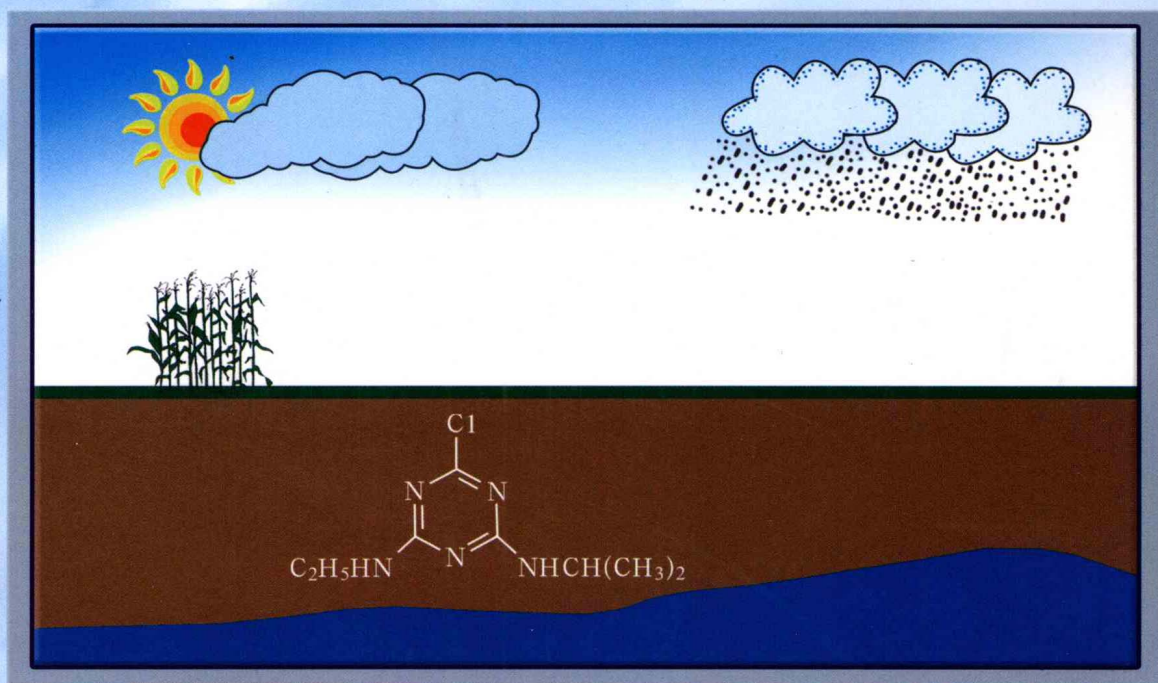


农药在土壤中运移的模拟

— 以阿特拉津(莠去津)为例

任理 毛萌 著



科学出版社

www.sciencep.com

农药在土壤中运移的模拟

——以阿特拉津(莠去津)为例

任理 毛萌 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是研究农药阿特拉津(Atrazine)在土壤中运移与转化规律的专著,是作者从事阿特拉津在土壤环境中运移的模拟研究,特别是在国家自然科学基金项目支持下开展的研究工作的总结。本书详细介绍了室内外实验技术与数学模拟理论相结合的研究方法,主要包括:稳定流条件下阿特拉津在饱和砂质壤土中的淋溶实验;砂质壤土中阿特拉津阻滞因子的实验与计算方法比较;基于非平衡假设的对流-弥散方程的解析解;基于净供水量的概率密度函数呈对数正态分布的传递函数解;稳定流场饱和均质土壤中吸附性农药淋溶动态预报模式的构造;滴灌施药条件下阿特拉津在土壤中运移的物理实验与数值仿真;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;农田气象条件下夏玉米生育期阿特拉津在土壤中淋溶动态的数值分析;有效参数的幂平均算法对农田尺度阿特拉津淋溶动态数值模拟的影响。

本书可供土壤、环境、水利等学科领域的科技工作者和研究生在运用数学模型研究农药在土壤环境中的运移问题时参考。

图书在版编目(CIP)数据

农药在土壤中运移的模拟:以阿特拉津(莠去津)为例/任理,毛萌著.
—北京:科学出版社,2008

ISBN 978-7-03-020590-2

I. 农… II. ①任… ②毛… III. 农药污染—研究 IV. X592

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第030910号

责任编辑:彭胜潮 韩 鹏 沈晓晶/责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2008年8月第一次印刷 印张:10 1/2 插页:1

印数:1—1 500 字数:236 000

定 价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新蕾〉)

序 一

农药的使用对环境所造成的污染是国内外高度关注的问题。农药对环境的影响在很大程度上取决于它在土壤中的迁移与转化。阿特拉津(Atrazine)是一种广泛应用于我国华北和东北地区的化学农药,对提高作物产量具有重要作用,但其施用不当也将对地下水的质量构成威胁,该专著以实验室尺度和农田尺度下 Atrazine 在土壤中运移的数值模拟为研究内容,具有重要的理论和实际意义。

作者在阅读大量国内外文献资料的基础上,对有关研究成果进行了全面系统的详述和总结,确定了研究目标和方法,表明作者对国内外相关研究的前沿动态和主要文献资料具有全面的了解。

