

农田尺度降雨入渗—重分布条件下阿特拉津在非饱和土壤中淋溶风险的评价*

毛 萌^{1,2} 任 理^{1,2}

(1 中国农业大学土壤和水科学系, 北京 100094) (2 教育部植物—土壤相互作用重点实验室, 北京 100094)

摘 要 以农药阿特拉津为研究对象, 通过在北京郊区一个面积为 729 m² (27 m × 27 m) 的田间采集 100 个土壤样品, 分别测定其主要理化特性, 由土壤的机械组成和干容重测试数据, 采用土壤传递函数生成了 van Genuchten 型的水力学参数, 并进一步间接计算得到阿特拉津运移的弥散度, 同时, 由实测的土壤有机碳含量估算了阿特拉津的吸附参数。在此基础上, 根据柱模型假设, 运用 HYDRUS-1D 软件, 就所设计的由实际背景概化而来的降雨入渗—重分布算例, 对阿特拉津在农田尺度非饱和土壤中的淋溶动态进行了数值模拟。结果表明: 对一场雨量为 90 mm、雨强为 30 mm d⁻¹ 的降雨, 在连续 3 d 降雨接着重分布 20 d 的情况下, 若忽略蒸散作用对土壤水分和阿特拉津运动的影响, 则降雨入渗和降雨入渗—重分布过程结束时, 通过土壤 20 cm 耕层的阿特拉津的最大累积淋溶量分别占施用量的 17.87% 和 75.41%; 采样区域内阿特拉津淋溶通量的空间分布存在较大差异。所探明的阿特拉津易淋溶带, 不仅为合理使用该农药、保护土壤环境提供了定量的依据, 而且为预防该农药对浅层地下水的污染提供了重要的信息。

关键词 土壤; 阿特拉津; 农田尺度; 淋溶; 数值模拟; 风险评价

中图分类号 S152 **文献标识码** A

阿特拉津 (Atrazine) 是一种选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂, 适用于玉米、高粱、果园和林地等, 可防除一年生禾本科杂草, 对某些多年生杂草也有一定的抑制作用^[1]。它作为农业上应用最广泛的除草剂^[2], 全世界的年消费量约为 70 000 t, 其中 90% 用于玉米的种植^[3]。每年 Atrazine 从 4 月末到 6 月底被大量而广泛地用于玉米地^[2]。Atrazine 的大用量和中等的持留性及移动性, 使其在地下水常被检出^[4~7]。由于 Atrazine 分子具有毒效, 故世界卫生组织推荐在饮用水中其最大可允许浓度为 2 μg L⁻¹, 欧共体规定供水中最大可允许浓度为 0.1 μg L⁻¹^[2]。截止到 2002 年, Atrazine 在中国的年使用量已达 2 000 多 t^[8], 并已在官厅水库、辽河流域和长江流域中检测到该农药^[8~10]。在中国, 由于 Atrazine 主要用于华北和东北地区玉米田的杂草防除, 考虑到华北地区常在夏玉米播后苗前施用 Atrazine, 而夏季又是华北的主要降雨期, 从气象条件上有利于 Atrazine 在土壤中的淋溶, 因此, 开展降雨入渗—重分布条件下农田尺度上 Atrazine 在非饱

和带土壤中淋溶动态的定量分析, 对评价该农药的淋溶风险具有一定的理论和实际意义, 然而, 这样的定量研究在国内尚未开展。

采用数学模型来模拟和预报 Atrazine 在田间尺度土壤中的淋溶动态, 已愈来愈成为一种高效、经济的定量化研究手段。目前, 广泛使用的模型可分为确定性模型和随机模型^[11~15]。我们知道, 吸附是 Atrazine 在土壤中的主要转化作用, 评价该农药在农田尺度上的淋溶风险时, 必须考虑它在土壤中吸附特性的空间变异性。近年来, 一些学者 (如: Novak 等; Jacques 等) 对 Atrazine 吸附的空间变异性开展了研究^[16, 17]。但将该农药吸附特性的空间分布与其淋溶行为的动力学过程模型相结合进行数值模拟的文献尚不多见。

本文研究的目的是: 应用基于 Richards 方程和对流—弥散方程的一维确定性数学模型软件 HYDRUS-1D, 以北京东郊永乐店试验站的农田土壤为背景, 就所设计的降雨入渗—重分布数值算例, 对农药 Atrazine 在农田尺度上通过非饱和土壤的淋溶风

* 国家自然科学基金项目 (编号: 40271058) 资助

- 通讯作者

作者简介: 毛 萌 (1977~), 女, 青岛人, 博士研究生, 主要研究方向: 土壤物理与水环境的数学模拟

收稿日期: 2003-12-23; 收到修改稿日期: 2004-08-08

险进行评价。为达到这一目标,首先,在该试验站的农田 30~50 cm 的土层中采集了 100 个土壤样品,分别测定了其理化性质。接着,运用根据土壤传递函数模型(Pedotransfer function)原理研制的计算软件——ROSETTA 生成了各采样点土壤样品的 van Genuchten 型水力学参数,并根据 Perfect 的研究结果,进一步得到 Atrazine 在各测点土壤中运移的弥散度。然后,由实测的土壤样品有机碳含量,间接计算得到各测点土壤对 Atrazine 的吸附参数。最后,在考虑土壤水力学性质和 Atrazine 吸附特性空间变异性的基础上,对由实际背景抽象概化形成的定解问题,基于流管模型的假设,将采样区域内的土体视为 100 个一维土柱,运用 HYDRUS-1D 模拟程序对 Atrazine 在各土柱所代表的土壤剖面内的运移动态进行了数值计算,以便对该农药在农田尺度下非饱和土壤中的淋溶风险进行评价,为防止其污染浅层地下水环境而制定相应的管理策略提供定量的信息。

1 材料与方法

1.1 采样区概况

田间土壤样品采自北京市水利科学研究所的通州永乐店试验站。该试验站位于北京东南部,北纬 39°,东经 116°,海拔高程为 11 m^[18]。属华北平原地区,年降雨量少,降雨主要集中在夏季,春季干旱少雨,年内分配不均。采样田块面积为 27 m × 27 m。采样区一个 80 cm 深的土壤剖面的有机碳含量和质地见表 1,可见土壤剖面质地可视为均质。在该田块内以间距 3.0 m 从北向南均匀布置了 100 个采样点,亦即每行 10 个测点共 10 行,采样点的田间布置详见图 1。

表 1 采样区某一土壤剖面的质地和有机碳含量¹⁾

Table 1 Soil texture and organic carbon content of the profile in the study area

土层深度 Soil depth (cm)	有机碳 Organic C (g kg ⁻¹)	砂粒 Sand (%)	粉粒 Silt (%)	粘粒 Clay (%)	质地 Soil texture
0~20	9.1	25.78	57.04	17.18	粉壤土
20~40	4.2	24.15	59.50	16.35	粉壤土
40~80	3.0	22.42	62.41	15.17	粉壤土

