

# 人工湿地处理农业径流中的阿特拉津研究

林 涛, 蒋玲燕, 谭学军, 周 琪

(同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘 要:**结合目前国内外的研究现状,介绍阿特拉津降解途径;重点分析了阿特拉津在人工湿地中通过光解反应、植物吸收和填料吸附并进一步生化降解的 3 种迁移转化过程;提出了有效控制扩散的设计参数并总结影响这一过程的主要因素.阿特拉津在人工湿地复杂环境下的迁移降解规律应为今后研究的重点.

**关键词:**阿特拉津;农业径流;人工湿地;迁移转化

**中图分类号:** X829

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672 - 0946(2008)03 - 0324 - 04

## Advances of treatment of atrazine in agricultural runoff in constructed wetland

L N Tao, JIANG Ling-yan, TAN Xue-jun, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Research, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** A review is provided concerning atrazine degradation mechanism with focus on its environmental behavior in constructed wetland, mainly photolysis, absorption by plants and sorption-chemical/biological degradation process, associated with parameters for engineering design. Also factors affecting its transfer/transformation are summarized. The transfer/transformation rules in constructed wetland oriented research would be key study in future.

**Key words:** atrazine; agricultural runoff; constructed wetland; transfer/transformation

## 1 阿特拉津环境污染行为研究现状

### 1.1 阿特拉津概述

阿特拉津 (Atrazine) 又名莠去津,学名 2 - 氯 - 4 - 乙胺基 - 6 - 异丙胺基 - 均三氮苯,由 Geigy 化学公司于 1952 年开发成功,至今仍是广泛使用的除草剂<sup>[1]</sup>.其纯品为无色无味结晶固体,熔点为 175 ~ 177 °C,28 °C 时在水中溶解度为 28 mg/L.

### 1.2 阿特拉津的危害与污染现状

当环境中阿特拉津达到一定程度时,就会显示出一定的毒性.研究表明,土壤中阿特拉津对大豆、甜玉米、小麦、水稻和甜瓜等作物产生抑制作用,并且使水稻和甜瓜致死的质量比为 0.5 mg/kg<sup>[2]</sup>.

Dodson 等人发现低质量浓度 0.5 ~ 10 μg/L 阿特拉津的暴露可引起水蚤胚胎雄性后代出生率的增加<sup>[3]</sup>. Leeuwen 等人发现质量浓度为 0.05 ~ 0.65 μg/L 水平的阿特拉津与胃癌的发生有关 (置信度大于 95%)<sup>[4]</sup>.

由于阿特拉津的大量生产和广泛使用,并随农业径流不断向周围水体扩散,其污染效应已成为全球性的生态问题.目前世界许多国家和地区在其区域内的地表水、地下水、雨水和大气中检测出阿特拉津及其降解产物.在美国明尼苏达州井水中曾测定出阿特拉津质量浓度高达 25 μg/L<sup>[5]</sup>. 1990 年, Buser 对瑞典的 18 个湖泊进行调查,均能检测出阿特拉津,其最高浓度为 4 μg/L.在我国,作为北京市

收稿日期: 2007 - 07 - 29.

基金项目: 上海市科技委员会 2004 年重大科技攻关项目 (04dz12029).

作者简介: 林 涛 (1979 - ) 男,博士研究生,研究方向: 污水处理技术与污染控制.

主要地面水源之一的官厅水库,其上游曾发生过大面积农田的阿特拉津污染,残留质量浓度在  $0.67 \sim 3.9 \mu\text{g/L}$  [6]。

由于阿特拉津残留毒性作用,世界各国均把它列入地表水水质指标。美国国家环保局限定一级饮用水中阿特拉津最大标准质量浓度为  $3 \mu\text{g/L}$  [7]; 欧盟则规定在饮用水中单一农药的质量浓度不超过  $0.1 \mu\text{g/L}$  [8],我国国家环保局规定地表水、类中阿特拉津的最大允许质量浓度为  $3 \mu\text{g/L}$ 。

### 1.3 阿特拉津的降解转化

阿特拉津结构稳定、水剪性强、难以生物降解、被微生物矿化的过程十分缓慢,能够长期的存留于环境中 [9]。在土壤中的残留半衰期为  $4 \sim 57$  周,其主要降解途径分为化学作用和生物作用两种。

