。van Genuchten 和 Wagenet 基于经典的对流-弥散方程(Convection-dispersion equation, CDE), 发展了考虑农药运移和降解非平衡的两点与两区模型(Two-site/Two-region model), 并给出了其理论推导与解析解^[2]。鉴于 Atrazine 是一种广泛用于阔叶和杂草选择性控制的除草剂, 并已在全美国的地下水中被检出^[1], 所以, 近 10 年来美国学者运用 van Genuchten 和 Wagenet 提出的数学模型深入开展了 Atrazine 在土壤中非平衡运移的模拟分析^[1~6], 获得了该农药在美国若干种土壤质地中运移机理的一些定量认识。由于 Atrazine 在我国华北和东北地区的玉米田已有多年的广泛施用^[7, 8], 因而国内学者也已关注该农药在土壤环境中的归宿, 但多从环境化学角度, 侧重对其在土壤中的转化特性进行实验研究^[7~13], 而采用数学模型特别是基于物理和化学非平衡理论的解析模型的研究尚未见报道。

本文通过开展 Atrazine 在稳定流场饱和砂质壤土中的易混合置换实验及批量平衡吸附实验, 获取了反映 Atrazine 和示踪溶质 Br^- 运移特性的穿透曲线及刻画土壤对 Atrazine 吸附性能的分配系数, 然后对实验数据分别应用基于线性平衡吸附假设、两点平衡/动力吸附和两区运移假设的 CDE 拟合了模型参数, 接着运用化学非平衡的两点模型仿真了 Atrazine 在实验土柱不同埋深处的浓度变化和累积淋溶量动态。

1 理论背景

1.1 局部平衡假设(Local Equilibrium Assumption, LEA)

稳定流条件下吸附性溶质(Sorbing solute) 在均质土壤中运移的一维 CDE 由下式给出^[1]:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

其中,

$$R = 1 + (\rho K_d / \theta_v) \quad (2)$$

* 国家重点基础研究发展规划项目(G1999045706)和国家自然科学基金项目(40271058)

收稿日期: 2001-12-24; 收到修改稿日期: 2002-12-02

这里, c 是液相溶质的浓度 (mg L^{-1}), t 是时间 (h), D 是水动力弥散系数 ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$), x 是距溶质加入端的距离 (cm), v 是平均孔隙水速度 (cm h^{-1}), R 是阻滞因子 (Retardation factor, 无量纲), ρ 是土壤干容重 (g cm^{-3}), θ_v 是体积含水量 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), K_d 是在溶液和吸附相之间溶质的线性分配系数 (Distribution coefficient, L kg^{-1})^[3]。IEA 模型假定由于吸附和/或扩散限制引起的浓度变化速率相对于对流浓度变化速率要快^[14]。

1.2 非平衡假设 (Nonequilibrium Assumption, NEA)

两点和两区非平衡模型是用来描述溶质运移过程中与吸附有关的非平衡 (Sorption-related nonequilibrium) 和与运移有关的非平衡 (Transport-related nonequilibrium) 现象的, 即通常的化学非平衡和物理非平衡模型^[1, 2, 4, 15]。

两点模型假定土壤中的吸附点可分为两种类型^[2, 15]: 类型 1 假定吸附是瞬时的, 用平衡吸附等温线来描述; 类型 2 则假定吸附是速率受限 (依赖于时间) 的, 并遵从一阶动力学方程。两点模型的控制方程为^[1-3, 16]:

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta_v}\right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta_v} \frac{\partial s_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial s_2}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d c - s_2] \quad (4)$$

这里, s_2 指类型 2 吸附点上的吸附浓度 (mg kg^{-1}), f 是在平衡时发生瞬时吸附的交换点所占的分数, α 是一阶动力学速率系数 (h^{-1})。

两区模型则假定液相被分为一个可动的“动态 (Dynamic)”区域和一个不可动的“停滞 (Stagnant)”区域。对流-弥散运移被限定在可动区域; 可动与不可动区域间溶质的交换 (吸附速率) 受溶质扩散到不可动区域交换点的限制, 并用一阶动力学方程来描述^[1, 4, 15]。这里, 我们认为所有吸附点的吸附总是处于平衡的 (即吸附是瞬时的), 且吸附性溶质和非吸附性溶质都受物理非平衡的影响^[4]。两区模型的控制方程为^[1-3, 16]:

$$(\theta_m + f\rho K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f)\rho K_d] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} - q \frac{\partial c_m}{\partial x} \quad (5)$$

