

农田生态系统中除草剂阿特拉津的环境行为及其模型研究进展

邓建才, 蒋 新*, 王代长, 卢 信, 郜红建, 王 芳

(中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室 210008)

摘要: 阿特拉津是世界范围内广泛使用的除草剂, 在曾经使用阿特拉津的国家的地下水、河流和湖泊中已经检测到阿特拉津的残留, 长期暴露在该有机污染物的环境中, 势必对动物的生殖与繁衍及人体的健康产生不良影响。介绍了阿特拉津国内外的研究情况, 着重评述了阿特拉津的吸附机制与影响因素、化学降解、生物降解、生态毒理学评价以及模型对其环境行为的描述, 旨在帮助理解田间阿特拉津迁移机制及其如何污染地下水。农田生态系统中阿特拉津的迁移规律决定其环境行为, 它是进行环境和健康风险评价的基础, 目前应用较多的迁移模型是经典的对流-扩散方程, 该模型已广泛运用于水土系统中化学物质的迁移, 且室内模拟的实验结果能较好解释田间现象, 因此, 开展阿特拉津在稳定流场饱和/非饱和室内土柱中的混合置换实验及批量平衡吸附实验, 可获得反映阿特拉津迁移的穿透曲线特性及阿特拉津吸附性能的分配系数, 结合数学模型拟合阿特拉津在土壤中非平衡迁移曲线, 用拟合参数预测不同深度土壤中阿特拉津浓度变化和累积淋溶量动态规律, 应该是今后研究工作的重点。

关键词: 农田生态系统; 阿特拉津; 吸附机制; 化学降解; 生物降解; 模型拟合

文章编号: 1000-0933(2005)12-3359-09 中图分类号: S181 文献标识码: A

Research advance of environmental fate of herbicide atrazine and model fitting in farmland ecosystem

DENG Jian-Cai, JIANG Xin*, WANG Dai-Zhang, LU Xin, GAO Hong-Jian, WANG Fang (State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(12): 3359 ~ 3367.

Abstract: Among the postemergent herbicides, atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-s-triazine) is the most commonly applied worldwide to control broadleaf and grassy weeds on both agricultural and non-agricultural land. It is, unfortunately, also very widely detected in surface water, subsurface water, and groundwater in the countries where it has been used. Due to long-term and chronic exposure to groundwater supplies, the presence of atrazine in groundwater underlying agricultural regions causes the potential animal reproductive and human health problems. This paper introduces advances in the domestic and international use of atrazine. It also provides a key review concerning atrazine's absorptive mechanism and influential factors (such as pH, soil organic matter, temperature, agricultural management practice, etc.), its chemical and biological degradation, its eco-toxicological assessment, and its closeness of fit with the CXTFIT mathematical model. The primary objectives for introducing progress in atrazine research are two fold. First, an evaluation of the potential for atrazine to contaminate groundwater requires an understanding of transport mechanisms that occur in the field, and second an

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(40325001); 国家重点基础研究发展规划(973)资助项目(2002CB410805)

收稿日期: 2004-06-27; 修订日期: 2005-05-12

作者简介: 邓建才(1974~),男,博士生,主要从事土壤环境化学与污染控制技术研究。E-mail: soilchem@issas.ac.cn

* 通讯作者 Author for correspondence. E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

Foundation item: Chinese National Outstanding Youth Fund (No. 40325001); National Basic Research and Development Program of China (No. 2002CB410805)

Received date: 2004-06-27; **Accepted date:** 2005-05-12

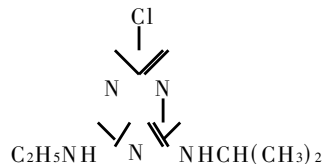
Biography: DENG Jian-Cai, Ph. D. candidate, mainly engaged in soil environmental chemistry and controlling pollutant techniques. E-mail: soilchem@issas.ac.cn

understanding of the behavior of atrazine is required for the evaluation of environmental and health risks.

Analytical solutions to the classical convection-dispersion equation (CDE), or alternative equations, have been widely used as models of chemical transport in the soil-water system. Although such models are limited to steady-state water flow conditions in homogeneous soils, they are especially useful for interpreting laboratory experiments. In fact, valuable information has been gained through their use. Transport regulation also governs the environmental behavior of atrazine in a farmland ecosystem. Physical and chemical nonequilibrium conditions can accelerate contaminant transport and have important consequences on the fate of atrazine. Under steady-state and saturated or unsaturated flow rate conditions, miscible displacement experiments and equilibrium adsorption batch experiments in a soil column indoors can be conducted to acquire breakthrough curves (BTCs) that reflect the characteristics of atrazine transport and to depict the partitioning coefficient of atrazine adsorption to a soil. Also application of a mathematical model to atrazine transport in the farmland ecosystems' soils can be used to fit nonequilibrium BTCs in order to acquire atrazine's quantitative cognition of the transport mechanism. Then parameters that the mathematical model simulates can be applied to predict the concentration variability and determine the amount of atrazine leached at different depths of the farmland ecosystems' soils. This should be key to future research work.

Key words: farmland ecosystem; atrazine; absorptive mechanism; chemical degradation; biological degradation; model fitting

阿特拉津(2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三氮苯),又名莠去津,分子式: $C_8H_{14}ClN_5$, 分子量为 215.69, 结构式为:



纯品为无色晶体, 熔点 $173 \sim 175$, 蒸汽压 4.0×10^{-5} Pa(20), 在水中的溶解度 $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (25), 正戊烷中为 $360 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二乙醚中为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 醋酸乙酯中为 $28000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲醇中为 $18000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯仿中为 $52000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [1]。在弱酸及弱碱介质中较稳定, 在较高温度下能被较强的酸和较强的碱水解。阿特拉津是在 1952 年由 Geigy 化学公司开发的一种除草剂, 1958 年申请瑞士专利, 1959 年投入商业生产 [2]。阿特拉津是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 1 年生禾本科杂草和阔叶杂草, 对某些多年生杂草也有一定的抑制作用。目前已在世界各国得到了大面积的推广使用。在美国阿特拉津被列为使用最广泛的除草剂之一, 每年喷洒 $4 \times 10^8 \text{ kg}$ [3], 占其除草剂使用量的 60% [4]。阿特拉津于 1965 年作为农药登录日本, 现在日本每年的生产量为 $1.75 \times 10^6 \text{ kg}$ 。我国从 20 世纪 80 年代初, 开始在华北和东北地区的玉米田广泛使用阿特拉津 [5,6], 近年来使用面积不断扩大, 1996 年阿特拉津全年的使用量为 $1.8 \times 10^6 \text{ kg}$, 1998 年为 $2.13 \times 10^6 \text{ kg}$, 1999 年为 $2.205 \times 10^6 \text{ kg}$, 2000 年为 $2.835 \times 10^6 \text{ kg}$ [7], 每年用量平均以 20% 的速度递增。