#### 1) 化学降解

阿特拉津化学降解途径包括:水解反应和光化学降解。

水解反应是水中的化合物与水分子之间发生相互作用的过程。有机物在水溶液中的水解通常是由亲核试剂进攻分子中的亲电基团而引起的反应过程,称为亲核反应。根据反应中亲核试剂和亲电基团的作用方式,反应又可分为两种,一种是亲核加成反应,另一种是亲核取代反应。阿特拉津水解是亲核取代反应,即由亲核试剂 ( $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$ ) 进攻反应物分子中的亲电基团 ( $\text{C}$ 、 $\text{S}$  等) 使之与之相连的有带负电趋势的强吸电子基团离去而发生的反应。研究表明,水解反应对土壤中阿特拉津降解起着重要作用,其水解产物为羟基化阿特拉津 [10]。

光解反应是由于阿特拉津对光化学反应具有一定的敏感性,吸收光能后以化学反应的方式释放能量,进行光降解作用。范小振等通过实验研究发现,阿特拉津在太阳光和紫外光辐射下的光降解规律十分相似,太阳光辐射下光解半衰期为  $4 \sim 8$  d,而紫外光辐射下为  $4 \sim 8$  min,可见在太阳光辐射下比在紫外光辐射下阿特拉津的光解速率慢得多 [11]。

#### 2) 生物降解

1982 年以来,研究者先后在 19 个属的细菌中发现了具有阿特拉津降解能力的菌株,主要包括诺卡氏菌属 (*Nocardia*) [12]、红球菌属 (*Rhodococcus*) [13]、不动杆菌属 (*Acinetobacter*) [14]、土壤杆菌属 (*Agrobacterium*) [15] 和假单胞菌属 (*Pseudomonas*) [16] 等多个细菌属。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。微生物降解阿特拉津,使其发生羟基化、脱氯、脱氨基作用,形成一系列中间产物,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 (OHA)、脱乙氨基羟基化阿特拉津 (OHDEA)、去异丙氨基羟基化阿特拉津 (OHDIA) 和脱乙氨基去异丙基羟基化阿特拉津等 [17,18]。

## 2 阿特拉津在人工湿地中迁移转化

人工湿地能够利用基质、微生物、植物这个复合生态系统的物理、化学和生物的三重协调作用,通过过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物分解来实现对废水的净化。该技术常用于处理暴雨径流、受污染地下水、受污染地表水,具有处理效率较高,出水水质好等特点。近年来,人工湿地被广泛应用于处理受污染的农业径流,以达到控制面源污染的目的。而农业径流正是阿特拉津的农药向周围环境扩散的载体。因此,研究人工湿地对阿特拉津的降解以及阿特拉津在体系内的迁移转化规律对提高人工湿地对农药污染处理效率,控制面源污染都具有重要指导意义。

人工湿地是一个完备的生态系统,体系内阿特拉津的迁移转化过程十分复杂,是多种物理吸附、化学水解、生物降解和植物效应等过程的综合体现。各类人工湿地由于采用的填料性质、过流方式及植物种类都不一样,使得占主导作用的转化降解过程也不尽相同。图 1 描述了阿特拉津随农业径流进入人工湿地,以及在人工湿地内迁移转化最后排入附近水体的这个过程。

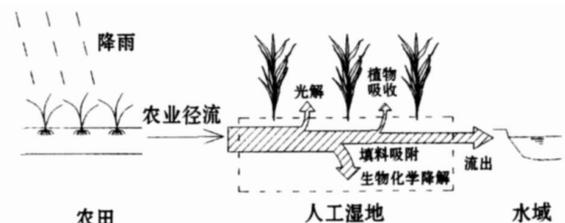


图 1 阿特拉津在环境中的迁移转化

根据 Klaine 等人的报道,一场暴雨可以将约 90% 施入农田不久的阿特拉津冲刷出来,而 65% 的阿特拉津会随农业径流流走 [19]。当阿特拉津进入人工湿地后,则需要经历相对较长的时间才可发生迁移和转化。这一过程大约需要 35 d (可转移 66% ~ 70%) 或更长 [20]。

