

农业环境保护 $\gamma\alpha\omega x\rho:zx-zz.BA$

$E\upsilon^6{}_3\mu\sigma^2{}_0\chi^6{}_32_1\sigma^2{}_8\xi^6{}_0\phi^6{}_38\sigma\pi^8\chi^6{}_2$

胍类燃料在土壤中迁移转化

任向红

(第二炮兵工程学院 s 陕西 西安 $\Delta\tau\alpha\upsilon\gamma B\rho$

摘 要 H 论述了对胍、甲基胍和偏二甲胍在土壤环境中的吸附、降解、迁移转化模型及对土壤中的微生物的毒性。胍类燃料在土壤环境中与粘土的作用最强,主要存在着物理吸附与化学降解两个方面。 ${}^4\Phi$ 值较低时,在粘土中主要是可逆离子交换, ${}^4\Phi$ 值较高时,在土壤表面形成不溶的氢氧化物,通过氢键和离子作用结合大量胍类燃料。胍类燃料对土壤中的微生物的毒性大小是胍 Δ 甲基胍 Δ 偏二甲胍,土壤中的某些微生物也可促进胍类燃料的降解。

关键词 H 胍类燃料; 胍; 无水胍; 偏二甲胍; 土壤; 迁移转化

中图分类号 $H\epsilon\ xzx$ **文献标识码** HE **文章编号** $H\tau\alpha\alpha\nu-\omega\gamma\Gamma\Delta\nu\gamma\tau\alpha\omega\rho\omega x-\tau\alpha\omega x-\omega\omega$