然而近年来, 在曾经使用过阿特拉津的国家的地下水、河流和湖泊中已经检测到阿特拉津残留 [8-10]。残留在土壤中的阿特拉津通过地表径流和淋溶渗漏等途径进入地表水和地下水, 从而对水生生态环境构成威胁 [11]。在我国北方地区, 地下水是主要的饮用水源, 这个问题就显得更为重要。美国制定的一级饮用水规程中将阿特拉津列为有害公众健康的污染物, 并限定一级饮用水中阿特拉津最大标准含量为 $3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [12]。加拿大饮用水中规定阿特拉津及其代谢产物的历史最大接受浓度为 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。欧共体已经将阿特拉津作为饮用水检测指标之一, 并规定其在饮用水中的含量不超过 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [13,14]。我国卫生部于 1996 年批准的阿特拉津最大残留量标准 (GB 16323-1996) 中规定其在玉米、甘蔗中的含量 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 另外, 还规定阿特拉津在地表水、 、 类水域中的特定项目标准值为 $3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (GHZB1-1999)。

阿特拉津使用的主要环境问题是其在土壤中的残留期长, 容易对后茬敏感的作物(如小麦、大豆、水稻等)产生药害。土壤中残留的阿特拉津还具有淋溶性, 易被雨水、灌溉水淋溶至较深土层, 或是随地表径流进入河流、湖泊, 对地下水和地表水造成污染 [15,16]。因此, 研究阿特拉津的迁移、转化以及在土壤中的持留等行为具有重要的环境意义。本文将阿特拉津在农田生态系统中发生的一系列物理、化学和生物反应等方面进行评述。

1 农田土壤中阿特拉津的吸附

阿特拉津进入土壤后出现的吸附过程直接影响其在吸附态和溶解态之间的分配。吸附与溶解平衡体系中的阿特拉津因其在土壤溶液中浓度的减少, 吸附态阿特拉津将部分解吸。可见, 土壤中阿特拉津的吸附与解吸行为是支配其生物有效性和持久性的重要因素之一 [17,18]。在大多数情况下, 土壤的有机、无机组分都能吸附除草剂。两者对除草剂吸附的相对重要性取决于这些组分的含量、分布和性质以及除草剂本身的化学性质等。在土壤无机胶体中, 蒙脱石广泛存在于农田土壤中, 且具有较大的比

表面积和较高的吸附容量,对阿特拉津具有最强的吸附能力。阿特拉津在不同粒度的土壤蒙脱石上的吸附常数 K_f 值的范围在 0.01 和 1334 之间,其变化规律是随颗粒表面电荷密度的增加而减小。研究表明,粘土颗粒表面的有机包裹物在粘土对阿特拉津产生亲合力的贡献中占 68%^[19-21]。

由于土壤胶体成分差异,阿特拉津在土壤中的吸附机理是非常复杂的。在一般情况下,阿特拉津与土壤有机、无机胶体间存在着离子键、氢键、电荷转移、共价键、范德华力、配体交换、疏水吸附和分配、电荷-偶极和偶极-偶极等作用力。由于化合物和土壤的性质不同,其吸附机制亦不同^[18]。许多学者应用 X 射线衍射图谱、红外光谱、电子自旋共振谱、荧光光谱、同步扫描荧光光谱、高分辨率核磁共振谱和穆斯堡尔谱以及放射性同位素标记化合物等技术探明^[22-26]:在溶液中呈阳离子态或可接受质子的阿特拉津,一般可通过离子键机制吸附(图 1a);在土壤中部分非离子极性的阿特拉津可与土壤有机质或腐植酸类物质形成氢键而被吸附(图 1b);腐植酸中的对苯二醌也有能力从非离子或非极性的阿特拉津的氨基或苯环的 N 上吸收电子形成电荷转移配位(图 1c),此种吸附机制仅存在于土壤腐植酸上^[23,27-29]。在吸附剂的一定部位通过范德华力实现吸附,其作用力随着阿特拉津分子和离吸附剂表面距离的减小而增大。阿特拉津在铁氧化物表面的吸附机理仍知之甚少^[30],但 Bonneau 等人认为,在 pH < 8 的土壤中,铁氧化物只能吸附带负电的化合物,因为土壤溶液的 pH 值低于铁氧化物的等电点(pH 8~9),而使氧化铁的胶体带正电荷^[31]。当前,对阿特拉津的吸附机制仍存在较大分歧^[32,33]。阿特拉津在土壤胶体上的吸附过程,往往是多种机制共同作用的结果,只不过是其中一种作用力起着支配地位而已。

杨炜春等人研究了纯粘土矿上阿特拉津的吸附情况,结果发现,在不对粘土矿作任何处理的条件下,其表面吸附阿特拉津的量只有 $0.0043 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[24]。可见,粘土矿对阿特拉津的吸附较弱。阿特拉津在土壤中的吸附主要取决于有机质含量。但在农田土壤环境中,阿特拉津吸附是非平衡的^[34-36]。这种吸附非平衡可能出现在阿特拉津的迁移期间。当阿特拉津很快地通过土壤单元时,吸附还来不及达到平衡就迁移出去,或者土壤对阿特拉津的吸附作用非常强时,溶液中的阿特拉津迁移不足以补充土壤吸附的量,这两种情况都会使阿特拉津总是处于一种非平衡的吸附状态。因此,吸附的非平衡是影响阿特拉津在土壤中迁移的重要因素。阿特拉津非平衡吸附既有物理的,也有化学的。物理的非平衡吸附主要是土壤中径流的变化;化学的非平衡吸附则主要涉及到阿特拉津在土壤有机质中的吸附。

阿特拉津的吸附除了受到土壤胶体组分、土壤溶液 pH、有机质含量和农业管理实践的影响外^[37-39],温度和表面活性剂对阿特拉津的吸附也有较大的影响。溶液中的阿特拉津被吸附到土壤胶体上引起的熵变要比从溶液中发生缩合反应所需要的热量大,因而与温度有很大的关系。在慢吸附阶段,阿特拉津在土壤有机物结构孔间扩散是一个活化过程,可以用 Arrhenius 方程表示对温度的依赖关系。在快吸附阶段,阿特拉津在短时间内吸附焓近似为零。因此,阿特拉津从溶液到土壤相快速的迁移被认为是未活化的,并与焓变无关。

较低浓度的表面活性剂可以显著地改变土壤物理和化学性质,从而影响除草剂在土壤中的吸附行为。这种影响是双向的,因为吸附的表面活性剂能增加阿特拉津对土壤的亲合力,液相中的表面活性剂则可增加阿特拉津对溶液的亲合力,这时表面活性剂的净影响取决于吸附增加占优势还是溶解增加占优势^[18,21]。