表面流人工湿地对径流中的阿特拉津具有一定的降解作用。这是因为表面流人工湿地的水面位于湿地基质以上,阳光可以直接照射到水体上层部分,

为阿特拉津光解反应的发生提供了可能. 范小振等人采用 0.2~0.5 mm 的薄土研究阿特拉津在土壤中的光解发现阿特拉津的光解仅发生在 0.3 mm 以内的土壤表面,且土壤颗粒越细光解速率越快. 太阳光下光解速率常数为 0.08~0.17 d<sup>-1</sup>,近似为一级反应<sup>[11]</sup>. 但由于太阳光的穿透能力很弱,光解反应仅仅发生在表层. 如果研究的湿地土壤或基质量较大,则光解部分相对于整体而言比例很小,不宜检测出其浓度的变化. Weaver 等人采用人工湿地中的土壤(酸性, pH 值为 4.85)对阿特拉津进行降解分析,研究发现阿特拉津在两种状态下(88%的湿润度和水淹状态)都降解迅速,其半衰期均为 23 d 左右,主要的降解产物是羟基化产物<sup>[21]</sup>. 这说明光解并不是阿特拉津在人工湿地中降解的主要过程. 所以表面流人工湿地处理农业径流中的阿特拉津并不比潜流人工湿地具有明显优势.

径流中的阿特拉津随浓度梯度向人工湿地中扩散,转移出的阿特拉津大部分被湿地中的填料吸附,通过进一步化学或生物作用被水解或生物降解为一系列代谢产物. Runes 等人采用表面流人工湿地处理苗圃灌溉径流废水,湿地填料为 10% 的沙,70% 的淤泥和 20% 的黏土,系统内保持微酸环境(pH 值为 6.03),填料吸附实验证明流经人工湿地后减少的阿特拉津大部分是填料的吸附作用造成的并在出水中检测出了阿特拉津降解产物 DEA、DIA、HA<sup>[22]</sup>. 为了进一步研究阿特拉津在人工湿地填料中的迁移转化过程,CHUNG 等人专门选取了处理某糖厂废水人工湿地填料在厌氧条件下对阿特拉津进行降解,尽管并没有获得直接的证据可以证明阿特拉津降解,但比较了 NH<sub>3</sub>-N 产生率与理论值,间接证明阿特拉津降解为 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>. 阿特拉津在填料上的吸附呈线性,其分布系数为 9.979 mL/g. 研究进一步发现加入醋酸能够提高阿特拉津的生物转化,葡萄糖的引入能够提高去除三嗪类物质的效率,但降解产物只检测到了羟基化阿特拉津<sup>[23]</sup>.

另一小部分转移出的阿特拉津可以被特定植物吸收,通过叶表蒸腾挥发或体内水解来进行降解. 陈林观等人报道,玉米体内含有多量苯并恶嗪酮,可以将阿特拉津水解成无毒的羟基阿特拉津<sup>[24]</sup>. 此外,含有谷胱甘肽转移酶的植物,如甘蔗等,可以使吸收在体内的阿特拉津与谷胱甘肽生成一种溶于水的结合体,进而失去活性<sup>[25]</sup>. 但大部分人工湿地中常见的选植植物,如芦苇、香蒲和美人蕉等体内并不具有此类物质,所以植物在人工湿地

中对阿特拉津的降解效应并不明显. Mickinlay 等人的研究证明了这一观点. 研究者构建了循环垂直流人工湿地系统用于处理含有阿特拉津的受污染水体. 通过对 4 种植物系统处理效果的比较,分别为灯心草、纸莎草、黄色鸢尾、芦苇,阿特拉津初始质量分数均为 6 × 10<sup>-6</sup>,结果发现 4 种湿地系统处理效果并没有很大区别. 其中,由于阿特拉津浓度过高导致芦苇的死亡. 据此,研究认为人工湿地中阿特拉津降解主要是通过微生物的作用,尤其是根系周围,但是主要起作用的微生物尚处于未知阶段<sup>[26]</sup>.