作者首先开展了 Atrazine 和示踪溶质 Br^- 在稳定流条件下饱和砂质壤土中运移的易混合置换实验研究,分别获得了示踪溶质 Br^- 和 Atrazine 同步脉冲输入 1h 后出流浓度的动态,取得的数据资料翔实可靠。为了求得 Atrazine 在土壤中的吸附系数,作者分别采用批量平衡法和流动平衡法进行了 Atrazine 在砂质壤土中吸附特性的实验研究,根据取得的数据对吸附系数分别采用线性和非线性形式的表达式拟合对比,论证了可以利用线性吸附等温线描述砂质壤土中 Atrazine 的吸附特性,得出了采用批量平衡法实验确定阻滞因子不仅方法简便而且精度高,根据易混合置换实验获得穿透曲线、通过对流-弥散方程反演求得阻滞因子是间接获取吸附参数的有效途径等结论。论证严谨,对实验研究和生产均有实际意义。

其次,作者根据所进行的淋溶和吸附实验结果,获取了反映 Atrazine 和 Br^- 运移特性的穿透曲线和土壤对 Atrazine 吸附性能的分配系数。数学模拟表明,考虑 Atrazine 与运移和吸附有关的非平衡模型较传统平衡模型能更好地模拟该农药在供试土壤中的淋溶动态,且 Atrazine 在供试砂质壤土中的运移机制主要是化学非平衡的。作者首次在国内根据基于物理和化学的两区和两点非平衡理论的解析模型,模拟了 Atrazine 在实验土柱不同埋深处的浓度变化和累积淋溶量动态,在土柱出流口处的模拟值与实测值一致或接近,较好地仿真了实验得到的 Atrazine 穿透曲线的非对称拖尾特征。

接着,在所进行的易混合置换实验和平衡吸附实验的基础上,作者检验了只考虑吸附情况下对 Atrazine 淋溶动态运用 Jury 和 Roth 提出的传递函数模型进行预报的可行性,与实验结果对比表明,所用数学模型能够较好地仿真实验条件下 Atrazine 的运移规律。这一研究成果为农药 Atrazine 在土壤环境中运移动态的模拟提供了简捷的数学模型,为应用该模型对 Atrazine 在土壤中淋溶风险的评估提供了科学依据。

作者在采用确定性模型和随机模型对 Atrazine 在土壤中的运移进行研究的基础上,基于对流-弥散方程的解和传递函数中呈对数正态分布的溶质迁移时间的概率密度函数,构造了稳定流场饱和砂质壤土中吸附性农药淋溶动态的预报模式。首先利用示踪剂 Br^- 的穿

透曲线, 根据对流-弥散方程解析解反求水动力弥散系数, 针对不同阻滞因子通过数学实验生成吸附性农药穿透曲线的模拟值, 再应用对数正态概率密度函数拟合求得相应于不同阻滞因子的农药迁移时间的均值和方差。数学实验表明: 方差随阻滞因子的变化甚小, 均值与阻滞因子呈幂函数关系。

作者运用非平衡运移解析模型和传递函数模型两种数学方法有效地量化了实验条件下的 Atrazine 运移过程, 所进行的数学模拟具有较高的精度。构造的两种数学模型相结合的预报模式, 为仅使用室内批量实验求得的阻滞因子即可预报不同吸附特性农药在砂质壤土中的淋溶风险提供了简捷的工具, 这一创新性研究对科学研究结合生产实际是有意义的。

该书的另一个具有特色的研究是在室内分别采用批量平衡技术和批培养法进行吸附参数和降解参数实验的基础上, 进行了滴灌施药条件下 Atrazine 在土壤中分布的物理模拟实验。实验设计周密、合理。根据实验求得的吸附、降解和运移特性参数及由质地间接估算的土壤水力学参数, 通过数值模拟仿真了 Atrazine 在土壤中的分布动态, 经与实验结果对比, 效果良好。通过数值试验就弥散度、吸附和降解特性参数对 Atrazine 在土壤中运移影响的敏感度进行了分析。通过对相同灌水历时、不同滴灌流量、不同初始含水量条件下 Atrazine 在土壤中运移和分布规律进行的分析, 得出了关于湿润锋面和 Atrazine 的分布范围、最高残留浓度及其所在位置等一系列对生产实际有价值的结论。滴灌施药条件下 Atrazine 淋溶的实验研究及数值仿真工作填补了国内空白。

在农田尺度上 Atrazine 运移的研究方面, 作者分别在北京永乐店试验站和山东禹城试验站 900 m² 和 1600 m² 范围内布设了 100 个和 81 个采样点, 对土壤机械组成、干容重、有机质、饱和含水率、导水率等土壤主要理化性质、水力学参数、溶质运移和吸附参数的特性进行了统计分析, 为农田尺度下 Atrazine 淋溶风险评价提供了基本资料。

作者通过数值模拟对永乐店试验区农田尺度下施药后, 发生一次降雨接着重分布的条件下 Atrazine 在非饱和土壤中的淋溶风险进行了分析, 得出了在一般农田的 Atrazine 施用量、常见的一次较大降雨情况下, 降雨入渗和雨后重分布结束时 Atrazine 最大平均浓度、穿透深度、残留浓度小于 1 μg/L 的范围, 采样区耕层 20 cm 埋深处淋溶通量的变异系数、采样区内易淋溶和环境脆弱点、累积淋溶量及其占施药量的百分数等一系列有实用价值的结果, 为在农田尺度下合理施药提供了依据。

为了探索田间作物生长情况下 Atrazine 的运移规律, 作者进一步分别研究了永乐店和禹城试验小区农田土壤和气象条件下夏玉米全生育期土壤水分运动和 Atrazine 淋溶动态, 并对土壤机械组成、干容重、饱和含水量、导水率与通过应用 HYDRUS 软件数值模拟求得的耕层 20 cm 处的土壤水负压和 Atrazine 浓度之间的关系, 进行了统计分析, 建立了土壤主要物理特性参量与土壤耕层 Atrazine 淋失动态的统计关系。通过统计分析, 得出了剖面 20 cm 处土壤水负压与 van Genuchten 水分特征曲线的参数 n 最相关, 20 cm 处 Atrazine 浓度与吸附系数 K_d 最相关等结论, 并给出了各生育阶段土壤深度 20 cm 处的 Atrazine 溶质通量和最高、最低浓度所在点位, 20 cm 和 100 cm 深度处的水流通量及其最高点和最低点所在位置, 20 cm 处的土壤水负压、水流通量和 Atrazine 浓度的变程, 为拟定减少该农药淋溶的措施提供了科学依据。