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho K_d] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad (6)$$

这里, 下标 m 和 im 分别指可动和不可动的区域, $\theta_m + \theta_{im} = \theta_v$, $q = \theta_v v = \theta_m v_m$ 是容积水通量密度 (Volumetric water flux density) (cm h^{-1}), f 是与可动区域平衡的吸附点的分数, α 是描述在可动和不可动区域间溶质交换速率的一阶质量传递系数 (h^{-1})。

使用一些无量纲的参数, 可将两点模型和两区模型简化为相同的无量纲形式^[2, 15, 16]:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega (C_1 - C_2) \quad (7)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (8)$$

其中,

$$T = vt/L, Z = x/L, P = vL/D$$

这里, C_1 和 C_2 的具体含义详见文献^[2, 16], P 是 Peclet 数, L 是运移长度 (cm)。

对于两点模型^[1-4, 14-16],

$$\beta = \frac{\theta_v + f\rho K_d}{\theta_v + \rho K_d} = \left[1 + \frac{f\rho K_d}{\theta_v}\right] \left| R \right. \quad (9)$$

$$\omega = [\alpha(1-\beta)RL]/v \quad (10)$$

其中, β 表示了吸附点在瞬时和速率受限区域的分布, ω 是 Damkohler 数^[4], 表示了水动力滞留时间与吸附特征时间的比率^[4, 14]。

对于两区模型^[1-3, 14-16],

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho K_d}{\theta_v + \rho K_d} \quad (11)$$

$$\omega = \alpha L/q \quad (12)$$

式中, β 表示土壤水在可动和不可动区的分布, ω 表示了水动力驻留时间与溶质在不可动区域运动的特征时间的比率^[14]。

1.3 运移参数的确定

CXTFIT 2.0^[16]是由美国盐渍土实验室研制的计算机软件,它基于 Levenberg-Marquardt 算法对均质土壤一维稳定流动中溶质易混合置换实验所得到的穿透曲线(Breakthrough curve, BTC)进行非线性最小二乘拟合。本文分别用 LEA 和 NEA 模型按以下步骤来拟合 Br^- 和 Atrazine 的 BTC: 首先,对于示踪溶质 Br^- ,假定其与土壤基质不发生反应,给定 $R = 1$,用 LEA 模型来估算 D 和 v ;再固定 v ,用 LEA 模型来估算 D 和 R 并用两区模型来估算 D 、 R 、 β 和 ω 。其次,对于吸附性溶质 Atrazine:(1)固定 v ,用 LEA 估算 D 和 R 并用 NEA 模型来估算 D 、 R 、 β 和 ω ;(2)固定 v 和由吸附实验得到的 R ,用 NEA 模型来估算 D 、 β 和 ω ;(3)固定 v 和由 Br^- 的 BTC 拟合得到的 D ,用 NEA 模型来估算 R 、 β 和 ω ;(4) v 、 D 和 R 都固定不变,用 NEA 模型来拟合 Atrazine 的 BTC 得到 β 和 ω 。最后,为验证所估算参数的正确性,运用 NEA 模型预报了平行实验(实验二)中 Atrazine 的出流动态。

2 材料与与方法

本实验中的供试土壤样品采自北京昌平沙河,土样风干后过 1 mm 筛,其土壤特性如表 1 所示。用简易比重计法进行了该土壤的粒径分析,并按国际制将土壤质地定名为砂质壤土。

表 1 供试土壤的理化特性

Table 1 Physical and chemical properties of test soil

机械组成			有机碳含量	阳离子交换量	pH	干容重	饱和含水量
Particle-size fraction (%)			Organic C	Cation-exchange		Bulk density	Saturated
砂粒	粉粒	粘粒	content	capacity	(S: W= 1: 2.5)	(g cm ⁻³)	water content
Sand	Silt	Clay	(%)	(cmol kg ⁻¹)			(cm ³ cm ⁻³)
84.03	7.04	8.93	0.42	4.508	7.9	1.57	0.3567