$\alpha^6\xi^2{}_7\tau^3{}_6{}_1\xi^8\chi^3{}_2{}_3\tau\Phi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma T^9\sigma^0{}_7\chi^2{}_s{}_3\chi^0$
 $\varrho\Sigma\vartheta-\epsilon\chi\xi^2{}_2\upsilon\mu\varphi^3{}_2\nu$
 $o\alpha\varphi\sigma^s\sigma\pi^3{}_2\rho E^6{}_8\chi^0\sigma^6{}_3\Sigma^2_2\nu\chi^2\sigma\sigma^6\chi^2\nu\Pi^3{}_00\sigma\nu\sigma^s\epsilon\chi\iota\xi^2{}_2\Delta\tau\alpha\alpha\gamma B\Pi\varphi\chi^2{}_2\xi\rho$
 $E\mathcal{O}^7{}_86\xi^8\pi^8HE\mathcal{O}^7{}_3648\chi^2{}_2{}_s\rho\sigma\nu^6\xi\rho\xi^8\chi^3{}_2{}_s86\xi^2{}_7\tau^3{}_6{}_1\xi^8\chi^2{}_2{}_3\tau\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_s{}_1\sigma^8\varphi_3{}_0\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_2\xi^2\rho^9{}_273{}_1{}_1\sigma^8{}_6\chi\tau\xi^0\rho\chi^1{}_1\sigma^8\varphi_3{}_0$
 $\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_2\chi^2{}_73\chi^0\xi^2\rho^8\varphi\sigma\chi^8{}_832\chi^0\chi^8{}_3{}_83{}_1\chi\tau^0{}_336\nu\xi^2\chi^1{}_7\chi^2{}_73\chi^0\xi^6\sigma^0\xi^0{}_9\xi^8\sigma\rho\chi^2{}_8\varphi\sigma^4{}_6\sigma^7\sigma^2{}_8\chi^2{}_0\sigma^7{}_8\chi\nu\xi^8\chi^2{}_2u\mathbb{X}{}_1\xi_3{}_0\sigma$
 $\pi^3{}_22\pi^9\rho\rho\rho^8\varphi\xi^8{}_46\chi^2\pi\chi^1{}_1\xi^0{}_6\sigma\xi\pi^8\chi^3{}_2{}_7{}_0\sigma^8{}_1\sigma\sigma^2{}_8\varphi\sigma\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9\sigma^0{}_7\xi^2\rho\pi^0\xi_3{}_2\xi^6\sigma^4\varphi_3\tau\chi\tau\xi^0\xi^0{}_73648\chi^2{}_2\xi^2\rho\pi\varphi\sigma^1\chi\tau\xi^0\rho\sigma\nu^6\xi-$
 $\rho\xi^8\chi^3{}_2u\mathbb{X}{}_1\varphi\xi^7{}_9\chi^0{}_73{}_0\sigma\sigma^2{}_2\tau^3{}_9{}_2\rho^8\varphi\xi^8\chi^3{}_2-\sigma^2{}_2\pi\varphi\xi^2{}_2\nu\sigma\pi\xi^2{}_23203{}_3\pi\pi^9{}_6\xi^8{}_03{}_1{}_4\Phi^0{}_0\sigma^0{}_s\varphi\sigma^9{}_27300\xi^0{}_0\sigma\varphi_3\rho^632\chi\rho\sigma^7{}_1\xi_3{}_0\sigma$
 $\tau^3{}_6{}_1\sigma\rho^3{}_2{}_796\tau\xi\pi\sigma^3\tau^8\varphi\sigma^7{}_3\chi^0{}_579\nu\nu\sigma^7{}_8\chi^2{}_2\nu^8\varphi\xi^8{}_8\varphi^3{}_7\sigma\pi^3{}_9{}_0\rho\pi^3{}_1o\chi^2\sigma^0{}_387{}_3\tau\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9\sigma^0{}_7{}_0_3\varphi_3\rho^63\nu\sigma^2_-o^3{}_2\rho\xi^2\rho$
 $\chi^3{}_2\chi^1{}_1\xi^8\chi^3{}_2{}_2\xi^8{}_8\varphi\sigma\varphi\chi\nu\varphi^4\Phi^0{}_0\sigma^0{}_u\alpha\varphi\sigma^3{}_6\rho\sigma^6{}_3\tau^8{}_32\chi\tau\xi^8{}_3{}_3\tau^8\varphi\sigma\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9\sigma^0{}_7{}_83{}_1\chi\tau^0{}_336\nu\xi^2\chi^1{}_7\chi^0\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_1\Lambda^1\sigma^8\varphi_3{}_0$
 $\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_1\Lambda^9{}_273{}_1{}_1\sigma^8{}_6\chi\tau\xi^0\rho\chi^1{}_1\sigma^8\varphi_3{}_0\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_u\mathbb{X}{}_1\varphi\xi^7{}_0\sigma\sigma^2{}_2\chi^2\rho\chi\tau\xi^8\sigma\rho^8\varphi\xi^8{}_73{}_1\sigma^1\chi\tau^0{}_336\nu\xi^2\chi^1{}_7\chi^2{}_8\varphi\sigma^7{}_3\chi^0\pi\xi^2{}_2$
 $\rho\sigma\nu^6\xi\rho\sigma^8\varphi\sigma\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9\sigma^0{}_7u$
 $\Omega\sigma_3{}_136\rho^7H\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9\sigma^0{}_7\Theta\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_1\sigma^8\varphi_3{}_0\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_9273{}_1{}_1\sigma^8{}_6\chi\tau\xi^0\rho\chi^1{}_1\sigma^8\varphi_3{}_0\varphi_3\rho^6\xi^4\chi^2\sigma^7{}_73\chi^0\Theta^6{}_6\xi^2{}_74368\xi^8\chi^3{}_2$

胍类燃料包括无水胍(分子式为 $\vartheta_3\Phi_\Delta$)、甲基胍(分子式为 $\Pi\Phi_z\vartheta\Phi\vartheta\Phi_y$)和偏二甲胍 o 分子式为 $(\Pi\Phi_z)_y\vartheta\vartheta\Phi_y\rho$,被广泛用作航天火箭发射推进剂。胍类燃料都是无色透明的液体,有鱼腥臭味,按化学品急性毒性分级标准来衡量,胍、甲基胍和偏二甲胍均属于三级中等毒性。胍为确定的致突变物和动物致癌物,甲基胍和偏二甲胍虽然没有明确的结果证明其致癌性,但却可以使动物诱变肿瘤^[9,10]。胍类燃料存在氮元素,含氮化合物可在一定条件下转变为植物的营养素^[9,10],利用低浓度偏二甲胍浇灌农作物可起到施肥作用,但如果浓度太高,则有不良影响。低浓度胍($\omega\omega\omega B1\nu\cdot\partial^{-x}$)可有助于 $\xi^9\tau^1{}_9\pi\varphi\tau^1{}_9\sigma\sigma^2{}_8\varphi\chi\tau^1{}_9$ (一种深海附着生物)和茗荷介在充分曝气的容器中的生长,但在 $\omega\omega\omega\Delta1\nu\cdot\partial^{-x}$ 和 $\omega\omega B\gamma1\nu\cdot\partial^{-x}$ 时,胍却对