2 农田土壤中阿特拉津的转化

阿特拉津的结构较稳定,降解速度缓慢,其在土壤中的残留半衰期为 28~440d。阿特拉津在环境中分布广泛,目前,世界上许多国家和地区的地表水或地下水中已检测出阿特拉津及其降解产物。阿特拉津在土壤中的转化有化学作用,也有生物作用。试验表明,在弱碱性土壤中阿特拉津主要以生物转化方式为主;在强酸性土壤中,主要以化学降解为主;在弱酸性土壤中,同时存在微生物降解和化学降解^[40],土壤中阿特拉津转化降解的最终产物为二氧化碳和氮氧化物。

2.1 土壤中阿特拉津的化学降解

2.1.1 阿特拉津的水解反应 水解反应是许多农药化合物降解的主要步骤。一些农药的水解反应是非生物性的,并由于土壤的吸附催化作用,水解反应有时在土壤系统中比在相应的无土的水系统中要快。资料表明^[41],水解反应对土壤中阿特拉津的降解起着重要作用,这些资料是以灭菌的土壤系统和未灭菌的土壤系统,有土系统和无土系统,土壤性质和土壤与溶液的比率对水解影响的评价以及模拟土壤系统中的水解机制研究为基础。根据土壤性质和吸附特点,Armstrong 等人^[42,43]提出了阿特拉津吸附催化水解模式(图 2)。

土壤的 pH 值对阿特拉津在土壤中的水解过程有着强烈的影响,而土壤中有机的存在则增强了这种影响^[44]。在实验室,25 和 pH 5~9 时,阿特拉津可能稳定 30d 而浓度没有变化^[45]。25 和 pH 4 条件下阿特拉津的半衰期为 244d,然而添加 2% 腐植酸可将半衰期降至 1.73d^[46],表明阿特拉津可能受到催化。也有报道说在 pH 值 2.9、4.5、6.0 和 7.0 时,添加 $5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的富里酸,阿特拉津的半衰期分别为 34、8、174、398 和 742d。阿特拉津水解产物为 2-羟基阿特拉津。

2.1.2 阿特拉津的光化学降解 阿特拉津吸收光能后可进行光解作用。阿特拉津吸收的光能可通过各种方式释放出来,其中能量释放的一种方式是在光化学反应的初始阶段,常常伴随着化学键高度松动、分裂成游离基^[47],光化学反应可能

是异构化作用、取代作用的结果。阿特拉津对光化学的敏感性表明,光解反应在降解土壤中的阿特拉津方面有着潜在的重要性,也是决定其在土壤中残留期长短的最重要的因素之一^[48]。

用紫外光照射阿特拉津可引起其对紫外光吸收的改变;化合物颜色从白色变成浅灰色。用远紫外光引起的变化最大。在滤纸上阿特拉津化合物光解有类似的结果。研究土壤中阿特拉津的光解主要在于如何排除吸附、挥发、物理化学降解或生物降解等因子的影响^[1,41,49]。紫外光光解与太阳光照射实验的结果有同样的规律性,即酸性和碱性土壤均有促进阿特拉津在土壤中光解的作用。在中性左右的土壤中阿特拉津的光解速率会有一个最小值。 H^+ 和 OH^- 离子对阿特拉津的光解产生了一种催化作用。土壤中腐殖酸和表面活性剂的存在均会增加阿特拉津的光解速率,二者对土壤中阿特拉津的光解催化机理完全不同,前者主要表现为表面吸附效应,后者则表现为溶解效应。这 2 种化合物同时存在对土壤中阿特拉津光解的加速作用比它们单独存在时要大,但比它们单独存在时光解效果的线性加和要小^[50]。实验表明:阿特拉津降解反应所需活的化能为 $2.6 \times 4.18 kJ \cdot mol^{-1}$,当反应体系中存在光催化剂 TiO_2 、 ZnO 或 Fe_2O_3 时,由于这些催化剂能降低反应活化能,阿特拉津的光降解速率加快,环境中的母体化合物消解速度加快^[51]。

2.2 土壤中阿特拉津的生物降解

2.2.1 阿特拉津的微生物降解

阿特拉津在世界范围内已经使用了近 50a,其在环境中的行为也引起广泛重视。因此,研究这种除草剂的生物降解机理十分必要。虽然自 1982 年以来先后在诺卡氏菌属 (*Nocardia*)、红球菌属 (*Rhodococcus*)、不动杆菌属 (*Acinetobacter*)、土壤杆菌属 (*Agrobacterium*) 和假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 等多个细菌属中分离到降解阿特拉津的菌株,但直到 20 世纪 90 年代中期,对这一生物降解过程所涉及到的基因、酶和中间代谢物仍知之甚少。自 1995 年 Wackett 实验室从施用过阿特拉津的土壤中分离到假单胞菌 ADP 菌株以后,阿特拉津的生物降解机理研究获得了迅速发展。此后,又从根瘤菌属 (*Rhizobium*) 以及棍状杆菌属 (*Clavibacter*) 和产碱杆菌属 (*Alcaligenes*) 等多个细菌属和真菌属中分离到降解阿特拉津的细菌菌种^[52]。

栖息于土壤的微生物在阿特拉津生物转化方面发挥了重要作用。微生物参与阿特拉津的分解,使阿特拉津发生羟基化、脱氯、脱氨基作用,形成去乙氨基阿特拉津 (DEA)、去异丙氨基阿特拉津 (DIA)、羟基化阿特拉津 (HA)、脱乙氨基羟基化阿特拉津 (DEHA)、去异丙氨基羟基化阿特拉津 (DIHA) 和脱乙氨基去异丙氨基羟基化阿特拉津等一系列阿特拉津的衍生物^[53,54]。

土壤微生物对阿特拉津的分解能消除其残留,减少对生态环境的影响。微生物对阿特拉津降解的实质是酶促反应。现已证明假单胞菌 ADP 降解阿特拉津的前 3 步反应需要 3 种酶^[55]:阿特拉津氯水解酶 (*AtzA*),催化阿特拉津水解脱氯反应,产生羟基阿特拉津;羟基阿特拉津乙氨基水解酶 (*AtzB*),催化羟基阿特拉津脱酰氨基反应,产生 *N*-异丙基氰尿酸胺和 *N*-异丙基氰尿酸胺异丙基氨基水解酶 (*AtzC*),转化 *N*-异丙基氰尿酸胺,生成氰尿酸和异丙胺。编码这 3 种酶的基因已被分离并测定了核苷酸序列。de Souza 等^[56]通过对添加和不添加阿特拉津的菌株质粒分析,细菌杂交和质粒结合转移试验表明 *AtzA*、*B* 和 *C* 基因可能位于 96kb 的接合性质粒上,这是一种普遍现象。de Souza 等^[57]用 PCR 扩增技术,以假单胞菌 ADP 菌株的 *AtzA*、*B* 和 *C* 基因的两端序列为引物,以另外几种降解阿特拉津的细菌的 DNA 为模板,合成出了与 *AtzA*、*B* 和 *C* 基因同源的 DNA 序列,DNA 序列分析结果表明,来自不同菌株的 *AtzB* 基因其序列完全相同,而这些菌株的 *AtzA* 基因的同源性为 99% ~ 99.3%,*AtzC* 基因的同源性为 99.8% ~ 100%,表明阿特拉津降解基因是高度保守的。Nagy 等^[58]发现红球菌 N186/21 中的细胞色素 P-450 系统在阿特拉津的降解过程中起重要作用,并认为 N186/21 的基因 *thcB* 编码细胞色素 P-450 酶。阿特拉津降解酶有的是微生物固有的,有的是变异产生的,降解酶往往比产生这类酶的微生物菌体更能忍受异常环境条件,并且酶的降解效果远胜于微生物本身,特别是对低浓度阿特拉津。因此,利用降解酶是净化阿特拉津残留的有效手段。