剩余阿特拉津随径流排入附近水体. 因此,位于农田和接纳水体之间的人工湿地,作为一个有效的缓冲带可以很好地缓解阿特拉津对周围环境的污染扩散. 鉴于这一性质,研究人员进一步研究了处理含阿特拉津农业径流的人工湿地的设计参数以期获得满意的缓冲效果. Moore 等人通过投加阿特拉津,监测农药在人工湿地中的迁移转化情况. 在比较了阿特拉津两种质量浓度 73 μg/L 和 147 μg/L 的运行结果后,认为 17%~42% 的阿特拉津存在于湿地的前 30~36 m 处,而 35 d 之后,平均 52% 的阿特拉津都得到了转移或转化. 据此推算,人工湿地需要 100~280 m 的纵深距离才能有效的防止农业径流中的阿特拉津向附近的水域进一步扩散<sup>[20]</sup>. 此外,根据阿特拉津在湿地中迁移时间而确定的湿地大小,还需要综合考虑附近接纳水体可允许接纳的最大阈值、地区降雨频率以及暴雨强度等多方面因素来进行确定.

### 3 阿特拉津在人工湿地中迁移转化的影响因素

阿特拉津被人工湿地填料吸附后以化学水解伴随混合菌联合代谢的微生物降解为主要降解途径;而光解反应和植物效应因对整体贡献量有限,其影响因素在这里不作考虑. 阿特拉津的迁移转化过程受多种因素的影响,在不同条件下降解产物也各有不同. 其中主要影响因素包括 pH 值、温度、有机物含量等.

pH 值决定其水解反应速率的大小. 在实验室条件下,25 和 pH 值为 5~9 时,土壤中阿特拉津可以稳定 30 d<sup>[27]</sup>,而 pH 值变为 4 时阿特拉津半衰期为 244 d 也有研究表明,在抑制土壤微生物的影响后,pH 值为 8 时阿特拉津的半衰期长达 657 d,而在 pH 值为 3 时半衰期可降至 373 d<sup>[28]</sup>.

温度通过调节微生物的活性来影响阿特拉津

的微生物降解速率,通常温度较高时,适于微生物生长,阿特拉津降解速率快。温度对水解速率也有一定的影响,目前普遍认为:温度的升高能加快阿特拉津的水解速率。在温度为 0~50 之间,温度升高 1 水解速率常数将提高 10%;温度提高 10,水解速率常数将提高 2.5 倍;温度升高 25,水解速率常数将提高 10 倍<sup>[29]</sup>。

有机物浓度影响着微生物生长。较高的有机物浓度能促进更多微生物的生长繁殖,从而加快阿特拉津微生物降解速率。有机物质的存在同样也对水解反应产生影响。S·DW Comber 研究表明,水中所含的腐殖酸、富里酸可以加快阿特拉津的水解速率,对其水解过程有催化作用,阿特拉津在腐殖酸上吸附,与腐殖酸分子形成氢键,使得苯环上氮原子能强烈吸引 C—Cl 键中碳原子上的电子,从而 Cl 基团更易被取代<sup>[30]</sup>。25 和 pH 值为 4 条件下阿特拉津水解半衰期为 244 d,而添加 2% 腐殖酸可将半衰期降至 1.73 d<sup>[31]</sup>。

#### 4 结 语

人工湿地可以作为有效的缓冲带,防止农业径流中的阿特拉津向周围环境进一步扩散。缓冲带的有效面积则需要根据接纳水体可允许接纳的最大阈值、地区降雨频率以及暴雨强度等多方面因素来进行确定。阿特拉津在人工湿地中的迁移转化过程主要可以分为填料吸附、化学水解和生物代谢这三个过程。影响阿特拉津在人工湿地中的迁移转化因素主要有 pH 值、温度、有机物含量等几个方面。阿特拉津在人工湿地复杂环境下的迁移转化是物理、化学和生物多重过程的综合体现,其规律目前研究有限,将成为今后研究的重点。