2.1 易混合置换实验

该实验于 2000 年 5 月进行,实验处理为两个平行(以下分别简记为实验一和实验二),实验条件列于表 2。实验所用的入渗溶液为 KBr 和 Atrazine(38% 莠去津水悬浮剂,辽宁营口三征农药厂)的混合液。实验时先缓慢提升马氏瓶自下而上逐层饱和土壤,然后停止供水并打开蠕动泵(Peristaltic pump P-1, Pharmacia Fine Chemicals, 瑞典)从上向下输入去离子水溶液,在土柱中形成稳定流场,接着输入 Br^- 和 Atrazine 的混合液 1 h,然后再用去离子水溶液淋溶,土柱下端的出流液用部分收集器(Fraction Collector FRAG-100, Serial No 236721, Pharmacia Fine Chemicals, 瑞典)定时采集,直至出流液浓度接近于零时停止入渗实验。整个实验期间环境温度平均约为 25℃。

出流液中的 Br^- 浓度由离子色谱仪(DX-100, DIONEX, 美国;泵为 DXP, 电导检测器)测定,分离柱(AS14-4mm)作为固定相,流动相(Na_2CO_3 : $\text{NaHCO}_3 = 0.191 \text{ g L}^{-1}$: 0.143 g L^{-1})的流速设置为 2.0 ml min^{-1} ,再生液为 0.05 mol L^{-1} 的稀 H_2SO_4 。Atrazine 的浓度由高效液相色谱仪(SY-5000 型,北京分析仪器厂)测得,设置流动相(甲醇:水=60:40)的流速为 1.0 ml min^{-1} ,通过 C_{18} 反相柱(15 cm×4.6 mm, i.d.)分离化合物,在 223 nm 下用 UV-VIS 检测器(UV-1 型,Varian 公司)测定。

表2 两个土柱中 Br⁻ 和 Atrazine 的易混合置换实验条件Table 2 Experimental conditions used in the two soil column studies of Br⁻ and Atrazine displacement

	土柱规格 Specification of soil column (cm)	入流液浓度 Concentration of input solution (mg L ⁻¹)		出流液流量 Effluent discharge (ml h ⁻¹)	平均孔隙水速度 Average pore water velocity (cm h ⁻¹)
		Br ⁻	Atrazine		
实验一	20×4 984 i. d.	1945	220.5	13.40	1.9255
实验二	20×4 920 i. d.	1945	220.5	13.32	1.9642

2.2 吸附实验

该实验于2001年5月开展,亦设为两个平行处理。采用被美国环保局(EPA)指定的获得农药吸附数据的法定方法^[17]——批量平衡法,实验步骤如下:称取5.00 g风干过筛(1 mm)后的土样倒入150 ml的锥形瓶中,再按5:1的液土比加入一系列浓度(浓度范围:0.992 0~29.759 4 mg L⁻¹,共8个浓度)的由0.01 mol L⁻¹ CaCl₂溶液配制的Atrazine溶液,在25±1℃条件下机械振摇24 h后,以10 020 r min⁻¹在离心机上分离20 min,然后过滤上层清液,用高效液相色谱仪测定其中的Atrazine浓度。由下式计算单位重量干土所吸附的Atrazine的质量:

$$S = (C_0 - C) \times 25/5 \quad (13)$$

式中, S 为平衡时Atrazine在土壤上的吸附浓度(mg kg⁻¹); C_0 为加入的Atrazine溶液的初始浓度(mg L⁻¹); C 为吸附平衡时液相中Atrazine的浓度(mg L⁻¹)。

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线

由于易混合置换实验中所使用的Atrazine是水悬浮剂,所以其输入浓度可达220.5 mg L⁻¹。从与该实验一致性的角度,吸附实验也应使用同一剂型的农药,但因为在其系列浓度药液的配制过程中,仅用水为溶剂易造成误差;且制剂中有效成分的含量与厂家所标明的含量往往存在差异,须在实验期间进行标定。故本文采用已标定的Atrazine纯品进行吸附实验,并以其线性吸附等温线的斜率近似作为水悬浮剂型Atrazine的 K_d 值。用Freundlich方程的线性形式 $S = K_d C$ 拟合实验数据的结果见图1,由 $K_d = 0.187 5$ (L kg⁻¹)及实测的土壤干容重和体积含水量,可计算出阻滞因子 $R = 1.825 3$ 。