1) 由黄冠华教授提供 Provided by Prof. Huang Guanhua

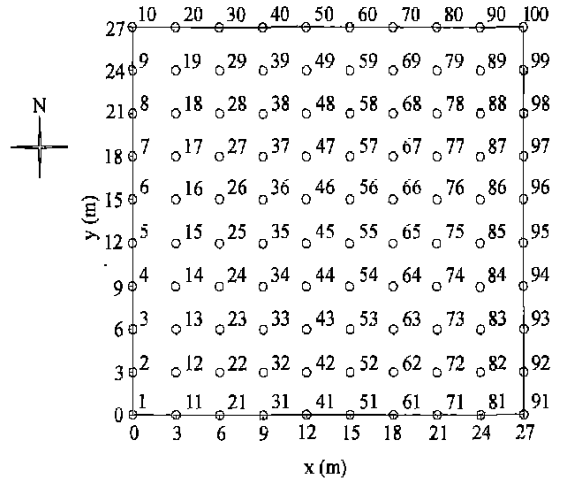


图 1 采样区内样点的布设

Fig 1 Distribution of sampling points at Yongledian experimental station

1.2 样品采集与分析

用土钻取样,考虑到上层土壤为耕层,采样深度定为 30~50 cm,每个土壤样品是由包括采样点的一钻和以其为圆心、半径为 10 cm 的圆内呈 120° 角的三钻或呈 90° 角的四钻采集的土样混合而成,样品装入自封袋中。

土样风干后过 2 mm 筛,其中部分土样再过 0.25 mm 筛。根据土壤农业化学常规分析方法^[19],称取 10 g 过 2 mm 筛的干土,采用吸管法进行土壤粒径分析;称取过 0.25 mm 筛的干土 0.3~0.8 g,用油浴加热—K₂Cr₂O₇容量法测定有机质含量。

1.3 数学模型的描述与数值试验方案

采用由美国盐渍土实验室研制的用于模拟饱和与非饱和多孔介质中水、热和溶质一维运动的软件 HYDRUS-1D^[20]来模拟所设计的数值算例。在描述该算例的数学模型中,水流问题忽略了根系吸水、土面蒸发及非饱和土壤水力特性的滞后影响;Atrazine 运移方程中既包括了分子扩散和水动力弥散又包括了线性平衡吸附和一级衰变过程。

当不考虑根系吸水作用时,描述土壤中垂直一维水分运动的 Richards 方程为^[20]:

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial h}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(h)}{\partial z} \quad (1)$$

式中, h 为压力头[L]; $C(h) = d\theta/dh$ 为比水容量[L⁻¹],其中的 θ 为体积含水量[L³L⁻³]; t 为时间[T]; z 为土壤深度[L],将坐标原点定在地表,取向上为正; $K(h)$ 为水力传导度[L T⁻¹]

若仅考虑吸附和降解作用,土壤中溶质沿剖面的垂向运移可由对流—弥散方程来描述^[20]:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(v\theta c)}{\partial z} - \mu\theta c \quad (2)$$

式中, c 为液相中的溶质浓度 [$M L^{-3}$]; ρ_b 为土壤干容重 [$M L^{-3}$]; s 为吸附在土壤固相上的溶质浓度 [$M M^{-1}$]; D 为水力弥散系数, 是机械弥散和分子扩散之和 [$L^2 T^{-1}$]; v 为平均孔隙水速度 [$L T^{-1}$], μ 为一阶降解速率常数 [T^{-1}]。式(2)中的 s 可以通过引入描述 c 与 s 关系的平衡吸附方程来消去, 若采用线性吸附等温线来描述溶质的吸附, 则:

$$s = K_d c \quad (3)$$

由阻滞因子的定义:

$$R = 1 + \rho_b K_d / \theta \quad (4)$$

将式(3)和式(4)代入式(2)中, 可得:

$$\frac{\partial(R\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(v\theta c)}{\partial z} - \mu\theta c \quad (5)$$

对于控制水分运动的式(1)和控制溶质运移的式(5), 根据实际背景考虑其定解条件。首先, 对于土壤水分初始剖面, 考虑到夏玉米在播种前要浇足底墒以保证不缺苗断垄^[21], 所以土壤剖面的初始水分状况通常较湿润, 这里, 我们取其为田间持水量的80%, 而田持取为饱和含水量的50%^[22]; 对于目标溶质—Atrazine在土壤中的初始剖面, 考虑到农田中Atrazine的降解半衰期一般为60 d^[23], 故在此近似认为: 对于冬小麦与夏玉米轮作的田间, 在夏玉米播种前, 农田土壤中残留的上季夏玉米生长期间所施的Atrazine的母体很少, 即土壤剖面分布的Atrazine的初值为零。其次, 在我国北方, 夏玉米生长期正值雨季, 在非偏旱年份(平水年), 一般不灌溉。根据1999~2001年永乐店地区夏玉米生长期间的气象资料(由黄冠华提供), 最大降雨量为97.4 mm(2001年7月21日); 考虑到模拟小区内土壤饱和导水率的最小值为39.24 mm d⁻¹(下文将要述及), 为了使所设计的数值试验不产生地面径流(亦即模拟小区内土壤中的入渗过程均为自由入渗), 假设降雨强度为30 mm d⁻¹, 降雨历时为3 d, 此时, 土壤水分运动的上边界为Neumann条件, 这里的水流通量为常数; 由于Atrazine单用量的有效成分通常不超过1.5 kg hm⁻²^[3, 24], 于是, 对于本文的研究区域(假定每个采样点代表以其为中心, 边长为3 m的正方形小区, 故研究区域为30 m × 30 m), Atrazine的最大用量约为135 g。若假设降雨后Atrazine立即被雨水溶解并随雨水入渗进入非饱和带土壤, 且雨水中Atrazine的浓度为5 mg L⁻¹(即Atrazine的最大用药量/模拟小区第1天的降雨量), 亦即: Atrazine脉冲输入了1 d。