#### 参考文献:

- [1] SOLOMON K R, BAKER D B, RICHARDS P. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(1): 31 - 76.
- [2] 王英姿, 纪明山, 黄国宏, 等. 土壤中莠去津对几种农作物安全临界浓度的确定 [J]. *沈阳农业大学学报*, 2002, 33(1): 33 - 34.
- [3] DODSON S L, SHANNAHAN J P. Low exposure concentrations of atrazine increase male production in *Daphnia* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(7): 1568 - 1573.
- [4] VAN LEEUWEN J A, ABERNATHY T. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) Biotransformations, 1987~1991 [J]. *International Journal of Epidemiology*, 1999, 28(5): 836 - 840.
- [5] MANDELBAUM R T, WACKETT L P, ALLAN D L. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59: 1695 - 1701.
- [6] 任 晋, 蒋 可, 周怀东. 官厅水库中阿特拉津的残留分析及污染来源 [J]. *环境科学*, 2002, 23(1): 126 - 128.
- [7] U S Environmental Protection Agency. National survey of pesticides in drinking water wells, phase report [R]. EPA 570092912020, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1992.
- [8] EU Council. Implementation of the community strategy for endocrine disrupters [R]. COM 262, 2001.
- [9] 万年升, 顾继东, 段舜山. 阿特拉津生态毒性与生物降解的研究. *环境科学学报* [J]. 2006, 26(4): 552 - 560.
- [10] 邓建才, 蒋 新, 王代长, 等. 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 [J]. *生态学报*, 2005, 25(12): 3359 - 3367.
- [11] 范小振, 张翠华, 弓爱君. 阿特拉津在土表的光解行为动力学研究 [J]. *土壤通报*, 2005, 36(3): 456 - 459.
- [12] GARDIM T, GARDNA M C, FLACCHDNIG. Chemical and biological degradation of primary metabolism of atrazine by a *Nocardia* strain [J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1985, 49(6): 1551 - 1558.
- [13] BEHKIR, TOOP E, DKKW, *et al*. Metabolism of the herbicide atrazine by *Rhodococcus* strains [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59: 1955 - 1959.
- [14] MRGAN I, GREEN G A, MONTEL H. Degradation of atrazine in laboratory microcosms: isolation and identification of the biodegrading bacteria [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, 12: 1627 - 1634.
- [15] STRUTHERS J K, JAYACHANDRAN K, MOORMAN T B. Biodegradation of atrazine by *Agrobacterium radiobacter* J14a and use of this strain in bioremediation of contaminated soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(9): 3368 - 3375.
- [16] MANDELBAUM R T, ALLAN D L, WACKETT L P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1451 - 1457.
- [17] GHOSH P K, PHILLIP L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium [J]. *Water Research*, 2004, 38(9): 2277 - 2284.
- [18] SINGH N, MEGHARAJ M., KOOKANA R S, *et al*. Atrazine and simazine degradation in *Pennisetum* rhizosphere [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(3): 257 - 263.
- [19] KLANE S J, HENMAN M L, WINKELMANN D A, *et al*. Characterization of agricultural non-point pollution: pesticide migration in a west Tennessee watershed. *Environ [J]. Toxicol Chem.* 1988, 7: 609 - 614.
- [20] MOORE M T, RODGERS Jr J H, COOPER C M. Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(3): 393 - 399.

(下转 334 页)

议标准发送到手指模块,由手指模块产生电机控制所必须的信号实现灵巧手的实时位置闭环控制,然后将灵巧手的状态如位置、速度等信号发送回手掌控制系统,通过实时运算,加上由倾斜产生的补偿量,得出下一步的控制量,并发送至手指模块,从而实现灵巧手的实时控制.程序采用 C 语言编写,流程图如图 6 所示.