影响阿特拉津微生物降解的主要条件是温度、微生物菌属、土壤含水量和有机物含量等因素。温度通过调节微生物的活性来影响阿特拉津的降解速率。土壤水中的有机碳浓度能影响微生物的生长,有机碳的浓度越高,则残留的除草剂阿特拉津的降解越快。土壤含水量适度的增加也能使微生物的生长加快,从而加快阿特拉津的降解速率。在阿特拉津的微生物降解过程中,

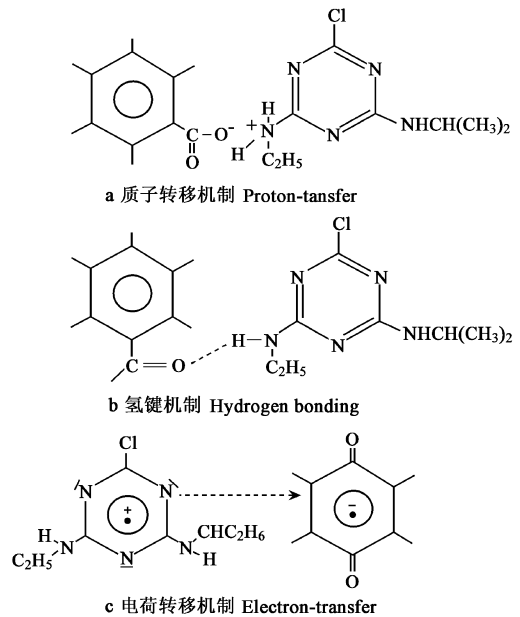


图 1 土壤中阿特拉津的吸附机制

Fig. 1 The adsorptive mechanism of atrazine in soil

微生物数量的多少从本质上决定了阿特拉津被降解的程度和速率, 反过来, 长期施用阿特拉津能影响土壤微生物体系结构和土壤功能^[59]。

2.2.2 阿特拉津在植物体内转化 植物可以通过根系和叶表面吸收阿特拉津。阿特拉津在植物体内发生的基本降解反应是其与谷胱甘肽作用生成可溶于水的结合体。在高粱的叶片中, 在 7h 内就有 62% 被吸收的阿特拉津转化为溶于水的 *s*-(4-乙胺基-6-异丙氨基-2-均三氮苯) 谷胱甘肽和 γ -L-谷酰基-*s*-(4-乙胺基-6-异丙氨基-2-均三氮苯)-L-半光氨酸^[60]。在高粱根部施用阿特拉津 20d 后, 在高粱体内发现了另外几种可溶于水的由谷胱甘肽和 γ -L-谷酰基半光氨酸与阿特拉津的结合体所形成的代谢物, γ -L-谷酰基半光氨酸的结合体是直接由谷胱甘肽和阿特拉津的结合体在植物体内生成的, 而不是由于 γ -L-谷酰基半光氨酸和阿特拉津缩合的结果。谷胱甘肽或 γ -谷酰基半光氨酸的残基对阿特拉津中氯原子的取代也可发生在甘蔗植株中。已经确定, 玉米、高粱、甘蔗、宿根高粱等作物体内的谷胱甘肽-*s*-转移酶能使阿特拉津在这些作物体内失去活性, 从而使这些作物不致于遭受伤害。该酶能对还原的谷胱甘肽与有机卤代化合物生成的结合体起催化作用。这种酶的活性是阿特拉津在高等植物体内解毒和选择性作用的主要因素。但阿特拉津也可以使水稻、大豆等作物致毒, 机理是通过阻挡植物光合体系中的电子的转移, 这种阻挡导致叶绿素破坏、碳水化合物合成的受阻、碳源的还原以及细胞中 CO_2 的产生。

3 阿特拉津的生态毒理学

阿特拉津对水体中的低等动物毒性极大^[61]。当阿特拉津的浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 能使水底节肢动物的数量减少一半, 长期接触阿特拉津的雌雄黑鲈体内酮丁糖和求偶激素雌二醇浓度增加, 但蜻蜓和鞘翅目的幼虫数量却增加了一倍。由于水体中阿特拉津直接的毒性作用或对食物链的破坏, 从而对所有的水生植物产生不良影响。阿特拉津对绿藻生长的影响表现为阻碍绿藻细胞数量的增加, 其作用机理与阿特拉津对水稻等作物的致毒机理相似^[62-64]。土壤中的阿特拉津能刺激黄曲霉、托姆青霉、蠕形青霉的繁殖, 对土壤中微生物产生毒害作用, 显著降低土壤微生物生物量碳的含量^[65-67]。

长期接触阿特拉津会导致动物早期卵巢癌和乳腺癌的发生^[46,68]。每天强制给出生 46~48d 后的小鼠喂食浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体重的阿特拉津的试验表明, 小鼠体内睾丸激素的浓度显著下降大约 50%, 阿特拉津能抑制睾丸激素的产生, 但小鼠体内羟基胆固醇的存在能减轻甚至阻止阿特拉津对睾丸激素的抑制作用, 目前, 仍然不清楚阿特拉津对睾丸激素的作用机理^[69]。也有人将蝌蚪放在含有不同浓度阿特拉津的水中, 结果发现, $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阿特拉津水溶液就能导致青蛙产生雌雄同体现象, 研究者们还将雄性青蛙放在浓度为 $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阿特拉津水中观察, 青蛙体内睾丸激素的浓度显著下降^[70,71]。当把在含有阿特拉津的淡水中喂养的大麻哈鱼转移到与淡水中含相同阿特拉津浓度的海水中时, 大麻哈鱼能降低了在海水中生存的能力^[72]。据报道^[73], 阿特拉津可能对人体具有致癌性, 长期接触阿特拉津会导致乳腺癌和卵巢癌的发生, 也可能造成人类心血管系统发生问题和再生繁殖困难。因此, 阿特拉津已被列为环境荷尔蒙的可疑物质。