此时, Atrazine运移的上边界是溶质通量为常数的Cauchy条件。接着, 在假设土壤蒸发和夏玉米根系吸水作用亦即蒸腾作用为零的条件下, 土壤剖面的水分和Atrazine有一个20 d的重分布动态过程, 这样, 上边界为零通量条件。在整个模拟过程中, 模拟区域的下边界定在土壤剖面120 cm深度处, 水分运动和Atrazine运移的下边界分别取为自由排水边界和零浓度梯度边界。上述定解条件的数学表达如下:

$$\begin{cases} h(z, 0) = h_i \\ q_0(0, t) = -K(h) \left[\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right] \\ \left[\frac{\partial h}{\partial z} \right]_{z=L} = 0, L = 120 \text{ cm} \\ c(z, 0) = 0 \\ -\theta D \frac{\partial c}{\partial z} + qc = q_0(0, t) c_0(0, t) \\ \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z=L} = 0, L = 120 \text{ cm} \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} c(z, 0) = 0 \\ -\theta D \frac{\partial c}{\partial z} + qc = q_0(0, t) c_0(0, t) \\ \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z=L} = 0, L = 120 \text{ cm} \end{cases} \quad (7)$$

这里, h_i 是指相应于田持的80%的土壤体积含水量所对应的土壤水基质势(cm水柱), 对于降雨入渗阶段, $q_0(0, t)$ 和 $c_0(0, t)$ 分别为施加于土壤表面的恒定的水通量(0.002 083 cm min⁻¹)和Atrazine浓度(5 mg L⁻¹)。对于重分布阶段, 水分运动上边界条件中的 $q_0(0, t)$ 为0 cm min⁻¹。

应用HYDRUS-1D软件, 将式(1)与定解条件(6)所构成的水分运动的数学模型和式(5)与定解条件(7)所构成的Atrazine运移的数学模型联合求解, 在该定解问题的数值计算中, 水流和Atrazine运移控制方程中的时间导数项和空间导数项分别采用Crank-Nicholson差分格式和Galerkin线性有限元方法。

1.4 模型参数的估计与统计结果的分析

对田间采集的100个土样的主要物理化学特性进行统计分析, 结果见表2。应用Schaap所编制的ROSETTA (Version 1.1) 软件^[25], 利用考虑土壤砂粒、粉粒和粘粒含量及干容重的传递函数估算了这100个土壤样品(由于土壤剖面的均质性, 故可近似代表取样点所在土壤剖面120 cm以上的土壤质地)的van Genuchten型水力学参数, 即van Genuchten方程中的5个参数: θ_r , θ_s , α , n 和 K_s 。水力学参数的统计分析结果也列于表2。

对于弥散度 λ , 考虑到它的尺度效应及采样小区内各点土壤物理特性的空间变异性, 采用如下由

Perfect^[26]提出的公式来估算各采样点所在土壤剖面的溶质弥散度:

$$\lambda_k = \lambda_b(l_u/l_p)^{1.46} \quad (8)$$

其中, $\lambda_b = -2.91 + 0.23\phi_a + 1.27b$ (9)

这里, λ_k 是尺度提升后得到的弥散度(cm), l_u 是溶质运移的距离; λ_b 为由式(9)预报得到的弥散度(cm), 其对应的溶质运移的距离 l_p 为 6 cm; ϕ_a 是进气值(kPa), b 是指数(无量纲)。式(9)是 Perfect等^[27]基于 6 种类型的土壤(质地从壤质砂土到粉粘土)的 69 个未扰动土柱(高为 6 cm, 内径为 5.37 cm)的实验结果而建立的, 他们采用逐步多元线性回归方法建立了弥散度与 Campbell 形式的水分特征曲线的进气值和指数的土壤传递函数。当水分特征曲线为 van Genuchten 形式时, 若令 $\theta_r = 0$, 则 $\phi_a = 1/\alpha$, $b = 1/(n-1)$ 。这里, l_u 的单位取为 cm。 λ_k 的统计分析结果也示于表 2。

对于 Atrazine 在自由水中的分子扩散系数 (D_0), 由 Selim 和 Ma^[28] 的研究, 我们取为: $D_0 = 5.472 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1} = 9.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 。

土壤对 Atrazine 的吸附系数 K_d , 采用了传统的估算方法, 根据如下有机碳分配系数 K_{oc} 的计算公式^[11]得到:

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (10)$$

式中, f_{oc} 为土壤 OC 的含量, Atrazine 的 K_{oc} 通常取为 $100(\text{ml g}^{-1})$ ^[23], 由式(10)计算的各项采样点处 Atrazine 吸附系数的统计结果列于表 2。

对于 Atrazine 在土壤中的降解, 忽略其空间变异性, 若假设其降解半衰期为 60 d^[23], 则由降解半衰期和降解速率常数的关系:

$$\mu = \ln 2/t_{1/2} \quad (11)$$

可得: $\mu = 0.01155 \text{ d}^{-1} = 8.023 \times 10^{-6} (\text{min}^{-1})$ 。

表 2 田间采样区土壤的主要理化性质和水力学参数及 Atrazine 运移的弥散度和吸附参数的统计特性

Table 2 Statistical characteristics for soil physicochemical properties, hydraulic parameters, dispersivity and adsorption parameters of atrazine in Yongledian sampled area

参数 Parameter	均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	标准差 SD ³⁾	变异系数 CV ⁴⁾	偏态系数 ⁵⁾ Skewness	峰态系数 ⁶⁾ Kurtosis	检验系数 ⁷⁾ Test coeff.
砂粒 Sand (%)	45.49	24.18	69.34	9.56	0.210	0.088	-0.484	0.066
粉粒 Silt (%)	40.02	20.80	54.04	7.18	0.179	-0.350	-0.258	0.052
粘粒 Clay (%)	14.49	7.38	26.86	3.67	0.253	0.540	0.468	0.069
干容重 BD ¹⁾ (g cm ⁻³)	1.49	1.30	1.65	0.07	0.043	0.308	0.219	0.110 ⁸⁾
OC ²⁾ (%)	0.337	0.162	0.870	0.107	0.319	2.200	8.350	0.108 ⁸⁾
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	0.049	0.035	0.069	0.008	0.156	0.464	-0.241	0.070
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	0.371	0.325	0.404	0.016	0.044	-0.408	-0.044	0.072
α (cm ⁻¹)	0.015	0.006	0.042	0.007	0.455	1.259	2.174	0.133 ⁸⁾
n	1.482	1.363	1.622	0.058	0.039	0.318	-0.581	0.105 ⁸⁾
λ_k (cm)	9.640	2.358	16.60	2.899	0.308	0.177	-0.287	0.068
K_s (cm d ⁻¹)	19.33	3.924	52.28	10.19	0.527	1.240	1.332	0.149 ⁸⁾
K_d (ml g ⁻¹)	0.337	0.162	0.870	0.107	0.319	2.200	8.350	0.108 ⁸⁾