该专著通过大量的数值模拟, 对农田尺度下施药后一次降雨过程和作物全生长期 Atrazine 淋失规律所进行的系统分析在国内外尚属少见, 得到的结论不仅为精准农业合理

施用 Atrazine、保护土壤环境提供了定量依据,而且为防止该农药对浅层地下水污染提供了重要信息,书中提出的分析计算方法也对其他地区农药淋溶风险的评价有重要参考价值。

农田土壤的非均质性导致了水流运动和溶质运移的复杂性,为了提高数值模拟的效率,对有关参数进行尺度提升是当前相关学科研究的热点问题。为了系统地探讨应用幂平均技术求取农田尺度的等价有效参数,作者设计并进行了大量的数值试验,探讨有效参数的最优组合,经过优选得出了初步规律性的结论:对水力学参数宜用调和平均值,运移参数——弥散度和 Atrazine 吸附参数宜取几何平均值,对土壤水负压呈正态分布的初始条件宜取算术平均值等。这些结论对应用幂平均技术优选有效参数进行尺度提升有重要的指导意义。

总之,作者在本专著中显示了大量的室内外实验、理论分析和数学模拟研究,取得了一系列创新性成果。该书文字通顺,图表清晰,论证严谨。在此,我愿意向农田水利、环境科学、土壤科学等有关领域的科研人员和研究生推荐这本优秀的学术著作。

中国工程院院士
武汉大学教授

沙蔚林

序 二

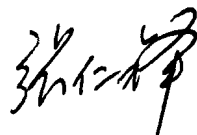
作为保证农作物取得高产的重要生产资料，农药在现代农业中扮演着不可或缺的角色。然而，农药的使用也带来了严重的环境问题。该专著从节水农业和生态农业的角度，研究了农药 Atrazine 在土壤中的分布规律和在农田尺度下该农药在土壤中的淋溶风险。因此，这一研究具有重要的理论意义和实用价值。作者结合所申请的国家自然科学基金项目，在充分把握国内外研究动态、全面了解和详述相关重要文献的基础上，提出了一些该领域亟待解决的前沿性科学问题，研究目标明确。

为了解决所确定的科学问题，作者既完成了大量的实验室和田间实验，又运用了理论分析和数学模拟。作者系统地研究了 Atrazine 在土壤中的运移规律。首先采用批量平衡法和流动平衡法，对 Atrazine 在土壤中的吸附特性进行了研究，得到表征其在水土间分配的吸附常数，计算出 Atrazine 在土壤中运移的阻滞因子。同时，通过求解对流-弥散方程的反问题，获得了土壤对该农药的吸附特性参数。此外，还利用 Atrazine 的若干物理化学参数，求取了它的阻滞因子。作者对稳定流场饱和均质土壤中农药淋溶动态的预报模式进行了探讨，基于对流-弥散方程的解和传递函数模型中呈对数正态分布的溶质迁移时间的概率密度函数，构造了稳定流场饱和砂质壤土中仅考虑吸附作用时农药淋溶动态的预报模式，建立了不同流速下传递函数模型中的农药迁移时间的均值和方差随阻滞因子的变化规律。作者应用传递函数模型预报了 Atrazine 在土壤中的运移，采用易混合置换的实验方法，获得了示踪溶质和 Atrazine 同步脉冲输入后的出流浓度动态；然后应用由批技术得到的 Atrazine 的分配系数来计算获得的阻滞因子，应用传递函数模型，根据示踪溶质的迁移预报了吸附作用存在时 Atrazine 在土壤中的运移动态。作者还采用非线性最佳拟合方法对 Atrazine 的非对称出流浓度动态曲线进行拟合，获得该农药在土壤中的非平衡运移参数，进而模拟其在供试土壤中的非平衡运移过程。

依据实验室尺度、农田尺度和尺度提升为主线的技术路线，作者在以下方面取得了具有创新特色的成果：通过室内滴灌的物理模拟实验和农药在供试土壤中吸附特性和降解过程的批量平衡实验和培养实验，运用数值模拟定量描述了实验室控制条件下的滴灌施药中农药在土壤中的二维运移过程；运用在两个农田试验站模拟小区中采集的大量土壤样品，应用数值模拟方法定量评价了农田尺度下农药在土壤中的淋溶风险；运用统计学和地质统计学方法分析了数值模型的输入参数和输出结果的变异性；检验了有效幂平均技术在数值模拟非饱和土壤水分运动和农药运移方面的可行性。

该专著具有重要的科学意义和应用价值，研究方法巧妙，研究结果新颖，所涉及的科学问题面广而复杂，尽管还有许多问题有待进一步探索、创新，但作者所取得的研究成果和达到的学术水平是优秀的。因此，我愿意将此专著推荐给与土壤环境有关的相关学科的科研人员和研究生阅读、参考。