4 农田土壤中阿特拉津的迁移

农田土壤中有机污染物的迁移过程是极其复杂的。国外学者进行大量的室内和田间试验, 一致认为室内混合置换实验获得的穿透曲线能表征有机污染物浓度随时间变化的特征^[74,75]。阿特拉津在迁移过程中出现的非平衡性归因于受时间限制的能延缓土壤中阿特拉津迁移的物理、化学过程^[76]。物理非平衡过程是指存在于大孔隙动态水和微孔隙静态水间的受扩散控制的溶质质量传递。通常情况下, 土壤中吸附或非吸附的溶质都受到物理非平衡性的影响, 尤其是在结构发育良好的土壤中, 物理非平衡性表现更为明显。化学非平衡过程指的是土壤中吸附物和吸附剂间或吸附剂间的限速反应和物质扩散^[77]。相对物理非平衡而言, 只有被土壤吸附的溶质才受到化学非平衡的影响^[75]。吸附是一个快速的受熵驱动的过程^[78], 而土壤中有机污染物在迁移过程中出现的吸附过程既有快速平衡, 也有受时间制约的慢吸附平衡^[79]。

国外学者运用数学模型对室内土壤中阿特拉津的迁移进行研究^[75,80,81]。Gamerding 等人采用两点/两区模型来描述物理或化学非平衡过程所造成的阿特拉津迁移穿透曲线的不对称性即曲线拖尾现象。结果表明, 拟合的阿特拉津迁移的穿透曲线与测定的穿透曲线间呈现出良好的相关性, 两点/两区模型的应用提供了区分阿特拉津迁移过程的机会, 但当土壤环境中阿特拉津的迁移受到物理与化学非平衡共同作用时, 两点/两区模型不能区分任何一个非平衡过程^[79]。Zhang 等人应用 Lattice

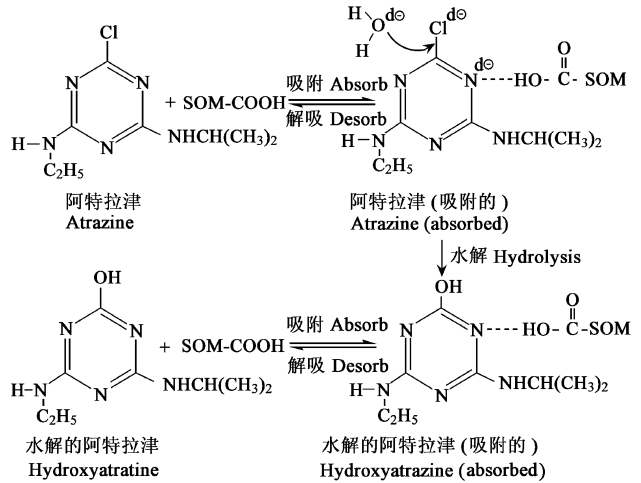


图 2 土壤中阿特拉津的吸附-催化水解^[42,43]

Fig. 2 The adsorption and catalysis hydrolysis of atrazine in soil^[42,43]

Boltzmann Model(LBM) 模型拟合室内土柱中阿特拉津迁移得到的结果基本与运用两点非平衡模型拟合的结果具有良好的比较性^[82]。在两点非平衡模型的基础上, Amacher 等人提出了化学非平衡多级反应模型(MRM)^[83], Selim 等人则提出化学非平衡的二阶模型(SOM)^[84]。Ma 等人运用 MRM 和 SOM 拟合预测土柱中阿特拉津的迁移。结果发现, SOM 对土壤中阿特拉津滞留和迁移描述的精度高于 MRM 描述的精度, 此外, 集成了两区物理非平衡模型(MIM) 的 SOM 复合模型能显著提高对实验土柱中阿特拉津迁移的预测能力, 而 MIM 与 MRM 集成的复合模型不能提高阿特拉津的预测精度^[85]。Chen 等人对 γ -分布位点模型(GS)、两点一阶吸附模型(TSFO) 和两点球面扩散模型(TSSD) 拟合土壤中阿特拉津迁移的灵活性进行了比较^[73]。结果表明, 模型预测阿特拉津的灵活性是 GS > TSSD > TSFO。因为 GS 模型假设存在非平衡吸附位点的连续体, 不受吸附平衡时间影响的 GS 模型表征了大范围的涉及整个吸附过程的吸附位点的变化情况; TSSD 和 TSFO 模型皆用 Freundlich 吸附等温线描述平衡吸附位点的吸附过程, 前者把吸附过程想象为发生在吸附区域的扩散过程, 后者则认为是一阶质量传递过程^[86]。

利用数学模型对阿特拉津迁移过程进行模拟时, 需要确定其迁移参数。参数确定成了阿特拉津在多孔介质中迁移研究的一个极其重要和屡待解决的问题。土壤物理与化学界许多科学家已投入大量精力, 寻求描述有机污染物在多孔介质中迁移模型参数的确定方法。总的来说, 有机污染物迁移参数的确定方法可分为两大类: 一类是直接测定法, 另一类是间接确定法。间接确定法有最小二乘法、矢量法以及极大值法, 这类方法存在收敛性和参数唯一性问题; 直接方法一般所采用数学模型, 在稳定或非稳定条件下测定溶质浓度的时空变化, 来获取其迁移参数。而有机污染物饱和度分布的测定技术成为目前多相流室内模拟研究的最大障碍, 由于缺乏定量化的实验数据, 使得数学模型的验证缺少可靠的依据, 在一定程度上限制了模型研究的发展^[87, 88]。当前人们运用宏观数学方法研究土壤污染状况, 深入开展污染物在土壤环境中反应过程的微观机理研究, 建立正确的多相流流动特性参数模型。由于受到参数尺度效应的影响, 对于在描述污染物的弥散过程时, 许多复杂的天然多孔介质可能不存在所谓的典型单元体, 因此, 必须从随机模型的角度出发来研究有机污染物在农田土壤中的迁移过程, 同时为实验室确定参数提供简洁的手段。