1) BD: Bulk density; 干容重数据由黄冠华教授提供 The data of soil bulk density were provided by Prof. Huang Guanhua; 2) OC: Organic carbon; 3) SD: Standard deviation; 4) CV: Coefficient of variation; 5) 偏态系数 Skewness: $G_s = \frac{N}{(N-1)(N-2)} \sum_{j=1}^N (\frac{x_j - \bar{x}}{s})^3$; 6) 峰态系数 Kurtosis: $G_e = \frac{N(N+1)}{(N-1)(N-2)(N-3)} \sum_{j=1}^N (\frac{x_j - \bar{x}}{s})^4 - \frac{3(N-1)^2}{(N-2)(N-3)}$; 7) 检验系数指 Kolmogorov-Smirnov 检验系数 Test coeff. means Kolmogorov-Smirnov test coefficient; 8) 数据呈非正态分布(显著水平 $\alpha = 0.01$ 对应的检验系数为 0.103) Data were in a pattern of non-normal distribution(the test coefficient is 0.103 at 0.01 significant level)

Wilding 按照土壤特性变异系数的变化范围 (0~15%、16%~35% 和 >35%), 将其变异性分为弱、中、强三类^[22]。由表 2 可见, 除 α 和 K_s 属于强变异, 干容重、饱和含水量和 n 为弱变异外, 其他参数

(量)均为中等变异的, 这个结果与 Wilding 的研究基本一致。由 Kolmogorov-Smirnov 检验可得, 在 0.01 的显著水平下, 除 ρ 、OC、 α 、 n 、 K_s 和 K_d 外, 其他参数(量)(砂粒、粉粒、粘粒含量; 水力学参数中的残余和

饱和含水量; 弥散度) 都是呈正态分布的。这些参数(量)中, 粉粒含量和饱和含水量呈负偏态分布, 它们的中值大于均值; 峰度系数为正的参数, 表明其分布较正态分布要尖锐。

2 结果与讨论

2.1 阿特拉津在土壤中吸附特性的空间分布

土壤对农药的吸附是影响其淋溶行为的重要因素, 田间尺度农药淋溶潜力的评价需要知道农药吸附特性参数的空间分布。Persicani 等^[14]模拟了 Atrazine 在两种冲积土壤中的运移, 通过 HYDRUS 模型对吸附、降解和水力学参数的灵敏度分析, 表明吸附参数对模拟结果的影响最大, 故在此本文也仅探讨在我们的采样区内吸附参数的空间分布特征。对各采样点处 Atrazine 的 K_d 值进行了半方差分析^[29], 表明: 该值在采样区内呈现出较小的块金值和变程(图 2)。对其还进行了不同方向的半方差图分析, 表明基台值和变程只有很小的差异, 这说明 K_d 的半方差是各向同性的。图中的块金值(Nugget value)代表了测量误差及以延迟距离表示的空间变异性比半方差的第一个延迟级别(Lag class)中的 3 m 距离要小。较低的块金值和较高的基台/块金比表明 Atrazine 的 K_d 具有小尺度的空间变异。图 3 给出了基于 $0.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$ 网格采用 Kriging 方法估算的 K_d 值的等值线图, 它清晰地表明了研究区域内 Atrazine 吸附参数的空间分布特点, 即在采样区的南部和西北部变化较大。图 4 显示出增大插值网格的面积($1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$)并未改变采样区内吸附特性参数的空间分布格局。

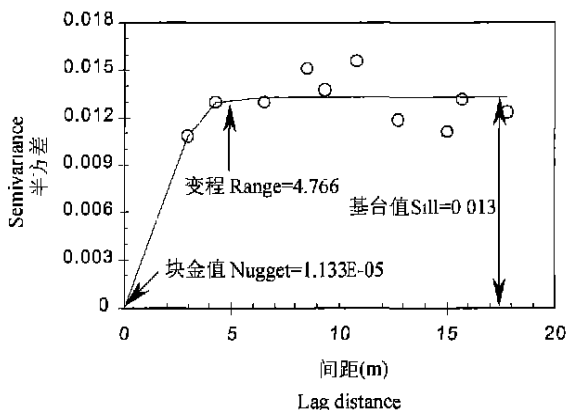


图 2 K_d 的半方差图及球状模型拟合的回归曲线

Fig. 2 Semivariations for parameter K_d and the spherical model regression (solid line) describing the semivariogram

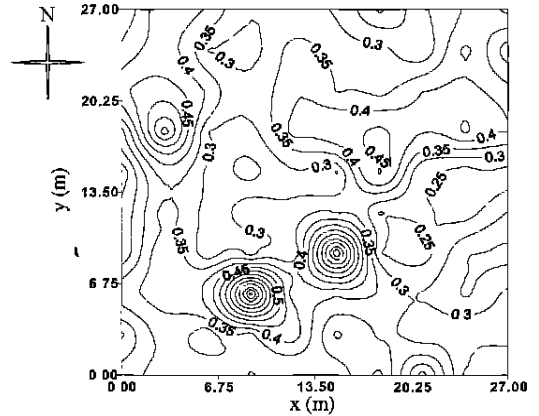


图 3 采样区内 Atrazine K_d 值的分布(等值线由 Kriging 方法采用 $0.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$ 的网格间距插值得到)

Fig. 3 Distribution of atrazine K_d represented as sorption isolines in the sample plot (The contour map was kriged from $0.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$ grid pattern using point estimates)

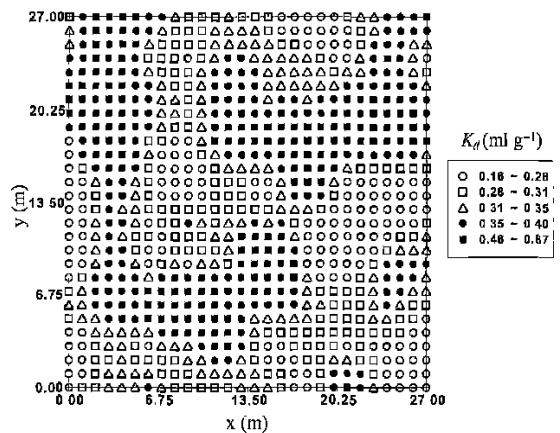


图 4 基于 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 的网格采用 Kriging 方法插值生成的采样区内 Atrazine K_d 值的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of atrazine K_d represented as post map in the sample plot, and K_d are based on a $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ point-kriged estimates

2.2 农田尺度阿特拉津淋溶风险的数值预报

运用 HYDRUS-1D 软件, 对每一采样点所处的土壤剖面使用各自的水力学参数和溶质运移参数, 对各剖面的水分运动和 Atrazine 的运移进行了数值模拟。图 5 给出了在降雨入渗结束时刻, 湿润锋的运动距离和 Atrazine 的运移深度。这里所谓的 Atrazine 运移深度, 是指在特定时刻土壤剖面 Atrazine 浓度大于 0 小于 $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 的土壤层位中的最浅深度处。由图可见, 大部分土壤剖面中的水分运动到 50~80 cm 深度处, Atrazine 运移到 40~60 cm 处。总的来