原美国怀俄明大学教授
中山大学教授



前 言

农药在现代农业中是必不可少的，它们在植物保护方面扮演着十分重要的角色，为提高作物产量、保证粮食安全作出了积极的贡献。但另一方面，农药的使用也引起了环境问题，人们已经逐渐意识到农药对人类健康和环境的危害。目前已在地下水、地表水中检测出多种农药。阿特拉津(英文名为 Atrazine; 中文又称为莠去津)是世界范围内最常在地下水中被检测出的农药之一，它被广泛应用于我国华北和东北地区的玉米田中，是对我国地下水环境构成潜在威胁的一种农业化学污染物。随着可持续农业发展的需要，我们必须定量地研究这种农药在土壤环境中的运移规律，为降低该农药对地下水的污染风险提供理论依据。自 20 世纪 60 年代以来，特别是 80 年代以后，关于 Atrazine 在土壤中转化和运移规律的研究已成为国际土壤和环境科学领域的重要研究课题。而我国作为施用 Atrazine 的农业大国，迄今为止尚缺乏对该农药在土壤环境中运移行为的定量化研究成果，在研究水平上与欧美国家差距很大。为此，我们于 2002 年 3 月申请了国家自然科学基金项目“农药阿特拉津在土壤中运移与转化规律的研究”(No. 40271058)，在国家自然科学基金委员会地球科学部的资助下，我们采用室内实验和田间实验及数学模拟与理论分析相结合的方法，系统地开展了 Atrazine 在稳定与非稳定流场、饱和与非饱和土壤中运移规律的模拟研究。

本书既是这项国家自然科学基金项目的研究工作总结，也是结合这个研究项目，第二作者在第一作者的指导下所完成的硕士和博士学位论文的研究成果。作者在这里衷心感谢国家自然科学基金委员会的支持；还要感谢国家重点基础研究发展规划项目“首都北京及周边地区大气、水、土环境污染机理与调控原理”第六课题“北京城近郊区浅层地下水水质变化和污染的动力学过程”(No. G1999045706)对本项目预研究的资助。此外，我们要真诚地感谢对本项研究给予鼓励和指教的各位专家学者：武汉大学水利水电学院的张蔚榛院士、张瑜芳教授；清华大学水利水电工程系的杨诗秀教授；中山大学环境科学与工程学院(原美国怀俄明大学农学院)的张仁铎教授；中国科学院生态环境研究中心的叶常明研究员、莫汉宏研究员；中国农业大学理学院的钱传范教授、资源与环境学院的李韵珠研究员；国家自然科学基金委员会地球科学部的宋长青研究员。最后，由衷地感谢在完成这项国家自然科学基金项目过程中给予过帮助的有关人士：中国农业大学生物学院的宋渊教授，农学与生物技术学院的刘西莉教授和刘鹏飞讲师，理学院的刘丰茂副教授，水利与土木工程学院的黄冠华教授；中国科学院禹城农业综合试验站的欧阳竹研究员；北京市水利科学研究所永乐店节水农业试验站的赵立新工程师；海淀区卫生防疫站的应华清主任检验师；西安理工大学水利水电学院的张建丰副教授；中国农业大学土壤学专业的 2001 级博士生马军花和 2000 级硕士生商建英，土壤与植物营养专业的 96 级本科生刘于、99 级本科生张芊和李程远，应用化学专业的 97 级本科生孙承艳；中国农业科学院农业水土工程专业的 99 级硕士生张建君。

农药 Atrazine 在土壤环境中运移动态的模拟是涉及环境科学、土壤学和农药学的跨学科研究课题, 由于条件限制, 我们的研究成果还是初步的, 书中的不足或谬误之处, 望专家和读者给予批评指正。

任理 毛萌

2007 年 3 月

目 录

序一

序二

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究目的和意义	1
1.2 国内外研究现状分析	5
1.3 研究目标、内容和技术路线	11
1.3.1 研究目标	11
1.3.2 研究内容	11
第 2 章 稳定流条件下阿特拉津在饱和砂质壤土中的淋溶实验	14
2.1 概述	14
2.2 室内淋溶实验	14
2.2.1 实验装置	14
2.2.2 实验准备工作	15
2.2.3 实验步骤	15
2.2.4 样品分析测定	16
2.2.5 实验结果	16
第 3 章 砂质壤土中阿特拉津阻滞因子的实验与计算方法比较	18
3.1 实验方法求取阻滞因子	18
3.1.1 供试土壤与药品	18
3.1.2 仪器设备	19
3.1.3 实验方法	19
3.1.4 实验结果	21
3.2 其他方法求取阻滞因子	23
3.2.1 通过求解对流 - 弥散方程的反问题估算阻滞因子	23
3.2.2 利用 Atrazine 的物化参数计算阻滞因子的近似值	23
3.3 小结	24
第 4 章 基于非平衡假设的对流 - 弥散方程的解析解	26
4.1 模型原理	26
4.1.1 局部平衡假设	26
4.1.2 非平衡假设	27
4.2 阿特拉津在稳定流场饱和砂质壤土中的非平衡运移模拟	28
4.2.1 运移参数的确定	28
4.2.2 可动水体的估算	28