Azevedo 等人在田间条件下研究了冲积土和砂土中阿特拉津的迁移^[89]。研究结果表明: 冲积土壤的物理性质不利于阿特拉津向深土层迁移, 但高强度灌溉可使阿特拉津迁移到深土层。对砂土而言, 由于阿特拉津施入土壤几天后遭遇强降雨事件, 土壤中阿特拉津有明显移动, 高强度灌溉也可使砂土中阿特拉津向深土层迁移。在冲积土和砂土中都没有发现阿特拉津的残留积累, 但最高浓度总出面在 2 种土壤的表土层(0~10cm)。Khakural 等人运用 Leaching Estimation and Chemistry Model-pesticide (LEACHP) 模型对 2 种不同耕作制度下的 3 种土壤中阿特拉津的迁移进行模拟, 结果表明^[90]: 对于不同耕作制度和所有的采样时期, LEACHP 能精确地预测 3 种土壤中阿特拉津峰浓度出现的深度。LEACHP 能较合理地预测阿特拉津在砂壤土剖面中迁移的深度和浓度。对粉砂壤土和粘壤土而言, 在相对干旱的年份, LEACHP 能较合理地预测阿特拉津在土壤剖面中迁移的深度和浓度; 在相对湿润的年份, 尤其是当阿特拉津迁移深度超过 45cm 后, LEACHP 不准确地预测土壤剖面中阿特拉津的浓度。因此, 在使用 LEACHP 时, 应该意识到模型的不足, 特别是将在结构发育良好的土壤上, 又加上有利于产生优势流的气候条件, LEACHP 预测的结果存在较大的误差。Azevedo 等人运用 Root Zone Water Quality Model(RZWQM) 预测不同耕作制度下土壤剖面中阿特拉津的浓度分布, 并用最大误差(ME) 和决定系数(CD) 两个统计参数作为模型预测能力的评价指标^[91]。结果表明, RZWQM 模型能正确预测阿特拉津在土壤剖面中的渗透深度, 并且预测与测定的阿特拉津浓度在同一个数量级范围内。然而, 预测值与观测值之间存在显著差异, 尤其是在作物生长后期, 模型过高估计了土壤剖面中阿特拉津的浓度。此外, RZWQM 模型不能显示不同耕作对阿特拉津浓度在土壤剖面内分布影响。因此, 运用 RZWQM 预测亚表层土壤中阿特拉津的迁移时, 要考虑大孔隙流、标化分配系数 K_{oc} 的变异、阿特拉津半衰期随深度的变化以及施用阿特拉津后土壤表面截留等因素的影响。可见, 开发能模拟农田生态系统中化学物质迁移的数学模型, 需要考虑每天最低和最高土温、风速、接受的太阳短波辐射量、蒸发和相对湿度等气象资料; 土壤剖面内每层土壤类型、容重、孔隙度、土壤含水量、水力参数、机械组成及土壤质地等土壤基本物理性质资料; 除草剂半衰期、溶解度、蒸汽压和标化分配系数 K_{oc} 等除草剂参数以及除草剂的施用方式、施用量和有效成份等参数; 耕作次数及对应日期、有效耕作深度和强度等耕作管理参数。

5 展望

农田土壤中阿特拉津的迁移规律决定其环境行为。阿特拉津迁移的穿透曲线或混合置换实验中流出液的浓度随时间的变化是研究农田土壤中有机污染物迁移的常用表征方法。研究农田土壤中非反应物质(如³H₂O、Cl⁻或 Br⁻) 的迁移能为阿特拉津在土壤中的迁移模拟提供物理参数。预报阿特拉津流出物在土壤剖面中潜在的迁移性及其去向, 必须了解其在农田土壤中的反应和迁移规律, 在确保地下水水质不受到污染的条件下, 获得最大的农业经济效益。因此, 阿特拉津在多孔介质中的迁移规律研究应受到广泛的重视。

目前研究阿特拉津在土壤中的迁移的对象主要是施入土壤中的阿特拉津, 但阿特拉津迁移转化的中间产物可能与母体化合物有着截然不同的性质和结构(可能更具毒性或稳定性), 且阿特拉津在酸性和碱性条件下的转化产物并不一样。在以后对阿

特拉津的研究中, 应把阿特拉津转化的中间产物作为其迁移转化的参数来考虑。

随着 QSAR(Quantitative Structure-Activity Relationship, 定量结构-活性相关, 是研究化合物分子信息指数、理化参数与其在特定介质或生物所表现的效应的的相关性方法) 的应用与发展, 将有可能对阿特拉津在土壤中的行为与其结构参数(如亲脂性指数、电子参数、空间参数、量子化学参数等) 建立某种关系, 并对 s-三嗪类其他化合物的迁移行为进行类推、预测。但这方面的工作尚有待完善。

数学模型的重要性在于能为阿特拉津污染提供风险评价与权衡治理措施。至今, 人们已开发了多种能表征和预测污染物对土壤及地下水污染特征的数学模型, 但模型能完全得到田间试验检验的却很少。因此, 还应在以下方面进行探索: (1) 现有模型通常都假设土壤和地下水在空间上是均匀的, 这与实际不符。应弄清楚土壤微观介质和微观界面结构中的非均匀相、非线性过程。(2) 土壤本身是由土壤固体、土壤溶液和土壤空气组成的, 并且上与大气、下与地下水相连, 构成完整的多介质环境。因此, 必须考虑土壤中污染物在 3 相之间的交换问题。但目前还缺少描述污染物在多介质中环境行为的系统模型。(3) 考虑如何建立一个评价体系来比较现有的各种模型在实际多孔介质中的模拟能力。

References:

- [1] The herbicide group of plant hormone Laboratory of the institute of plant physiology. *Degradation of herbicide*. Shanghai: People Press, 1974. 113 ~ 138.
- [2] Soloman K R, Baker D B, Richards R P. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1996, **15**: 31 ~ 34.
- [3] Ravanel P, Li geois M H, Chevallier D, et al. Soil thin-layer chromatography and pesticide mobility through soil microstructures: New technical approach. *J. Chromatography A*, 1999, **864**: 145 ~ 154.
- [4] Gruessner B, Watzin M C. Partterns of herbicide contamination in selected by Vermont Streams detected by enzyme immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Tech.*, 1995, **29**(11): 2806 ~ 2813.
- [5] Shen J Z, Liu Y L. Studies on the residual dynamics of atrazine in soil when applied along and in mixtures. *Weed Science*, 1992, **6**(4): 7 ~ 11.
- [6] Ye C M, Lei Z F, Gong A J, et al. Analysis of atrazine production producing waste water risk to seedling stage rice. *Environmental Science*, 1999, **20**(3): 82 ~ 84.
- [7] Bintein S, Devillers J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere*, 1996, **32**(12): 2441 ~ 2456.
- [8] Susan K N, Sadeghi A M, Shirmohammadi A, et al. Atrazine distribution measured in soil and leachate following infiltration conditions. *Chemosphere*, 2004, **54**: 489 ~ 496.
- [9] Biradar D P, Raybun A L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. *J. Environ. Qual.*, 1995, **24**: 1222 ~ 1225.
- [10] Ritter W F, Scarborough R W, Chirnside A E M. Contamination of groundwater by triazine, metolachlor and alachlor. *J. Contaminant Hydrology*, 1994, **15**: 73 ~ 92.
- [11] Shipitalo M J, Owens L B. Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds. *Environ. Sci. Tech.*, 2003, **37**(5): 944 ~ 950.
- [12] US Environmental Protection Agency, National survey of pesticides in drinking water wells, phase report. EPA 570/9-91-020, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1992.
- [13] EU Council. Implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters. COM 262, 2001.
- [14] Nogueira J M F, Sandra T, Sandra P. Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **505**: 209 ~ 215.
- [15] Beltuck D A. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites. *J. ACS Symp. Ser.*, 1991, **459**: 254 ~ 273.
- [16] Buster H R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and rains in Smithland. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**: 1049 ~ 1058.
- [17] Altfelder S, Streck T, Maraqa M A, et al. Nonequilibrium sorption of dimethylphthalate- compatibility of batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, **65**(1): 102 ~ 111.
- [18] Ye C M. Study on adsorption behavior of herbicides in soils. *Techniques and Environment for Environmental pollution Control*, 2002, **3**(5): 1 ~ 6.
- [19] Laird D A, Barriuso E, Dowdy R H, et al. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, **56**: 62 ~ 67.
- [20] Sprague L A, Herman J S, Hornerberger G M, et al. Atrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated zone. *J. Environ. Qual.*, 2000, **29**: 1632 ~ 1641.
- [21] Sheng G Y, Wang X R, Wu S N, et al. Enhanced sorption of organic contaminants by smectite soils modified with a cationic surfactant. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 806 ~ 814.
- [22] Hayes M H B. Adsorption of atrazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *J. Res. Rev.*, 1970, **32**: 131 ~ 174.
- [23] Senesi N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total. Environ.*, 1992, **123/124**: 63 ~ 76.
- [24] Piccolo A, Conte P, Scheunert I, et al. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 1324 ~ 1333.
- [25] Wang Z, Gamble D S, Langford C H. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: Binding and hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 1990, **232**: 181 ~ 188.
- [26] Wang Z, Gamble D S, Langford C H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. *Analytica Chimica Acta*, 1991, **244**: 135 ~ 143.
- [27] Piccolo A, Celano G, De Simone C. Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci. Total. Environ.*, 1992, **117/118**: 403 ~ 412.
- [28] Kulikova N A, Ferminova I V. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure. *Environ. Sci.*

Technol., 2002, **36**(17): 3720 ~ 3724.

- [29] Loiseau L, Barriuso E. Characterization of atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(4): 683 ~ 689.
- [30] Moreau-Kervan C, MoLuvet C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 46 ~ 53.
- [31] Bonneau M, Souchier B. *Pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Ed. Masson, Paris, Milan, Barcelone, 1994.
- [32] Gamble D S, Langford C H, Webster G R B. Interactions of pesticides and metals with soils: Unifying concepts. *J. Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, **135**: 63 ~ 91.
- [33] Piccolo A. Interactions between organic pollutants and humic substances in the environment. In: Senesi N, Miano T M, eds. *Humic substances in the global environment and implications on human health*. Elsevier Science, Amsterdam, 1994. 961 ~ 979.
- [34] Miller S M, Sweet C W, DePinto J V, et al. Atrazine and nutrients in precipitation: results from the Lake Michigan mass balance study. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(1): 55 ~ 61.
- [35] Pedit JA, Miller CT. Comment on a distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(10): 3128 ~ 3139.
- [36] Heather M Lesan, Alok Bhandari. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Research*, 2003, **37**: 1644 ~ 1654
- [37] Ye C M. Influence of agricultural management practice on herbicides behavior in soil environment. *Techniques and Environment for Environmental Pollution Control*, 2001, **2**(1): 3 ~ 8.
- [38] Pantone D J, Potter K N, Torbert H A, et al. Atrazine loss in runoff from no-tillage and chisel-tillage systems on a Houston black clay soil. *J. Environ. Qual.*, 1996, **25**: 572 ~ 577.
- [39] Liu Z, Clay S A, Clay S S, et al. Ammonia impacts on atrazine leaching through undisturbed soil columns. *J. Environ. Qual.*, 1995, **24**: 1170 ~ 1173.
- [40] Qiao X W, Ma L P. Residual analysis of atrazine and its metabolites in soils with high-performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *J. Chromatography A*, 1995, **13**(3): 170 ~ 173.
- [41] Wang X R. *Environmental chemistry*. Nanjiang: Nanjing University Press, 1993. 244 ~ 261.
- [42] Armstrong D E, Chesters G, Harris R F. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Proc. J.*, 1967, **31**: 61 ~ 66.
- [43] Armstrong D E, Chesters G. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. *Environ. Sci. Technol.*, 1968, **2**: 683 ~ 689.
- [44] Ye C M, Lei Z F, Wang X J, et al. Multimedia environmental behavior of herbicide atrazine. *Environmental Science*, 2001, **22**(2): 69 ~ 73.
- [45] Ciba-Geigy Corporation. *Environmental fate reference data source book for atrazine*. Greensboro N C, U S A, 1994.
- [46] Li G C, George T, Felbeck J R. Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids. *Soil Sci.*, 1972, **114**(3): 201 ~ 209.
- [47] Chatterjee D, Mahata A. Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO₂ surface using visible light. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **165**: 19 ~ 23.
- [48] Chen Z M. A comparative study of thin film photodegradative rates for 35 pesticides. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1985, **5**(1): 70 ~ 81.
- [49] Lackhoff M, Niessner R. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(24): 5342 ~ 5347.
- [50] Pelizzetti E, Minero C, Carlin V. Photoinduced degradation of atrazine over different metal oxides. *J. Can. Chem.*, 1993, **17**(4): 315 ~ 319.
- [51] Perra S, Stanca S E, Guasaquillo I, et al. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **51**: 107 ~ 116.
- [52] Seybold C A, Mersie W, McNamee C. Anaerobic degradation of atrazine and metolachlor and metabolite formation in wetland soil and water microcosms. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**(3): 1271 ~ 1277.
- [53] Ghosh P K, Philip L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. *Water Research*, 2004, **38**: 2277 ~ 2284.
- [54] Singh N, Megharaj M, Kookana R S, et al. Atrazine and simazine degradation in *Pennisetum rhizosphere*. *Chemosphere*, 2004, **56**: 257 ~ 263.
- [55] Mandelbaum R T, Allan D L, Wackett L P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. *J. Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, **61**(4): 1451 ~ 1457.
- [56] de Souza M L, Wackett L P, Sadowsky M J. The atrABC genes encoding atrazine catabolism are located on a self-transmissible plasmid in *Pseudomonas* sp. Strain ADP. *J. Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, **64**(5): 1033 ~ 1036.
- [57] de Souza M L, Seffernick J, Martinez B, et al. The atrazine catabolism genes atrZABC are widespread and highly conserved. *J. Bacteriol.*, 1998, **180**: 1951 ~ 1954.
- [58] Nagy I, Compennolle F, Ghys K, et al. A single cytochrome P-450 system is involved in degradation of herbicide EPTC (s-ethyl dipropyl thiocarbamate) and atrazine by *Rhodococcus* sp. Strain N186/21. *J. Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, **61**(5): 2056 ~ 2060.
- [59] Seghers D, Verth K, Reheul D, et al. Effect of long-term herbicide applications on the bacterial community structure and function in an agricultural soil. *Fems Microbiology Ecology*, 2003, **46**: 139 ~ 146.
- [60] Lamoureux G L, Shimabukuro R H, Swanson H R, et al. Metabolism of 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine (atrazine) in excised sorghum leaf sections. *J. Agr. Food Chem.*, 1970, **18**(1): 81 ~ 86.
- [61] Phyu Y L, Warne M St J, Lim R P. Toxicity and bioavailability of atrazine and molinate to the freshwater shrimp (*Paratya australiensis*) under laboratory and simulated field conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2005, **60**: 113 ~ 122.
- [62] Leboulanger C, Rimet F, Lacotte M H, et al. Effect of atrazine and nicosulfuron on freshwater microalgae. *J. Environment International*, 2001, **26**: 131 ~ 135.
- [63] Weiner J A, DeLorenzo M E, Fulton M H. Relationship between uptake capacity and differential toxicity of the herbicide atrazine in selected microalgal species. *Aquatic Toxicology*, 2004, **68**: 121 ~ 128.
- [64] Dorigo U, Bourrain X, Bard A, et al. Seasonal changes in the sensitivity of river microalgae to atrazine and isoproturon along a