3.2 可动水体的估算

本文运用两种方法来估算实验一土柱中的可动水体。方法一^[14]:根据两区模型中 β 的定义(式(11)),对于本实验条件下所用的非吸附性溶质Br⁻,若忽略土壤中阴离子的排斥作用,则其 $R = 1$, $K_d = 0$,故 β 简化为 θ_m/θ_v ,于是固定 $R = 1$,用两区模型拟合Br⁻的BTC,得到的 β 即为土柱中可动水体的百分含量(97.95%)。方法二^[14]:固定 $R = 1$,用LEA模型拟合Br⁻的BTC可得到平均孔隙水速度 v ,再运用公式 $\theta_v = q/v$,便可计算出 θ_m ,而可动水体的百分含量可由该值与实测的饱和土壤体积分含水量的比值得到(95.22%)。由以上两种方法估算的可动水体百分含量均大于95%,故在以下的讨论中,我们忽略了砂质壤土中不可动水体对Atrazine运移的影响。

3.3 Atrazine非平衡运移参数的估计

实验一的Atrazine和Br⁻的BTC如图2所示。可见,Br⁻的BTC基本上是对称的(没有拖尾),这表明其在运移过程中没有受到物理非平衡机制的影响,由计算得到的可动水体的百分含量也证明了这一点;而Atrazine的BTC则呈现出非对称性并有拖尾现象发生,与Br⁻的BTC相比,其向右偏移表明有较明显的延迟现象产生,而拖尾是受化学非平衡吸附的影响^[4,15]。用LEA模型拟合的Br⁻的BTC与实测的BTC吻合很好(图3, r^2 均为0.990 7),当固定 $R = 1$ 时,得到 $v = 2.022$ cm h⁻¹,这与实测值(1.925 5 cm h⁻¹)相近;若将 v 固定在这个实测值时,用LEA模型拟合Br⁻的BTC,可得到 $D = 0.236 6$ cm² h⁻¹和 $R = 0.952 1$ 。 $R < 1$ 表明在土柱中Br⁻受到了阴离子的排斥作用,这与Veeh等^[14]的研究结果一致。为估计对流通量对溶质运移的贡献,我们还计算了Peclet数,结果为162.76,这说明本文实验条件下溶质运移

是对流占优的。因此,由公式^[18] $D = D_s + D_h$,这里, D_s 是分子扩散系数, D_h 是机械弥散系数,当对流贡献在溶质运移的过程中较大时,由于分子扩散可忽略不计,仅需考虑机械弥散作用,而该作用反映的是孔隙介质与流场的性质,故本文采用 Br^- 的 D 值来表征 Atrazine 在砂质壤土中的水动力弥散性质是可行的。

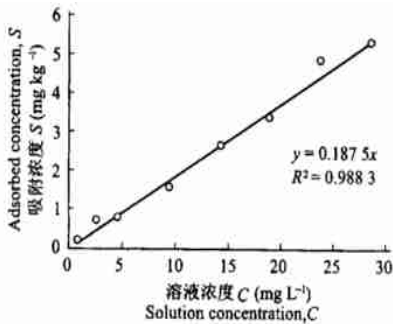


图 1 Atrazine 在砂质壤土中的吸附等温线
Fig 1 Adsorption isotherm for atrazine on the sandy loam

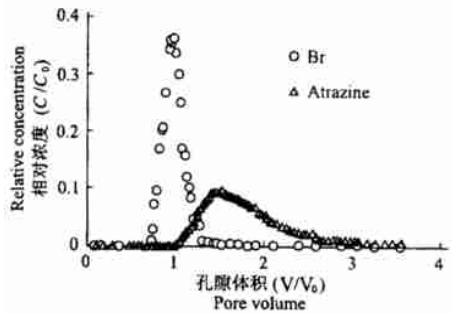


图 2 Br^- 和 Atrazine 的实测 BTC(实验一)
Fig 2 Observed BTCs for Atrazine and tracer Br^- in Exp 1