4.2.3 非平衡运移参数的估计	29
4.2.4 非平衡运移动态的模拟	31
4.3 小结	32
第5章 基于净供水量的概率密度函数呈对数正态分布的传递函数解	33
5.1 模型理论	33
5.1.1 一般的传递函数模型	33
5.1.2 吸附性溶质的传递函数模型	34
5.2 阿特拉津在稳定流场饱和砂质壤土中运移的传递函数模拟	35
5.3 小结	37
第6章 稳定流场饱和均质土壤中吸附性农药淋溶动态预报模式的构造	38
6.1 模式的构造思路	38
6.2 数学实验	39
6.2.1 实验方案	39
6.2.2 计算结果分析	40
6.3 预报模式的应用	41
6.3.1 预报模式的检验	41
6.3.2 与第5章预报模型的比较	42
6.4 小结	43
第7章 滴灌施药条件下阿特拉津在土壤中运移的物理实验与数值仿真	44
7.1 引言	44
7.2 实验	44
7.2.1 滴灌施药实验	45
7.2.2 吸附实验	49
7.2.3 降解实验	50
7.3 数值模拟	50
7.3.1 原理	50
7.3.2 定解条件和参数	52
7.3.3 模拟结果与讨论	53
7.4 数值分析	58
7.4.1 不同初始含水量对土壤水分动态和 Atrazine 分布的影响	59
7.4.2 不同滴头流量对土壤水分动态和 Atrazine 分布的影响	61
7.5 小结	64
第8章 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	65
8.1 材料与方 法	66
8.1.1 实验小区概况	66
8.1.2 样品采集与分析	68
8.1.3 数学模型的描述与数值试验方案	68
8.1.4 模型参数的估计与统计结果的分析	70
8.2 结果与讨论	72
8.2.1 Atrazine 在土壤中吸附特性的空间分布	72

8.2.2 农田尺度 Atrazine 淋溶风险的数值预报	73
8.3 小结	77
第9章 农田气象条件下夏玉米生育期阿特拉津在土壤中淋溶动态的数值分析	79
9.1 田间采样	79
9.2 数值模型	82
9.2.1 初始条件的确定	82
9.2.2 边界条件的确定	82
9.2.3 模拟时段的确定	84
9.2.4 数值方法的选择	84
9.3 模型参数	85
9.3.1 土壤水力特性参数的生成	85
9.3.2 运移、吸附与降解参数的估算	85
9.3.3 根系吸水项的计算	85
9.3.4 蒸发与蒸腾的估算	86
9.4 结果分析	88
9.4.1 模型输入参量(数)的统计结果	88
9.4.2 数值模拟结果	89
9.4.3 输入参数(量)和输出结果的半方差分析	105
9.4.4 输入参数(量)和输出结果的相关关系分析	108
9.5 小结	122
第10章 有效参数的幂平均算法对农田尺度阿特拉津淋溶动态数值模拟的影响	124
10.1 参数的尺度提升与数值试验方案的设计	125
10.1.1 有效水力学参数的概念与参数的均匀化	126
10.1.2 溶质运移与吸附特性参数的均匀化	127
10.2 结果分析	128
10.2.1 采样区田间尺度土壤水流动态模拟结果的分析	128
10.2.2 采样区田间尺度 Atrazine 运移动态模拟结果的分析	133
10.3 参数(量)尺度提升方案的讨论	135
10.4 小结	140
第11章 结论	141
参考文献	145
彩色照片	

第1章 绪 论

1.1 研究目的和意义

作为世界上人口最多的发展中国家,中国如何在其有限的土壤资源上生产足够的食物,一直是世界关注的热点问题之一。需要引起人们深切关注的是我国土地资源,尤其是其核心组分土壤资源的形势及其与粮食保障和环境质量间的关系与前景(张桃林等,1999)。

在提高农作物产量的各种技术措施中,使用农药是一个重要手段。农药在防治病虫害,保证农作物稳产、高产中起着十分重要的作用。据统计,世界粮食产量如不使用农药将会遭受病、虫、草害损失的情况为:稻谷产量损失47.1%,小麦24.4%,玉米35.7%,这三种主要粮食作物的平均损失量为35.7%(蔡道基,1999)。我国农作物播种面积近2亿 hm^2 ,病虫害发生面积2.2亿 hm^2 次,防治面积近2.7亿 hm^2 次,化学除草面积达0.4亿 hm^2 次。1995年通过化学防治,我国挽回粮食损失 $54 \times 10^6 \text{t}$,减少直接经济损失600多亿元,每使用1元的农药,农业可获益8~16元(张大弟和张晓红,2001)。另据报道,全世界因病虫害造成的粮食损失高达7亿t以上,使用农药可挽回15%左右的损失(朱忠林,1994)。我国每年平均发生病虫害约27亿~28亿亩次(注:1亩 $\approx 666.7 \text{m}^2$),施用农药的防治面积为23亿亩次左右,挽回粮食损失200亿~300亿kg,棉花 $60 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4 \text{t}$ 。每年农药的产值一般在16亿~18亿元,利润达1.6亿~1.8亿元(华小梅和单正军,1996)。农药的广泛使用,一方面可减少农业损失;但另一方面,大量的有毒物质进入环境,将对生态环境产生污染与破坏,造成对农作物、土壤和水域的严重污染,给人类生活和健康带来不利的影响。土壤是环境要素的重要组成部分,它处于自然环境的中心位置,承担着环境中大约90%的来自各方面的污染物。目前人们已经初步认识到,要做好大气和水环境的保护工作,必须同时做好土壤环境的防治与研究,因为土壤质量的研究与保护将有助于整个生态环境质量的改善与提高(王慎强等,1999)。土壤环境是受农药污染的重要场所,农药或直接作用于土壤,或经叶面喷洒及大气飘移降落于土壤中(莫汉宏,1994)。土壤作为农药在环境中的“储藏库”与“集散地”,施入农田的农药大部分残留于土壤环境介质中,研究表明,使用农药量的80%~90%将进入土壤(林玉锁等,2000)。农药在土壤中长期积累,将使农作物及农畜产品中出现微量的残留农药,污染食品、危害人类的身体健康,进而严重地影响农业的可持续发展。目前,我国正面临土壤污染日益严重的巨大压力,已有多于 $1 \times 10^7 \text{hm}^2$ 的农业土地受到了不同程度的污染(朱荫湄和周启星,1999),其中主要以重金属污染和有机污染为主。大面积区域污染主要为有机污染,而农药污染是我国影响范围最大的一种有机污染。据统计,我国每年的农药施用量达50万~60万t,其中约80%的农药直接进入环境,每年使用农药的面积在2.8亿 hm^2 以上(林玉锁和龚瑞忠,2000)。