说,水流运动较快的采样点所处的土壤剖面,其对应的 Atrazine 也运移到该剖面较深处。整个采样区内土壤水分运动最慢的剖面处的采样点为 100 号点(水流到达 50 cm 深度),最快的剖面采样点为 12 号点(水流到达 112 cm 深度)。我们知道,非饱和水力传导度是影响土壤水分运动的重要参数,由水流引起的溶质迁移(对流输运)是溶质运移的主导因素。在采样区内,由于 100 号采样点土壤的机械组成中粘粒含量最高而砂粒含量最低,且其饱和和导水率最小($0.002725 \text{ cm min}^{-1}$),若取土壤体积含水量为 25%,则由各采样点的水分特征曲线转化成土壤水基质势后,再由 van Genuchten 型函数关系,得到各自的非饱和水力传导度值,其最小值所在点也为

100 号点($8.9274 \times 10^{-6} \text{ cm min}^{-1}$)。而 12 号点的饱和和导水率($0.019793 \text{ cm min}^{-1}$)虽然不是最大值,但其在 25% 含水量时所对应的非饱和水力传导度为最大值($1.6862 \times 10^{-4} \text{ cm min}^{-1}$)。另一方面,由图 4 可以看出,100 号采样点土壤的吸附分配系数较大(0.4148 ml g^{-1}),而 12 号点较小(0.3235 ml g^{-1}),这反映出吸附特性参数的空间分布对 Atrazine 在采样区内运移深度空间变异的影响。在 20 d 的重分布过程结束时,采样区内所有土壤剖面中的水流入渗锋面都运动到 120 cm 深度以下。在重分布过程中,Atrazine 进一步向下运移,重分布结束时刻,采样区内各采样点所处土壤剖面内 Atrazine 的最大运移深度的空间分布如图 6 所示,图中实心圆圈和

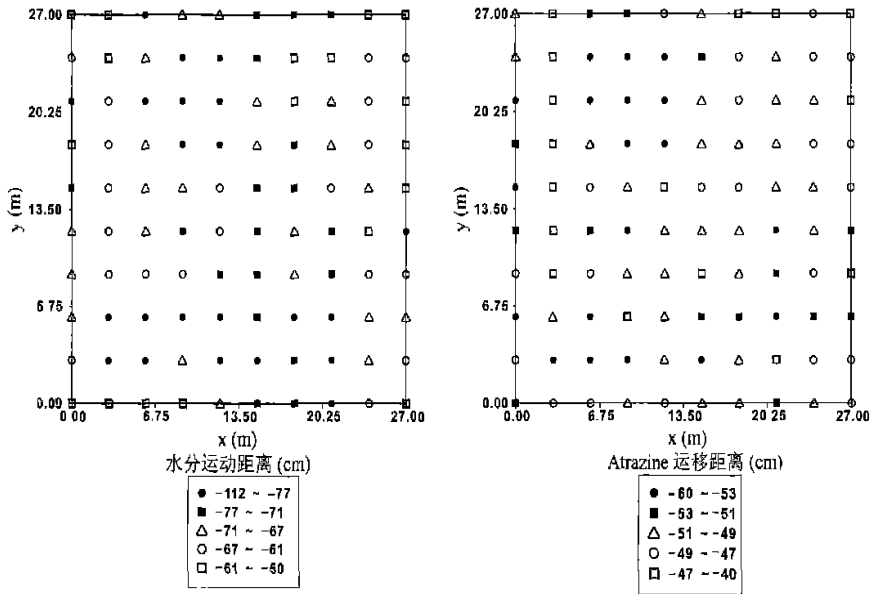


图 5 降雨入渗结束时采样区各土壤剖面内水分运动和 Atrazine 运移的最大深度分布

Fig. 5 Spatial distribution of wetting fronts and atrazine fronts in the sampling plot at the end of the infiltration process

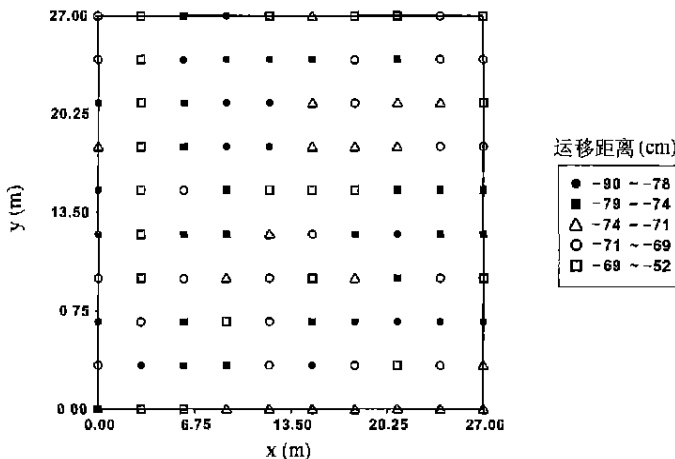


图 6 降雨入渗—重分布结束时采样区内各土壤剖面 Atrazine 运移深度的分布

Fig. 6 Spatial distribution of atrazine fronts in soil profiles in the sampling plot at the end of the infiltration-redistribution process

方框所在点的土壤剖面是 Atrazine 运移较快的剖面, 即这些剖面内的 Atrazine 易被淋溶, 从而对浅层地下水的质量构成较大的潜在威胁, 因而是该农药淋溶风险评价中的所谓脆弱带。

模拟过程中几个不同时刻各剖面土壤含水量的算术平均值和相应时刻各剖面 Atrazine 浓度的算术平均值示于图 7, 图中画出了采样区土壤在入渗过程中的第 1 天、第 2 天和第 3 天及重分布过程中在第 5 天、第 10 天、第 15 天和第 20 天结束时所对应

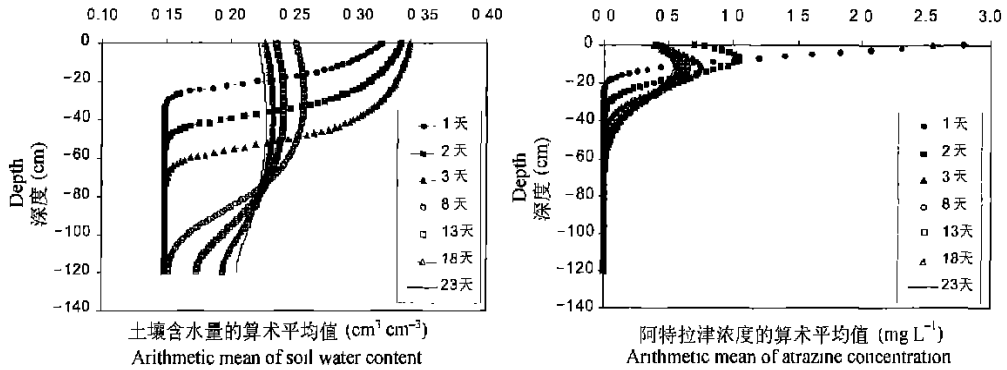


图 7 降雨入渗和降雨入渗—重分布过程中采样区内土壤含水量和 Atrazine 浓度的算术平均值

Fig. 7 Distribution of simulated arithmetic mean of soil moisture contents and mean of atrazine concentrations in the sampling area during the infiltration and infiltration-redistribution processes