$\xi^9\tau^1{}_9\pi\varphi\tau^1{}_9\sigma\sigma^2{}_8\varphi\chi\tau^1{}_9$ 的生长有显著抑制作用^[9,10]。在偏二甲胍浓度为 $\gamma\omega-z\omega1\nu\cdot\partial^{-x}$ 下熏蒸时,棉花、大豆等的秧苗会受到严重的损害。胍类燃料在使用过程中,经常产生大量废液、废气,当这部分废液和废气排放于环境中时,其中有一部分挥发到大气中,一部分溶解于土壤中及水体中,对环境造成污染。

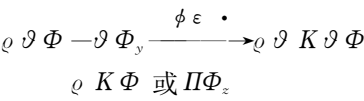
胍类燃料对农业生产影响最大的是在土壤中迁移转化行为,胍类燃料在土壤中可被土壤胶体物理吸附或者化学吸附^[10,11]。在 ${}^4\Phi$ 值较低时在粘土中主要是可逆离子交换, ${}^4\Phi$ 值较高时,在土壤表面形成不溶的铝和铁的氢氧化物,通过氢键和离子作用结合大量胍。如果粘土中存在 Π^0y^+ 催化剂且充分曝气,胍在土壤中的降解则非常迅速。

x 胍类燃料在土壤环境中的降解

$x.x$ 胍类燃料在土壤中的吸附和降解^[10,11]

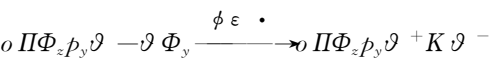
土壤类型不同,胍类燃料类型不同,二者的吸附机理也不同。胍类燃料与自然土壤的相互作用有化学吸附和物理吸附。在胍和甲基胍中,每个氮原子上都有氢键,可分解形成活泼的二酰亚胺中间体。这些不稳定的二酰亚胺产物迅速分解。

偏二甲胍在一个氮原子上有两个甲基,不易形成



二酰亚胺中间产物,相反地,两个氢原子被缓慢氧化掉形成一种稳定的二氮烯。

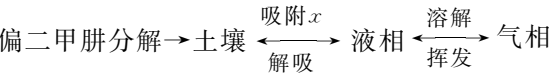
由于粘性土壤是酸性土壤,而所有胍类燃料都是



碱性,胍类燃料与粘土之间的吸附作用非常强烈,粘土对于胍和甲基胍主要是物理吸附,而对于偏二甲胍则是物理吸附和化学降解。

徐勤^{①Γκ}取西北地区常见的黄棕土壤和南方的红壤土为实验对象,对偏二甲胍在土壤中的吸附以及降解进行了初步探讨。土壤对偏二甲胍的吸附过程由初始阶段的快速反应和后续期的慢速反应两部分组成,前者历时约Γφ,土壤胶体的吸附部位大部分迅速被偏二甲胍占据,吸附量增长很快,但Γφ后,土壤吸附量虽也随时间增加,但增值越来越小,吸附量逐渐接近最大值。土壤对偏二甲胍的吸附不是简单的一级或二级动力学反应,偏二甲胍在土壤中分解产物有甲醛、二甲胺、甲胺和氢氰酸,甲醛在水—土体系存在着吸附—解吸平衡,由于甲醛的挥发性,在水相与气相中还存在一个挥发溶解的平衡。同时由于甲醛的挥发性,在水相与气相中还存在一个挥发溶解的平衡。

x.y 胍与土壤中胶体组分的相互作用



在土壤环境中,对吸附和解吸附过程有活性的是胶体组分,胶体组分是构成粘土的主要成分,它与粘土中矿物质、各种氢氧化物特别是 Ξ 、 $T\sigma$ 、 ϵ^2 的氢氧化物和有机腐殖质有关。胶体中每一组分都可单独存在于土壤中,但每一种土壤都是由粘土各组分构成的成团土壤胶体结构 $\pi^3_2 \nu^{0.3}_1 \sigma^6 \xi^8 \sigma^7_3 \chi^0 \pi^{3.003} \chi^0$ 。在土壤环境中水是一种溶剂,常温下胍在土壤中有较高的蒸气压,土壤胶体—胍的气相反应是很重要的,特别是在吸附质浓度很高、 Φ 值很高且水量很少的情况下,溶解氧能很大程度降解胍,因此在碱性条件下,