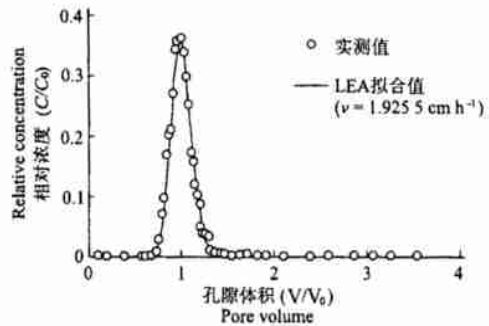
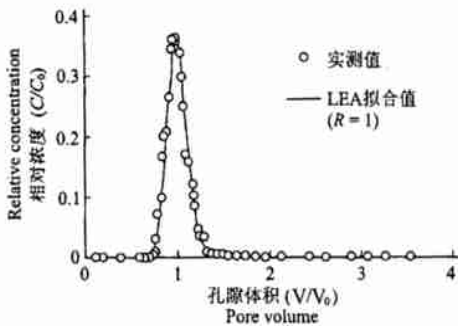


图 3 实测和 LEA 模型拟合的 Br^- 的 BTC(实验一)

Fig. 3 Measured data and fitted BTCs for Br^- in Exp 1 using LEA model with (3a) R fixed at 1 and (3b) v fixed at 1.9255 cm h^{-1}

大量实验证据表明 Atrazine 受非平衡吸附的影响,因此用包括动力学参数的模型来描述易混合置换实验中 Atrazine 的 BTC 要更合适一些^[4]。故用 LEA 和两点模型分别拟合了实验一实测 Atrazine 的 BTC (图 4), r^2 分别为 0.9617 和 0.9925, 显然 LEA 模型拟合的结果不如两点模型的好。表 3 列出了考虑各种情况下用两点模型拟合 Atrazine BTC 的结果。这四种情形中,最后一种是最合理的,因为其 v 是由实测的 q 和 θ_p 计算, D 由 Br^- 的 BTC 拟合得到, R 由批量平衡实验求得的 K_d 获取,其拟合与实测结果的对比见图 5。因为除了非平衡参数 α 和 f 外,若还要估算 R ,对这样一个反问题找到惟一解并不总是可能的^[16],所以,通过实验求取 R 并作为拟合参数过程中的固定值,对于求解 CDE 的反问题是重要的。从表中可见, β 的范围是 0.72~ 0.78, 对应 f 的范围是 0.38~ 0.51, 这表明 Atrazine 运移过程中,部分吸附点未参与瞬时吸附,它们是动力类型(吸附依赖于时间)的。

表 3 固定 $v = 1.9255 \text{ cm h}^{-1}$, 用两点模型拟合 Atrazine 的 BTC 得到的运移参数Table 3 Estimated transport parameters for atrazine BTCs fitted by two-site model with v fixed at 1.9255 cm h^{-1}

R (无量纲)	D ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	β	ω	r^2	$f^{(2)}$	$\alpha^{(3)}$ (h^{-1})
1.9520(0.005)	0.2711(0.013)	0.7564(0.025)	2.237(0.019)	0.9925	0.5005	0.4529
1.8253 ¹⁾	0.4156(0.006)	0.7752(0.011)	1.460(0.009)	0.9970	0.5028	0.3426
1.8210(0.004)	0.2366 ¹⁾	0.7227(0.005)	2.175(0.005)	0.9945	0.3849	0.4147
1.8253 ¹⁾	0.2366 ¹⁾	0.7241(0.005)	2.126(0.005)	0.9945	0.3898	0.4064

1) 表示在拟合过程中为固定值, 括号中的值表示标准误差系数; 2) $f = (\beta R - 1) \theta_v / (K_d + (\beta R - 1) / (R - 1))$;