农药对土壤的污染,与所使用农药的基本理化性质、施药地区的自然环境条件以及农药使用的历史等密切相关(林玉锁等,2000)。进入土壤中的农药将发生被土壤胶粒及有机质吸附、随水分向四周移动(地表径流)或向深层土壤移动(淋溶)、向大气中挥发扩散、被作物吸收、被土壤和土壤微生物降解等一系列物理、化学过程(林玉锁等,2000)。农药的环境行为是农药在环境中发生的各种物理和化学现象的统称,包括农药在环境中的化学行为与物理行为。化学行为主要是指农药在环境中的残留性及其降解与代谢过程;物理行为是指农药在环境中的移动性及其迁移扩散规律(蔡道基,1999)。农药在环境中的行为很大程度上取决于它在土壤中的迁移与转化(莫汉宏,1994)。具体说来,对农药在土壤中的行为起决定因素的过程有(Wagenet and Rao, 1990):①降解,包括化学降解和微生物降解;②固相基质中矿物和有机组分对农药的吸附,这一过程降低了农药的移动性;③根系对农药的吸收;④挥发或蒸发;⑤水流过程的稀释作用,使农药在通过非饱和带到地下水的途径内弥散和分布。农药对地下水水质的影响因其在水中的溶解度、在土壤胶体中的吸附强度及其移动(活动)性各异而有所不同(Vrba and Romijn, 1986)。而农药在土壤中的移动性决定了农药在土壤剖面中的移动程度、污染地下水的可能性和被植物根系吸收的难易程度。农药的移动性不仅与农药性质有关,而且与土壤质地、有机质含量、土壤胶体所带电荷性质和降雨情况有关(张大弟和张晓红,2001)。农药在土壤中的移动性可用多种参数表示,并通过实验得到。这些参数有:农药渗滤率(具有一定浓度的、含有农药的水溶液通过一定厚度土层或一定长度土柱时农药的渗滤量);农药淋洗率(施于土层表面或土柱表面的农药用一定量的水淋洗,在淋洗液中测得的农药量);农药在土壤中的分配系数(在土壤和水平衡系统中,土壤中农药浓度与水中农药浓度的比值,常用 K_d 表示)和土壤有机碳分配系数(K_d 除以有机碳百分比含量,用 K_{oc} 表示)等(张大弟和张晓红,2001)。Helling等提出了用土壤薄层分析的方法来测定土壤中农药的移动性,并以农药在薄板上的迁移率(R_f)来表示(张大弟和张晓红,2001;林玉锁等,2000), R_f 值越大,表示其移动性能越强,反之则越弱。根据 R_f 值的大小,划分为5个等级(莫汉宏,1994;林玉锁等,2000;Vrba and Romijn, 1986):①不移动的(R_f : 0~0.09);②不易移动的(R_f : 0.10~0.34);③中等移动的(R_f : 0.35~0.64);④易移动的(R_f : 0.65~0.89);⑤极易移动的(R_f : 0.90~1.00)。

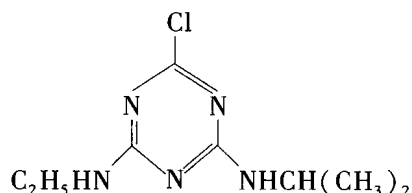
对农药的环境行为进行监控、预测,提出其环境质量的评价标准和治理对策已成为重要的环境科学问题,而正确的评价和有效的治理有赖于对农药在土壤环境中迁移、转化规律的科学把握。农药是有机污染物,而土壤是复杂的三相多孔介质:在物理上是非均质各向异性的材料;在化学上是开放非平衡的体系;在生物上是充满活性的世界。因此,若要对农药在土壤环境中的淋溶行为进行定量化描述,必须对其在土壤中的运移与转化机理进行深入的研究。Flury(1996)对农药在田间土壤中的运移研究进行了综述,指出影响田间农药淋溶的因素主要有:土壤表面的处理(如耕作措施)、土壤结构、土壤含水量、灌溉方法、农药剂型、施药及降雨时间等。显然,要保护地下水免受农药的淋溶污染,需要了解上述诸因素对农药在非饱和土壤中运移与转化过程的影响。我们都知道,土壤空间变异性是许多过程通过时、空尺度的连续作用和相互作用的结果,因而它在本质上是依赖于尺度的(Cambardella et al., 1994)。在土壤特性空间变异的影响下,土壤中的水分运动及溶质的运移也具有相应的不确定性和空间分布的不规则性,从而增加了监测和模拟农药在田

间运移和转化动态的难度。现代农业的发展趋势是对农作物的精准作业,这需要大量的在线(on line)实时(real time)的测量数据,这就要求我们了解在精细尺度(fine-scale)上土壤特性的空间变异,而对精细尺度上土壤样品的采集及随后的测试分析工作是费时耗财的。如何减少大量昂贵的采样工作,而又可以保留足够的空间变异信息来体现大范围的情况,如何将已知的小尺度上获得的信息转化到非均质的大尺度上去,这是近几十年来在相关科学领域内十分热门的研究内容,正如 Wagenet(1998)所阐述的那样:土壤科学家对将一个空间尺度上确定的基本的土壤特性转化用于评价土地行为(反映出在相同尺度或另一个通常是更大尺度上自然过程的动力学本质)的兴趣与日俱增。因此,农田土壤农药淋溶动态预报的关键是如何针对已有的确定性数学模型寻找其多尺度的数值解或是如何构造一个适于农田尺度的求解非饱和流动与化学物质运移和转化的数学模型,这是土壤物理、环境科学、地下水文学领域具有挑战性的应用基础研究问题,也是生态农业和精准农业建立的重要理论基础。