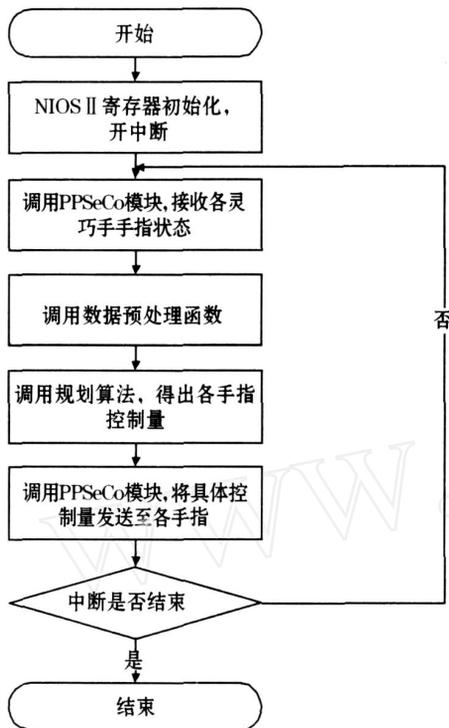


图 6 主程序流程图

## 2 结 语

本文中的灵巧手控制系统结构极为紧凑,采用双核结构,一个用于算法处理,另一个用于通讯任务处理,使用一个双口 RAM 在两个处理器之间进行通讯,同时采用硬件互斥信号量使两个处理器能够协调高效的工作在一起.使用了实时操作系统,PC机可以通过以太网<sup>[8]</sup>、CAN 和 PPSeCo 三种方式与本系统通讯.本系统已成功应用于多指灵巧手系统,取得了良好的效果.

### 参考文献:

- [1] KENJI K, KENSUKE H, RUM D K. Development of Multi-fingered Hand for Life-size Humanoid Robots[C]//IEEE International Conference on Robotics and Automation. Roma, Italy: [s n], 2007.
- [2] WEIR, GAO X H, JIN M H, et al. FPGA based Hardware Architecture for H II/DLR Hand[C]//IEEE International Conference on Robots and Intelligent System. [S 1]: [s n], 2005.
- [3] 汤子瀛,哲凤屏,汤小丹. 计算机操作系统[M]. 西安:西安电子科技大学出版社, 2001.
- [4] 魏然,金明河. LVDS 在仿人灵巧手高速串行中的应用[J]. 工厂自动化, 2004: 90 - 91.
- [5] 吴继华,王诚. Altera FPGA/CHLD 设计[M]. 北京:人民邮电出版社, 2005.
- [6] LABROSSE J J. 嵌入式实时操作系统 uC/OS [M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2005.
- [7] AXELSON J. 嵌入式 Ethernet 和 Internet 通信设计技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2006.
- [8] 崔延华,刘国欣,樊继壮,等. 基于 CAN 空间机器人智能手爪数据通讯设计[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2004, 20(5): 535 - 537, 542.

(上接 327 页)

- [21] WEAVER M A, ZABLOTOW ICZ R M, LOCKE M A. Laboratory assessment of atrazine and flumeturon degradation in soils from a constructed wetland [J]. Chemosphere, 2004, 57(8): 853 - 862.
- [22] RUNES H B, JENKNES J J, MOORE J A. Treatment of atrazine in nursery irrigation runoff by a constructed wetland [J]. Water Research, 2003, 37(3): 539 - 550.
- [23] CHUNG K H, RO K S, ROY D. Fate and enhancement of atrazine biotransformation in anaerobic wetland sediment [J]. Water Research, 1996, 30(2): 341 - 346.
- [24] 陈林观,陈中霞,张仲国. 一起阿特拉津污染农田事故调查[J]. 农业环境保护, 1989, 8(5): 35 - 38.
- [25] 毛应明,蒋新,王正萍,等. 阿特拉津在土壤中的幻境行为研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 11 - 15.
- [26] MICHNLAY R G, KASPEREK K. Observations on decontamination of herbicide-polluted water by marsh plant systems [J]. Water Research, 1999, 33(2): 505 - 511.
- [27] Ciba-Geige Corporation. Environmental fate reference data source book for atrazine [R]. USA: Greensboro N C, 1994.
- [28] 叶常明,雷志芳,王杏君. 除草剂阿特拉津多介质环境行为[J]. 环境科学, 2001, 22(2): 69 - 73.
- [29] 杨克武,莫汉宏. 有机化合物水解的研究方法[J]. 环境化学, 1994, 13(3): 206 - 209.
- [30] COMBER S D W. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water [J]. Pesticide Science, 1999, 55(7): 696 - 702.
- [31] LIG C, GEORGE T, FELBECK J R. Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids [J]. Soil Science, 1972, 114(3): 201 - 209.