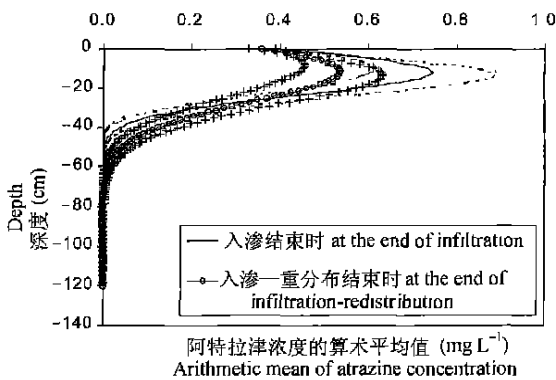


图 8 降雨入渗和降雨入渗—重分布结束时采样区内 Atrazine 浓度的算术平均值及 ± 1 个标准差的分布情况

Fig. 8 Distribution of simulated arithmetic mean of atrazine concentrations and standard deviation of the 100 simulations of the sampling area at the end of the infiltration and infiltration-redistribution processes

考虑到土壤耕层厚度一般为 20 cm, 将土壤剖面 20 cm 深度处定为 Atrazine 淋溶通量的监测深度。按如下方法计算 Atrazine 在研究区域内土壤深度 20 cm 处的淋溶通量: 首先, 认为每个采样点所处土壤剖面的质地在以其为中心、底面积为 9 m^2 ($30 \times$

的水分和 Atrazine 的浓度平均分布状况。图 7 表明: 在入渗结束时刻, 采样区土壤中 Atrazine 的最大平均浓度为 0.75 mg L^{-1} , 相应的土壤剖面深度为 12 cm; 在重分布过程中, Atrazine 的最大平均浓度集中在 10~20 cm 处。图 8 给出了入渗和重分布结束时 Atrazine 浓度在整个采样区土壤剖面的分布, 可见: 在 Atrazine 平均浓度变化最剧烈的土壤剖面深度处, 该农药浓度变化的标准差也最大, 这表明在该区域内此深度处 Atrazine 的浓度具有最大的空间变异性。

30/100) 的正方形、高度为 120 cm 的土柱内是均质的; 其次, 对于降雨入渗阶段, 选择第 1 天、第 2 天和第 3 天末 Atrazine 的淋溶通量作为各时段(第 0~1 天、第 1~2 天、第 2~3 天) Atrazine 的平均淋溶通量; 再次, 对于土壤水分重分布阶段, 选择降雨入渗结束时刻和重分布的第 5 天、第 10 天、第 15 天结束时刻的淋溶通量作为重分布阶段第 0~5 天、第 6~10 天、第 11~15 天及第 15~20 天的 Atrazine 平均淋溶通量。这样的选择, 使得我们能够用不同时段内 Atrazine 的最大累积淋溶通量来估计该农药淋溶的最大风险。

模拟计算表明: 降雨入渗阶段结束时, 穿过 (penetrate) 研究区域土壤耕层 20 cm 深度处的 Atrazine 的最大累积淋溶量为 24.126 g, 占该农药施加量的 17.87%; 整个降雨入渗—重分布阶段结束时, 通过土壤 20 cm 深度处的 Atrazine 最大累积淋溶量为 101.809 g, 这表明: 施加到该区域的 Atrazine 中, 有 75.41% 从土壤耕层被淋溶。图 9 和图 10 分别显示了降雨入渗和降雨入渗—重分布结束时刻, 研究区域内 20 cm 深度处土壤水流通量和 Atrazine 淋溶通量的空间分布。

由图 9 可见,在降雨入渗结束时刻,研究区域内的土壤水流通量在 20 cm 深度处基本上都达到了给定的降雨入渗强度($0.002083 \text{ cm min}^{-1}$),没有达到该水流通量的土壤剖面中的水分运动较慢;在降雨入渗一重分布阶段结束时刻,研究区域内土壤各剖面的水流通量在 20 cm 深度处有较大的差异,这是

由于各剖面的土壤质地的差异导致持水和导水特性的不同而造成的。图 10 表明,降雨入渗和降雨入渗一重分布结束时刻 Atrazine 的淋溶通量在研究区域内的空间分布格局是一致的。显然,具有较大 Atrazine 淋溶通量的土壤剖面是田间对浅层地下水污染具有潜在威胁的地方。

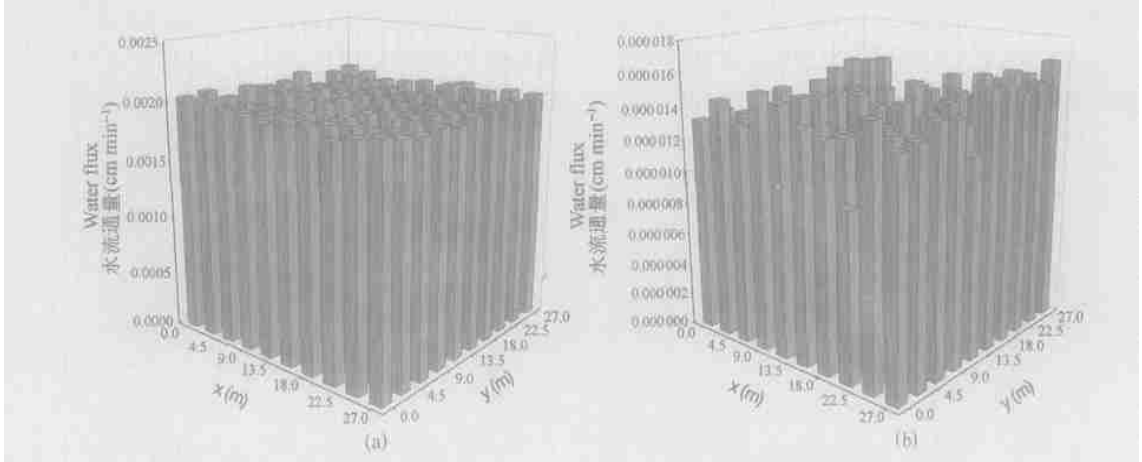


图 9 降雨入渗结束时刻(a)和降雨入渗一重分布结束时刻(b)的土壤水流通量

Fig. 9 Spatial distributions of water flow flux at the specific soil depth in the sampling area at the end of the infiltration (a) and infiltration-redistribution (b) processes