3) $\alpha = \omega_v / [(1 - \beta) RL]$

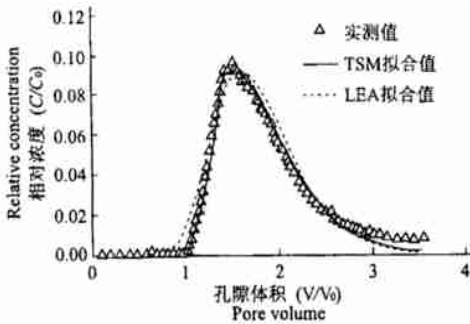


图 4 固定 $v = 1.9255 \text{ cm h}^{-1}$, 用 LEA 和两点模型拟合的 Atrazine 的 BTC 与实测 BTC(实验一)

Fig. 4 Observed and fitted atrazine BTCs in Exp. 1 using LEA and two-site models with v fixed at 1.9255 cm h^{-1}

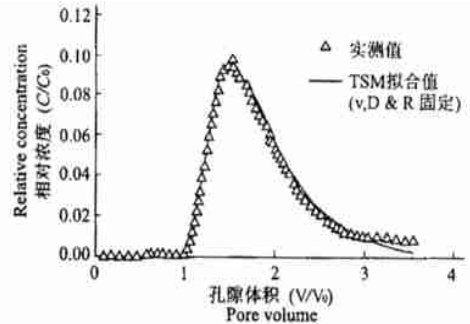


图 5 Atrazine 的实测 BTC 与固定 v, D 和 R 用两点模型拟合的 BTC(实验一)

Fig. 5 Observed and fitted atrazine BTCs in Exp. 1 using two-site model with calculated $v = 1.9255 \text{ cm h}^{-1}$, $R = 1.8253$ (from batch K_d) and $D = 0.2366 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (from Br^- BTC)

3.4 Atrazine 非平衡运移动态的模拟

为了检验表 3 中第四种情况下匹配的实测 Atrazine BTC(实验一)的运移参数, 我们求解两点非平衡 CDE 的正问题, 从而模拟了平行实验(实验二)中 Atrazine 的出流浓度动态, 结果表明实测值与模拟值较一致(图 6); 再由出口处的浓度动态及相应的出流液体积, 求得了累积淋溶量, 其实测值与模拟值亦较接近(图 7), 它们分别为 2.8418 mg 和 2.9480 mg , 相对误差为 3.74% 。由图 7 可见, 累积淋溶量的模拟值较实测值的变化要陡, 这或许是两个实验中设计流量及土柱内径的微小差别(表 2)造成的。

此外, 我们还应用两点模型模拟了土柱不同埋深处 Atrazine 的出流动态。图 8 和图 9 反映了用实验一标定的参数模拟实验二的 Atrazine 在土柱不同埋深处的出流浓度和淋溶量动态。由图 8 可见随着深度的增加, Atrazine 的出流浓度对脉冲输入的响应越来越滞后, 即出峰时间推迟, 浓度峰值变小; 图 9 则表明在 21 h (约 2 PV) 的模拟时段内随着 Atrazine 在土柱内运移路径的增加, 其累积淋溶量依次减少; 当模拟时段达到 42 h (约 4 PV) 时, 土柱剖面不同埋深处的累积淋溶量趋于一致(表 4), 换言之, 在本文实验条件下用 559.44 ml 的水溶液即可将 2.94 g 的 Atrazine 驱替出 20 cm 长的土柱。

表 4 土柱不同埋深处 Atrazine 累积淋溶量的模拟

Table 4 Simulation of cumulative leaching quantity of Exp 2 at different depths of the profile

	孔隙体积 Pore volume	5 cm	10 cm	15 cm
累积淋溶量(mg)	2 PV	2.948 0	2.936 9	2.714 0
	4 PV	2.948 0	2.948 0	2.947 8

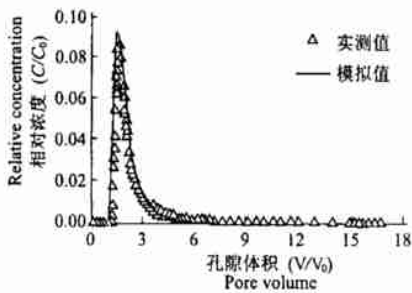


图 6 实验二中 Atrazine 的实测 BTC 与用实验一的拟合参数仿真的 BTC

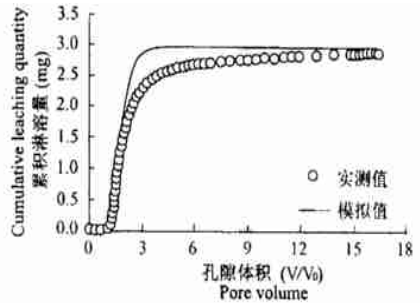


图 7 实验二中 Atrazine 累积淋溶量的实测值与模拟值
Fig. 7 Measured and simulated cumulative leaching quantity for atrazine in Exp. 2