区分吸附和降解很重要。很多过渡金属都可以催化胍的降解,这些催化剂在没有氧气存在的情况下作为一个或两个电子的接受体。 $\partial^9_6 \omega^6 o x \Delta \Gamma p$ 的研究表明,在自然水体中的过渡金属在土壤胶体表面的催化作用比在大多数溶液中高得多。 $\Phi \xi^3 \sigma^7$ 等($x ZEA$)研究表明,胍与同离子交换土壤胶体的相互作用大大提高了胍的降解。 $\Phi \xi^3 \sigma^7$ 、 $\Pi \phi \xi$ 和 $\alpha^{3.8}_1 \xi \varphi^{\theta \Delta \kappa}$ 等研究了胍、甲基胍与同离子交换粘土和腐殖酸作用,在有氧气存在的情况下,胍可在土壤溶液中被降解,降解随 Φ 升高而增加,并被 Ω^+ 、 $\vartheta \xi^+$ 、 $\epsilon \nu^y+$ 、 Π^y+ 、 $\epsilon^2 y+$ 、 $\Pi \xi^y+$ 和 $T\sigma^z+$ 同离子交换粘土表面催化加强,在 Π^y+ —蒙脱土中,胍的降解剧烈而迅速。 $\vartheta \xi^+$ —粘土对胍的吸附随 Φ 从A—E而增加。腐殖酸吸附则由大分子的形状控制,这反过来也影响了电荷中和。在土壤环境中,吸附作用受腐殖质影响很大,而受粘土影响很小。

x y w 在蒙脱土中胍溶液的降解

胍在蒙脱土中的降解,是首先被溶解氧氧化。把胍加入蒙脱土悬浊液中,一部分胍被粘土吸附,另一部分被溶解氧氧化,其中吸附很迅速,在 $T\sigma^z+$ 和 Ξ^z+ —蒙脱土 $o \Phi K \Delta u \Gamma p$ 吸附量较高,降解也很迅速,随着时间的增加,在含有 $\epsilon^2 y+$ 和 $T\sigma^y+$ 离子的蒙脱土中胍的降解更明显。

x y w 在离子交换粘土中的降解

胍在 $\vartheta \xi^+$ —、 Ω^+ —、 $\epsilon \nu^y+$ —和 $\Pi \xi^y+$ —蒙脱土悬浊液($\Phi K Z u y - Z u Z$)中的降解比相应的金属氯化物溶液中($\Phi K E u x - E u B$)要大得多,这是由于体系中非均质成分——蒙脱土可催化降解反应,高 Φ 值和粘土的催化作用可增强降解程度。 $\epsilon^2 y+$ —蒙脱土中的降解在 Φ 值较高时会形成锰的氢氧化物, $\epsilon^2 y+$ 与胍络合的能力及其易水解性 $o \phi \Omega \xi^3 K x w u B p$ 增强了胍和 $\epsilon^2 y+$ —蒙脱土之间的作用,因此 $\epsilon^2 y+$ —比 $\vartheta \xi^+$ —、 Ω^+ —、 $\epsilon \nu^y+$ —和 $\Pi \xi^y+$ —蒙脱土促进降解作用更强。对于 Π^y+ ,在 $\Pi^y \Pi_y$ 溶液中,由于 Π^y+ 还原为 Π^+ ,最初降解速度很快,但是生成的 $\Pi^o_1 p$ 络合物保护胍,使降解速度变慢,与 $\Pi^y \Pi_y$ 溶液相比,在粘土中,由于粘土表面增大了有效 Π^y+ 浓度从而使胍的降解增强, Π^y+ 的水解或还原都将引起粘土上多电荷的不平衡,这可由胍离子来平衡,因此被吸附的胍很稳定不能迅速分解。

x y w 气相吸附

甲基胍气相被 $\vartheta \xi^+$ —蒙脱土吸附的等温线是Ⅱ型,但沿着整个吸附—解吸路线有一个很明显的迟

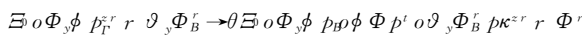
滞,等温线“环彤”是由于在层间有有机分子的插入所致,是极性蒸气被蒙脱土吸附和解吸的特征。甲基胛被高岭土吸附等温线也是Ⅱ型或 ∂ —型,解吸等温线表明尽管在较高的相对压力时出现了一些迟滞,但大部分解吸与吸附等温线还是很接近的。甲基胛被 $T\sigma^+$ —高岭土的吸附等温线也是Ⅱ型,但在解吸过程中迟滞很明显, $T\sigma$ — $\phi\Phi\rho_z$ —蒙脱土的吸附等温线是线性的。