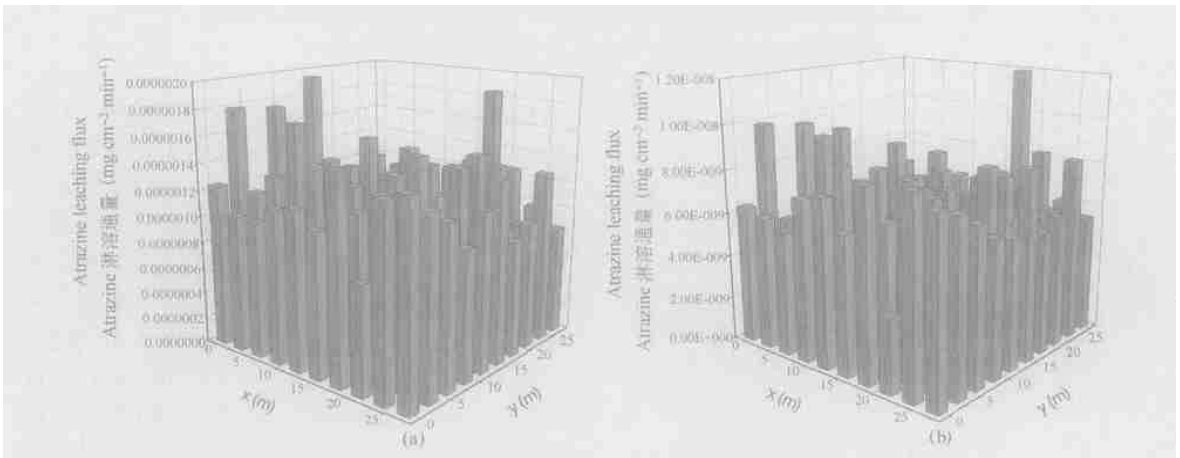


图 10 降雨入渗结束时刻(a)和降雨入渗一重分布结束时刻(b)的 Atrazine 淋溶通量

Fig. 10 Spatial distributions of atrazine mass flux at the specific soil depth in the sampling area at the end of the infiltration (a) and infiltration-redistribution (b) processes

3 结 语

由于农药这一有机化学污染物质在土壤中的运移受到土壤物理、化学和生物特性的综合影响,特别是田间土壤特性的空间变异性,使得精确模拟农田尺度下非饱和带土壤中农药淋溶动态非常困难。本文以 Atrazine 作为研究对象,通过田间取样测定了

100 个土壤样品的机械组成,利用 ROSETTA 软件间接获得了土壤样品的 van Genuchten 型水力学参数,并进一步得到了土壤溶质运移的弥散度,同时,由实测土壤样品的有机碳含量计算得到了 Atrazine 在土壤中的吸附常数。接着,使用传统的统计方法对样品的测试数据进行了统计分析,获得了采样区内土壤样品的统计特征,并应用半方差函数和 Kriging 方法对吸附参数的统计特征进行了分析。在获得以上

参数在采样区内二维平面上的空间分布的基础上, 将土壤中的三维流动和输运问题依据柱模型假设简化为一系列一维土壤的水流运动和溶质运移问题, 把 $27\text{ m} \times 27\text{ m}$ 的采样区(代表 $30\text{ m} \times 30\text{ m}$ 的研究区域)内 100 个采样点所在的土壤剖面, 视为 100 个在水平方向上没有能量和质量相互交换作用、在垂直方向上均质的一维土柱, 运用 HYDRUS-1D 软件对 Atrazine 在采样区内各土壤剖面的运移动态进行了数值模拟。数值算例是由实际背景简化设计得到, 算例中同时考虑了土壤水力学参数、Atrazine 运移参数和吸附参数的空间变异性, 忽略了 Atrazine 在土壤中降解参数的空间变化。结果表明: 在面积为 900 m^2 的研究区域内, 若按 1.5 kg hm^{-2} 的 Atrazine 有效成分一次施用该农药 135 g, 而后发生了一场雨量为 90 mm、雨强为 30 mm d^{-1} 、降雨历时为 3 d 的较大降雨, 则在降雨入渗结束时刻, 采样区土壤中 Atrazine 的最大平均浓度为 0.75 mg L^{-1} , 对应的土壤剖面的穿透深度为 12 cm, 在采样区各土壤剖面上该农药残留浓度小于 $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 所对应的土壤深度范围是 40~ 60 cm; 在降雨入渗—重分布结束时刻, 采样区土壤中 Atrazine 的最大平均浓度为 0.55 mg L^{-1} , 相应的土壤穿透深度仍为 12 cm, 而该农药在采样区各土壤剖面上的残留浓度小于 $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 所对应的土壤深度范围是 52~ 90 cm。整个采样区内, 表层土壤 20 cm 埋深处, Atrazine 的淋溶通量的变异系数 CV 为 27.44%, 为中等变异。Atrazine 在采样区内 70、2、4、5、6 号点所在的土壤剖面较易淋溶, 它们是浅层地下水环境的脆弱点(带)。在降雨入渗和降雨入渗—重分布阶段结束时, Atrazine 从耕层淋溶的累积淋溶量分别占该农药施用量的 17.87% 和 75.41%。

尽管本文对 Atrazine 在农田尺度土壤中的运移动态进行了数值预报, 但算例的条件仅限于降雨入渗—重分布, 没有考虑土壤蒸发和植物蒸腾对该农药运移的影响。虽然考虑了土壤非饱和和水力传导度、溶质运移弥散度和土壤吸附参数的空间变异性, 但 Atrazine 降解参数的空间变化并未加以考虑。此外, 基于柱模型假设, 将三维运移问题简化为一维问题, 虽考虑了土壤在水平方向上的非均质性, 但不能模拟垂向上非均质的土壤剖面, 而且, 若模拟的尺度扩大, 即使是一维土柱的数量也是巨大的, 其模型数值解的计算工作量将变得十分庞大。所有这些问题都是我们今后需要加以研究的。