Fig. 6 Observed data for atrazine in Exp 2 and simulated BTC in which parameters were obtained from Exp. 1 with $v = 1.925 \text{ 5 cm h}^{-1}$, $R = 1.825 \text{ 3}$, $D = 0.236 \text{ 6 cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $\beta = 0.724 \text{ 1}$, and $\omega = 2.126$

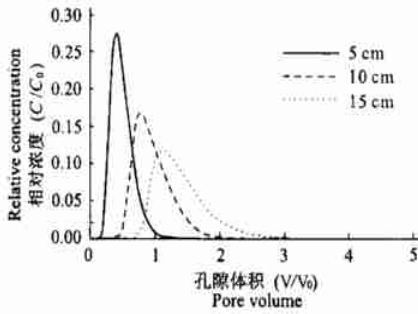


图 8 实验二中不同埋深处 Atrazine 的浓度动态
Fig. 8 The dynamics of atrazine concentration in Exp 2 at different depths of the profile

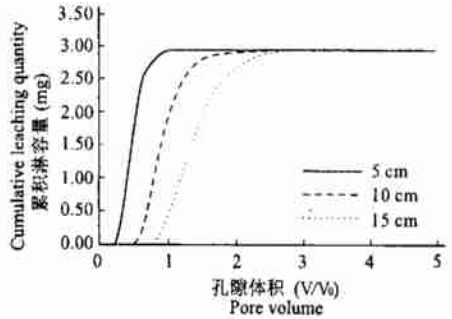


图 9 实验二中土柱剖面不同埋深处 Atrazine 的累积淋溶量
Fig. 9 The cumulative leaching quantity in Exp. 2 at different depths of the profile

4 结 语

本文通过开展稳定流条件下 Atrazine 和示踪溶质 Br^- 在饱和砂质壤土中的易混合置换实验及 Atrazine 的批量平衡吸附实验, 获得了反映 Atrazine 非平衡运移机理的 BTC 及表征其吸附特性的分配系数, 在此基础上根据 van Genuchten 和 Wagenet 提出的描述溶质非平衡运移 CDE 数学模型的解析解, 应用 CXTFIT 2.0 软件拟合了模型参数, 模拟了实验土柱不同埋深处 Atrazine 的出流浓度动态及累积淋溶量变化。结果表明: 在本文实验条件下, 物理非平衡对 Atrazine 运移的影响甚小, 而考虑化学非平衡对 Atrazine 运移的影响能提高模型仿真其淋溶动态的模拟精度, 较好地描述实验测定的 Atrazine BTC 的非对称、拖尾特征, 从而更好地定量表达了该农药在稳定流场饱和和砂质壤土中的运移特性。

致 谢 吸附实验中 Atrazine 的测试得到了应用化学学院钱传范教授和刘丰茂博士的指教; 生物学院的宋渊副教授和海淀区卫生防疫站的应华清主任检验师分别帮助测定了易混合置换实验中