contamination gradient. *Sci. Total Environ.*, 2004, **318**: 101 ~ 114.

- [65] B rard A, Dorigo U, Mercier I, *et al.* Comparison of the ecotoxicological impact of the triazines Irgarol 1051 and atrazine on microalgal cultures and natural microalgal communities in Lake Geneva. *Chemosphere*, 2003, **53**: 935 ~ 944.
- [66] Okamura H, Aoyama I, Takami T, *et al.* Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a new degradation product. *J. Mar. Pollut. Bull.*, 2000, **40**: 754 ~ 763
- [67] Hanson M L, Solomon K R. New technique for estimating thresholds of toxicity in ecological risk assessment. *Environ. Sci. Tech.*, 2002, **36**(15): 3257 ~ 3264.
- [68] Wetzel L T, Luempert L G, Breckenridge C B, *et al.* Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fisher 344 rats. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1994, **43**(2): 169 ~ 182.
- [69] Fremmann A S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. *J. Reproductive Toxicology*, 2002, **16**: 275 ~ 279.
- [70] Dalton R. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicides. *Nature*, 2002, **416**(6882): 665 ~ 666.
- [71] Hayes T B, Collins A, Lee M, *et al.* Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**: 5476 ~ 5480.
- [72] Waring C P, Moore A. The effect of atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts in fresh water and after sea water transfer. *Aquatic Toxicology*, 2004, **66**: 93 ~ 104.
- [73] Donna A, Betta P G, Robutti F, *et al.* Ovarian mesothelial tumors and herbicides: A case-control study. *J. Carcinogenesis*, 1984, **5**(7): 941 ~ 945.
- [74] Chen W, Wagenet R J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**: 360 ~ 371.
- [75] 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.
- [76] Skopp J. Analysis of time-dependent chemical processes in soils. *J. Environ. Qual.*, 1986, **15**(3): 205 ~ 213.
- [77] Brusseau M L, Rao P S C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 1989, **18**: 1869 ~ 1706.
- [78] Mingelgrin U, Gerstl Z. Reevaluation of partitioning as a mechanism of non ionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.*, 1983, **12**(1): 1 ~ 11.
- [79] Karickhoff S W, Morris K R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sedimen suspensions. *Environmental. Toxicology Chemistry*, 1985, **4**: 469 ~ 479.
- [80] Gamedainger A P, Wagenet R J, 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.
- [81] Streck B A, Poletika N N, Jury W A, *et al.* Description of simazine transport with rate-limited, two-step, linear and nonlinear sorption. *Water Resour. Res.*, 1995, **31**: 811 ~ 822.
- [82] Zhang X X, Ren L. Lattice Boltzmann model for agrochemical transport in soils. *J. Contaminant Hydrology*, 2003, **67**: 27 ~ 42.
- [83] Amacher M C, Selim H M, Iskandar I K. Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: A nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, **52**: 398 ~ 408.
- [84] Selim H M, Amacher M C. A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils. *Water Resour. Res.*, 1988, **24**: 2061 ~ 2075.
- [85] Ma L W, Selim H M. Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**: 1299 ~ 1307.
- [86] 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, **51**: 1303 ~ 1310.
- [87] Xue Q, Liang B, Liu X L. Progress on organic contaminant transport and transform in soil. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, **11**(1): 90 ~ 93.
- [88] Xu J, Dai S G, Liu G L. Research advances in transport models of chemical contaminants in soil and groundwater. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, **11**(3): 299 ~ 302.
- [89] Azevedo A S, kanwar R S, Pereira L S. Atrazine transport in irrigated heavy- and coarse-textured soils, Part I: field studies. *Agric. Engng. Res.*, 2000, **76**: 165 ~ 174.
- [90] Khakural B R, Robert P C, Koskinen W C, *et al.* Test of the LEACHP model for predicting atrazine movement in three Minnesota soils. *J. Environ. Qual.*, 1995, **24**: 644 ~ 655.
- [91] Azevedo A S, kanwar R S, Singh P, *et al.* Simulating atrazine transport using Root Zone Water Quality Model for Iowa soil profiles. *J. Environ. Qual.*, 1997, **26**: 153 ~ 164.

参考文献:

- [1] 上海植物生理研究所植物激素室除草组. 除草剂的降解. 上海: 人民出版社, 1974. 113 ~ 138.
- [5] 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 ~ 11.
- [6] 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
- [18] 叶常明. 除草剂在土壤中的吸附行为研究. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(5): 1 ~ 6.
- [37] 叶常明. 农业管理实践对除草剂环境行为的影响. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2**(1): 3 ~ 8.
- [40] 乔雄梧, 马利平. 土壤中残留的阿特拉津及其代谢产物的市郊液相色谱和气-质谱联用分析. 色谱, 1995, **13**(3): 170 ~ 173.
- [41] 王晓蓉. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 244 ~ 261.
- [44] 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
- [48] 陈宗懋. 35 种化学农药光解速率的比较研究. 环境科学学报, 1985, **5**(1): 70 ~ 81.
- [87] 薛强, 梁冰, 刘晓丽. 有机污染物在土壤中迁移转化的研究进展. 土壤与环境, 2002, **11**(1): 90 ~ 93.
- [88] 徐建, 戴树桂, 刘广良. 土壤和地下水中污染物迁移模型研究进展. 土壤与环境, 2002, **11**(3): 299 ~ 302.