众所周知,可用水资源的短缺、水质的恶化已成为制约我国的国民经济可持续发展的重要因素。我国是世界上13个贫水国之一,同时也是水资源浪费大国,农业用水量占总用水量的73.4%(若考虑农村生活用水,则占81.7%)。农业是用水大户,灌溉技术的落后使得农业水资源的供需矛盾日益尖锐。当前,我国的农业用水效率很低,灌溉用水的利用率仅为0.3~0.4,与发达国家(0.7~0.9)相比,相差0.4~0.5;农作物水分生产率平均为 1 kg/m^3 左右,与以色列(2.32 kg/m^3)相比,相差1倍以上(贾大林和姜文来,2001)。特别是传统灌溉技术引起的农用化学物质的深层渗漏,对水环境的污染日趋严重,使原本紧张的用水形势更加恶化。随着社会、经济的发展,人们对地表水体和地下水的质量愈来愈关心。已有的研究和观测表明,农药是造成地下水面源污染的潜在污染物或主要污染物之一,其主要原因是农田施药后由于灌溉和降水造成的农药淋溶。在灌溉农业中,避免化肥和农药的深层淋失以减少对地下水质量的影响,并使化肥和农药保留在使其最有效的根区是生产者所关注的(Butters et al., 2000)。我们知道,灌溉是农业用水管理的一个主要方式,水分在土壤中的分布依赖于灌溉方法。世界范围的灌溉正面临着提高水的使用效率及减少相关环境问题(如地下水位上升、盐碱化、地下水污染等)的日益增加的压力,滴灌可以看作是有助于达到这些目标的一种方式(Bristow et al., 2000)。滴灌作为世界上公认的节水高效的灌溉方法,是我国农业节水的一条重要途径。滴灌施药(drip chemigation)的突出优点之一是可以将施药与灌溉有机地结合起来,按照作物生长的需要和植物保护的要求精确地供给水分和农药,从而达到省水、化学除防和增产的目的。在干旱和半干旱地区的作物生产中增加滴灌技术的使用,将提供一种更有效地将农药引入土壤环境的方法。通过滴灌将农药施入土壤,有助于减少或消除农药对人类和非靶标有机体的影响及环境的退化。此外,由于农药可在作物不受水分胁迫时施加,能被直接施用到需要保护的地方,因而可被更好地吸收,并可节约昂贵的化学药品和设备(Gerstl et al., 1981)。随着我国可供利用的灌溉水资源日趋紧张,农业生态环境日益恶化,大力发展包括滴灌施药在内的各种节水灌溉施药技术,提高水分和农药的利用率,是缓解水资源紧缺、保护水土环境、保障我国人口和食物安全的有效措施之一。随着节水农业和生态农业的发展,可以预计滴灌施药方法在我国的滴灌系统中将占有一定的比例。因此,需要开展滴灌施药条件下农药运移规律的研究,以回答滴灌施药是否在满足植物保护的前提下不会

对地下水造成潜在的污染,为滴灌施药系统的优化设计提供定量的参考依据。

除草剂是用以消灭或控制杂草生长的农药,广义上是防除所有不希望其存在的植物的药剂,亦称除莠剂。就全世界而言,在各类农药中,除草剂的生产量和销售额都最高,其产量为农药总产量的 45%~48% (张大弟和张晓红, 2001)。阿特拉津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪, Atrazine)是目前世界上广泛使用的除草剂之一,是迄今为止报道频率最高的除草剂,对它做大量实验研究的部分原因是它在谷物生产上的充分应用以及在地下水中的广泛出现(Flury, 1996)。Atrazine 的中文通用名为莠去津(农业部农药检定所, 1991; 农药商品大全编委会, 1998), 化学式: $C_8H_{14}ClN_5$, 结构式为:



分子质量为 215.69。Atrazine 是无色晶体,熔点 $173 \sim 175^{\circ}\text{C}$, 蒸气压为 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ 或 $40.00 \mu\text{Pa}$ (20°C), $2.9 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ (25°C) (Ahrens, 1994), 25°C 时在水中的溶解度为 33 mg/L 。原粉为白色粉末,常温下储存两年有效成分含量基本不变。在微酸或微碱性介质中较稳定,但在较高温度下,碱或无机酸可使其水解(农业部农药检定所, 1991)。酸游离常数的负对数 pK_a 在 21°C 时为 1.7, 25°C 时在蒸馏水中的正辛醇水分配系数 K_{ow} 为 481, 田间残留半衰期为 60 天, 平均土壤吸附常数为 100 (Ahrens, 1994)。根据 R_f 值, Atrazine 属于具有中等移动性的农药(林玉锁等, 2000)。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(农业部农药检定所, 1991; 农药商品大全编委会, 1998; Ahrens, 1994)。Atrazine 既有低的蒸气压,也有低的 Henry Laws 常数 ($2.48 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), 所以它从地表和水中的挥发是可以忽略的(弓爱君和叶常明, 1997)。