参考文献

- [1] 农药商品大全编委会. 农药商品大全. 北京: 中国商业出版社, 1998. 641. Board of Commercial Pesticide Encyclopedia. Commercial Pesticide Encyclopedia (In Chinese). Beijing: China Commercial Press, 1998. 641
- [2] Cann C. Equations of atrazine transfer from agricultural land to surface water. *Phys. Chem. Earth*, 1995, 20(3/4): 359~ 367
- [3] Birteln S, Devillers J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere*, 1996, 32(12): 2 441~ 2 456
- [4] Kruger E L, Somasundaram L, Kanwar R S, *et al.* Movement and degradation of [^{14}C] atrazine in undisturbed soil columns. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, 12: 1 969~ 1 975
- [5] Gaber H M, Inskip 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
- [6] Femanich K J, Bland W L, Lowery B, *et al.* Irrigation and tillage effects on atrazine and metabolite leaching from a sandy soil. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 1 291~ 1 299
- [7] Seybold C A, Mersie W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 1 179~ 1 185
- [8] Ren J, Jiang K. Atrazine and its degradation products in surface and ground waters in Zhangjiakou district, China. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(19): 1 612~ 1 615
- [9] 任晋, 蒋可, 周怀东. 官厅水库水中阿特拉津残留的分析及污染来源. *环境科学*, 2002, 23(1): 126~ 128. Ren J, Jiang K, Zhou H D. The concentration and source of atrazine residue in water of Guanting Reservoir (In Chinese). *Environ. Sci.*, 2002, 23(1): 126~ 128
- [10] Grerer M, Martens D, Gavlik B M, *et al.* Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. *Chemosphere*, 2002, 47: 455~ 466
- [11] Lafrance P, Banton O. Implication of spatial variability of organic carbon on predicting pesticide mobility in soil. *Geoderma*, 1995, 65: 331~ 338
- [12] Persicani D. Evaluation of soil classification and kriging for mapping herbicide leaching simulated by two models. *Soil Tech.*, 1995, 8: 17~ 30
- [13] Persicani D. Pesticide leaching into field soils: Sensitivity analysis of four mathematical models. *Ecol. Model.*, 1996, 84: 265~ 280
- [14] Persicani D, Gasparetti G, Siro P, *et al.* Measurement and simulation of atrazine and alachlor leaching into two field soils. *J. Contam. Hydrol.*, 1995, 19: 127~ 144
- [15] Persicani D, Siro P, Gasparetti G, *et al.* Comparison of measured and simulated atrazine mobility in two alluvial soils. *Soil Tech.*, 1996, 9: 281~ 298
- [16] Novak J M, Mooman T B, Cambardella C A. Atrazine sorption at the field scale in relation to soils and landscape position. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 1 271~ 1 277
- [17] Jacques D, Mouvet C, Mohanty B, *et al.* Spatial variability of

- atrazine sorption parameters and other soil properties in a podzolvisol. *J. Contam. Hydrol.*, 1999, 36: 31~ 52
- [18] 谢永华, 黄冠华. 土壤水张力时变空间结构的初步研究. *水科学进展*, 1999, 10(2): 113~ 117. Xie Y, Huang G. Preliminary study on time-spatial variability of soil-water pressure (In Chinese). *Advances in Water Science*, 1999, 10(2): 113~ 117
- [19] 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1989. 23~ 42, 67~ 75. Agricultural Chemical Professional Board of Soil Science Society of China. ed. *General Analytical Method of Soil Agricultural Chemical* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1989. 23~ 42, 67~ 75
- [20] Šimštek J, Šejna M, van Genuchten M Th. The HYDRUS-1D software package for simulating water flow, heat, and solute transport in one-dimensional variably saturated media. Version 2. 0. IGWMT-TPS-70, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado. 1998
- [21] 陈国平编著. 夏玉米的栽培. 北京: 农业出版社, 1994. 1, 77. Chen G P. ed. *Cultivation of Summer Maize* (In Chinese). Beijing: Agricultural Press, 1994. 1, 77
- [22] Warrick A W. *Soil Physics Companion*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003. 59, 345
- [23] Ahrens W H. *WSSA Herbicide Handbook*. 7th Ed. USA: Campaign, Illinois 61821—3133. 1994. 20~ 22
- [24] 郑斐能, 洪锡午, 韩德元, 等. 农药使用技术手册. 北京: 中国农业出版社, 2000. 220~ 221. Zheng F N, Hong X W, Han D Y, et al. *Technical Manual of Pesticide Usage* (In Chinese). Beijing: China Agricultural Press, 2000. 220~ 221
- [25] Schaap M G. Rosetta (Ver 1. 1). U. S. Salinity Laboratory, ARS-USDA, Copyright (C) 1999
- [26] Perfect E. A pedotransfer function for predicting solute dispersivity: Model testing and upscaling. *In: Pachepsky Y, Radcliffe D E, Selim H M. eds. Scaling Methods in Soil Physics*. CRC Press, 2003. 89~ 96
- [27] Perfect E, Sukop M C, Haszler R. Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 696~ 701
- [28] Selim H M, Ma L. Transport of reactive solutes in soils: A modified two-region approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 75~ 82
- [29] Yates S R, Yates M V. *Geostatistics for waste management: A user's manual for the GEOPACK (Version 1. 0) geostatistical software system*. Interagency Agreement No. DW12932632. U. S. Environmental Protection Agency, ADA, OKLAHOMA, 1990

RISK ASSESSMENT OF ATRAZINE LEACHING IN SOIL AT FIELD SCALE LEVEL

Mao Meng^{1, 2} Ren Li^{1, 2*}

(1 Department of Soil and Water Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

(2 Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, MOE, Beijing 100094, China)

Abstract Risk assessment of leaching of pesticides at field scale level is of importance to protection of the groundwater environment. In this study, a total of 100 soil samples were taken from a field plot (27 m × 27 m), which was located in the suburbs of Beijing. Some physico-chemical properties were analyzed of all the samples. By means of soil pedotransfer function, van Genuchten type's hydraulic parameters were generated from measured values of soil particle size fraction and soil bulk density using ROSETTA code. Dispersivities of atrazine were indirectly obtained from water retention curves, and adsorption coefficients of atrazine in different samples were estimated based on measured soil organic carbon content. And then, according to the column-model-based assumption, and with the aid of HYDRUS-1D software, the infiltration-redistribution process simplified from the actual background was simulated for evaluating the maximum risk of atrazine leaching through the unsaturated soil. The results show that, under the condition of a rainfall lasting 3 days with precipitation being 90 mm and intensity 30 mm d⁻¹ and 20 days of redistribution afterwards, if the effect of evapotranspiration on soil water movement and atrazine transport was negligible, the maximum cumulative amount of atrazine leaching down through the tillage layer (20 cm) was 17.87% and 75.41% of the applied dose, respectively, at the end of the infiltration and of the infiltration-redistribution processes, and spatial variation of the distribution of leaching flux of atrazine in the sampled area was quite different. The predicted vulnerable zone of atrazine leaching can not only provide quantitative basis for rationalizing use of the pesticide for the sake of environment protection, but also supply important information for preventing shallow groundwater from atrazine contamination.

Key words Soil; Atrazine; Field scale; Leaching; Numerical simulation; Risk assessment