Atrazine和 Br^- 的实验数据;土壤与植物营养专业 96 级本科生刘于和应用化学专业 97 级本科生孙承艳协助完成了部分实验。

参考文献

1. Gaber H M, Inskoop W P, Comfort S D, *et al.* Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 60~ 67
2. van Genuchten M Th, Wagenet R J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 53: 1 303~ 1 310
3. Gamedainger A P, Wagenet R J, van Genuchten M Th. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 957~ 963
4. Gamedainger A P, Lemley A T, Wagenet R J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-Chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. *J. Environ. Qual.*, 1991, 20: 815~ 822
5. Ma L, Selim H M. Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 1 299~ 1 307
6. Chen W, Wagenet R J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous non-equilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 360~ 371
7. 申继忠, 刘伊玲. 莠去津在单用和混用条件下土壤中残留规律的研究. *杂草学报*, 1992, 6(4): 7~ 10
8. 叶常明, 雷志芳, 弓爱君, 等. 阿特拉津生产废水排放对水稻危害的风险分析. *环境科学*, 1999, 20(3): 82~ 84
9. 乔雄梧, 马利平, Hummel H E. 阿特拉津在土壤中的降解途径及其对持留性的影响. *农村生态环境*, 1995, 11(4): 5~ 8
10. 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津(Atrazine)的环境行为综述. *环境科学进展*, 1997, 5(2): 37~ 47
11. 叶常明, 雷志芳, 殷兴军, 等. 含莠去津和乙草胺河水灌溉对苗期水稻危害的研究. *环境科学进展*, 1997, 5(5): 51~ 57
12. 杨炜春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津(atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理. *环境科学*, 2000, 21(4): 94~ 97
13. 叶常明, 雷志芳, 王杏君等. 除草剂阿特拉津的多介质环境行为. *环境科学*, 2001, 22(2): 69~ 73
14. Veeh R H, Inskoop W P, Roe F L, *et al.* Transport of Chlorsulfuron through soil columns. *J. Environ. Qual.*, 1994, 23: 542~ 549
15. Beigel C, Di Pietro L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: Influence of nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 63: 1 077~ 1 086
16. Toride N, Leij F J, van Genuchten M Th. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, Research Rep. 137. U. S. Salinity Laboratory, Riverside. California. 1995
17. 刘维屏, 季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素—吸附和脱附. *中国环境科学*, 1996, 16(1): 25~ 30
18. 雷志栋, 杨诗秀, 谢森传. 土壤水动力学. 北京: 清华大学出版社, 1988. 60~ 61

SIMULATION OF NONEQUILIBRIUM TRANSPORT OF ATRAZINE IN SATURATED SANDY LOAM UNDER STEADY-STATE WATER FLOW CONDITION

Ren Li Mao Meng

(*Department of Soil and Water Sciences, China Agricultural University;
Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, MOE, Beijing 100094, China*)

Summary

Nonequilibrium transport of pesticides is frequently reported to greatly affect their transport and mobility in soil. Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine) is a kind of herbicide that is widely used for selective control of grassy weeds in corn production but poses potential danger to the quality of ground water in China. Consequently, there is interest in predicting its mobility in agricultural soils. The objective of the present study was to apply the one-dimensional convection-dispersion equation based on the local equilibrium assumption model (LEA model) and nonequilibrium assumption model (NEA model, including the two-site model and two-region model) for describing nonequilibrium sorption characteristics of atrazine during miscible displacement in water-saturated homogeneous soil. Soil column experiments were conducted in duplicate with a sandy loamy soil under steady-state flow at a specific pore water velocity. A nonlinear least-squares optimization approach (CXTFIT 2.0) was used to fit breakthrough curves (BTCs) for bromide and atrazine in Exp. 1. The symmetrical BTC for tracer bromide was best described by the LEA model, indicating that there were no significant effects of immobile water on transport of bromide (i. e., no significant physical nonequilibrium in this system). The asymmetrical shape and tailing of atrazine BTC showed that atrazine was mainly influenced by chemical nonequilibrium during transport and the best fit to observed atrazine BTC was obtained with the two-site model. Model verification procedures were based on best-fit parameters optimized from the first displacement experiment (Exp. 1), and then these fitted parameters were used to simulate the transport of atrazine in the duplicate experiment (Exp. 2) by the chemical nonequilibrium model. The results showed that there was a good agreement between measured and simulated concentration variations for atrazine leaching in this soil column. In addition, dynamics of the flux concentration and the cumulative leaching quantity of atrazine at different depths of the soil column in Exp. 2 were simulated. This study suggests that the two-site model based on the nonequilibrium theory can be used as a useful approach to better quantifying environmental fate of atrazine in a given scenario.

Key words Soil, Atrazine, Nonequilibrium transport, Breakthrough curve, Convection-dispersion equation, Two-site model, Simulation

说明 该论文已在本刊第 40 卷第 4 期 529~ 537 页发表,但因有关责任编辑校对清样时失职,错误较多,故在此重新刊出,并向作者和读者致歉。

《土壤学报》编辑部