Atrazine 环境归宿的研究已引起了世界各国学者的关注。Leeuwen 等人发现低浓度 ($0.05 \sim 0.65 \mu\text{g/L}$) 水平的 Atrazine 与胃癌的发生有关(置信度大于 95%), 且 Atrazine 被认定为有潜在的致癌作用并可影响人体的内分泌系统(任晋和蒋可, 2002), 美国、欧共体和日本等国均把它列入内分泌干扰物名单(任晋等, 2002)。它在环境中的主要降解产物有脱乙基阿特拉津(deethylatrazine, DEA)、脱异丙基阿特拉津(deisopropylatrazine, DIA)、羟基化阿特拉津(hydroxyatrazine, HA)和脱乙基脱异丙基阿特拉津(deethyldeisopropylatrazine, DEDIA)。其中 DEA 和 DIA 具有与 Atrazine 类似的毒性,并具有更高的极性和稳定性,能长期留存于地下水中(任晋和蒋可, 2002)。意大利和德国等一些欧洲国家已经禁止使用 Atrazine, 并将把它的两个有毒代谢物列入饮用水常规检测项目中, 美国环保局早已把 Atrazine 列入控制使用类农药, 其两种主要代谢物亦被列入环境危害物调查内容(任晋和蒋可, 2002)。据美国《化工市场报》1992 年 4 月 20 日报道, 美国环保局已提出限制使用 Atrazine, 主要原因是它严重污染土壤、地下水及影响后茬作物的生长(蔡思义等, 1994)。由于 Atrazine 分子具有毒效, 故世界卫生组织推荐在饮用水中 Atrazine 最大可允许浓度为 $2 \mu\text{g/L}$, 欧共体规定供应水中最大可允许浓度为 $0.1 \mu\text{g/L}$ (Cann, 1995),

美国环保局规定饮用水中 Atrazine 的最大允许浓度为 $3\text{ }\mu\text{g/L}$, 我国在 1998 年制定的 Atrazine 在 I、II 类地表水中的标准为 $3\text{ }\mu\text{g/L}$ (任晋和蒋可, 2002; 任晋等, 2002)。在 2006 年由我国卫生部和国家标准化委员会发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 中对 Atrazine 的限值定为 0.002 mg/L (中华人民共和国卫生部、中国国家标准化管理委员会, 2006)。Atrazine 作为农业上应用最广泛的除草剂 (Cann, 1995), 全世界的年消费量约为 70000 t, 其中 90% 用于玉米的种植 (Bintein and Devillers, 1996)。每年 Atrazine 从 4 月末到 6 月底被大量而广泛地用于玉米地 (Cann, 1995)。自 20 世纪 80 年代中期我国开始生产 Atrazine, 用量逐年增加, 现在的年使用量达 2000 多吨 (任晋和蒋可, 2002), 主要用于华北和东北地区玉米田的杂草防除 (申继忠和刘伊玲, 1992; 叶常明等, 1999)。由于生产厂家排放不当, 我国一些地区 Atrazine 危害水稻、蔬菜等作物的事件时有发生, 河北张家口、吉林四平及浙江长兴等地区曾出现过大面积农作物减产事件 (任晋和蒋可, 2002)。1988 年、1992 年和 1993 年, 洋河流域张家口市的宣化、下花园、怀来和涿鹿等区、县曾经先后共发生了三次大面积的水稻受害事件, 总受害面积约 10 万亩, 直接经济损失达 3000 万元 (叶常明等, 1997)。1997 年春, 产粮大县辽宁省昌图由于水稻灌溉水受 Atrazine 污染, 导致大面积死苗的严重后果, 经济损失令人痛心 (林长福, 1999)。此外, 目前在我国的官厅水库、辽河流域和长江流域中已检测到 Atrazine (任晋和蒋可, 2002; 任晋等, 2002; Gfrerer et al., 2002)。由于 Atrazine 的大用量和中等的持留性及移动性, 使其在地下水中常被检出 (Kruger et al., 1993; Gaber et al., 1995; Fermanich et al., 1996; Seybold et al., 1996; Graymore et al., 2001), 该农药的水溶性使它易于经由渗滤迁移等途径进入江湖和地下水层, 对饮用水源造成污染 (任晋和蒋可, 2002)。所以要保护地下水免受 Atrazine 的污染, 需要研究 Atrazine 从土壤转移到地下水的机制, 以便更有效地减少这种迁移。

本专著结合国家自然科学基金项目“农药阿特拉津在土壤中运移与转化规律的研究”, 对 Atrazine 在土壤中的运移进行深入地探讨, 首先开展 Atrazine 在稳定流场饱和均质土壤中淋溶和转化规律的室内实验与数学模拟。接着从节水农业和生态农业的角度, 重点研究滴灌施药条件下 Atrazine 在土壤中分布规律的数值模拟和农田尺度下 Atrazine 在土壤中淋溶风险的数值预报。此项研究不仅涉及土壤学、环境科学、地下水文学领域具有挑战性的科学问题, 也为节水农业和生态农业的建立提供了重要的参考依据。研究结果对定量认识 Atrazine 在稳定流条件的饱和土壤中的迁移规律和滴灌施药条件下该农药在土壤中的运移行为, 定量预报农田尺度条件下 Atrazine 在土壤中的淋溶风险, 防止该农药对地下水的污染具有一定的理论和实际意义。

1.2 国内外研究现状分析

国内在 Atrazine 环境毒理的研究方面, 米长虹等 (1996) 从农田灌溉的角度研究了 Atrazine 对水稻不同生育期的影响, 详细论述了受 Atrazine 危害的稻苗的药害症状, 指出水稻对 Atrazine 最为敏感的时期为苗期, 最高允许浓度为 0.5 mg/L 。叶常明等 (1999) 采用概率分析的方法研究了 Atrazine 生产中的废水对水稻危害的风险, 剖析了减小 Atrazine 生产过程所产生的环境风险的途径和措施。任晋等 (2002) 利用固相萃取高效液相质谱联用