$xuywA$ 腐殖酸的吸附

Φ^+ — IK^y+ —和 Ξ^z+ —腐殖酸与胛溶液在 ΦKA 时的相互作用表明,水合胛极易被 Φ^+ —腐殖酸固定,其次是 IK^y+ —和 Ξ^z+ —腐殖酸,在大分子结构内部键位的立体障碍使吸附程度较低。

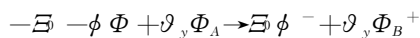
$xuywB$ Φ 值对吸附的影响

溶液的 Φ 值对胛的吸附影响很显著,在 ΦKA 时,吸附质是 $\vartheta_y\Phi_B^+$ 或 $\Pi\Phi_z\vartheta\Phi\vartheta\Phi_z^+$,在粘土表面与阳离子键合的强度按 $\vartheta\xi^+ + I IK^y+ + I \Xi^z+ + I T\sigma^+$, $\vartheta\xi^+$ —粘土吸附量最大,因为其中包括 $\vartheta\xi^+$ 与胛离子的离子交换,随着 Φ 值升高, $\vartheta\xi^+$ —粘土吸附减弱,胛被 Ξ^z+ —蒙脱土吸附量比 $\vartheta\xi^+$ 体系—粘土小,但比 IK^y+ —粘土大, Ξ^z+ —体系吸附量高是由于阳离子的极化能,可发生如下所示的交换反应 H



ΦKE 时,溶液中胛被 $\vartheta\xi^+$ —蒙脱土吸附比在 ΦKA 时小得多。被 IK^y+ —蒙脱土的吸附在 ΦKE 和 ΦKA 时非常接近,此时阳离子交换不占优势,不如阳离子水解和配位重要。在 $T\sigma^+$ —和 Ξ^z+ —蒙脱土中,阳离子极易水解,由于与多价阳离子配位的水的离解程度越强,与 Φ^+ 交换也越强。在 ΦKE 和 xw 时,由于 $T\sigma^+$ 的还原,导致了胛的氧化降解。当粘土在 $\vartheta\xi\phi\Phi$ 稀溶液中平衡 $yA\varphi$,可在 $T\sigma^+$ —、 Ξ^z+ —粘土表面形成氢氧化“土”, Ξ^z+ 被水解为 $\Xi o\phi\Phi\rho_z$,在 ΦKE 时胛和甲基胛被 Ξ^z+ —蒙脱土键合的主要机理是胛离子与 $\vartheta\xi^+$ 的交换($\vartheta\xi^+$ 来自生成 $\Xi o\phi\Phi\rho_z$ 的 $\vartheta\xi\phi\Phi$),主要包括:

①强碱与氢氧化物表面作用



②在吸附质与粘土表面之间以及在表面吸附质分子之间的范德华力作用。

③在质子化和非质子化物质之间形成 $\phi\Phi$ 键。

④胛和甲基胛作为单配位基或在表面铝晶格之间作为成键配位基。

在 ΦKxw 时吸附作用比 ΦKE 时少的事实说

明氢氧化物仅在某一 Φ 值范围内才是稳定的,最大吸附量出现在粘土表面中性物质形成最多时,而不是生成 $\phi\Phi^-$ 时。

y 胛在砂质土壤中迁移数据模拟 ^{θE_K}

$\epsilon\xi^{2.7\sigma 0}$ 提出了一个含有 $\vartheta_y\Phi_A$ 、 $\vartheta_y\Phi_B^+$ 和土壤阳离子如 Π^y+ 的溶液稳定流过水饱和土壤柱的迁移转化模型。假定存在于土壤中的 $\vartheta_y\Phi_A$ 、 $\vartheta_y\Phi_B^+$ 在模型中通过不可逆化学吸附转移到土壤溶液中,通过可逆物理吸附转移至土壤固体相上,胛可通过细菌作用和化学降解完全去除。对于 $\Phi I\Delta tE$ 的溶液,假定一部分 $\vartheta_y\Phi_A$ 通过水解作用转化为 $\vartheta_y\Phi_B^+$, $\vartheta_y\Phi_B^+$ 与土壤交换离子(如 Π^y+)进行离子交换。

$\vartheta_y\Phi_A$ (溶液 $x\#$)、 $\vartheta_y\Phi_B^+$ (溶液 $y\#$)和土壤阳离子(溶液 $z\#$)的迁移转化数学方程如下:

$$\frac{\partial \Pi_x}{\partial s} K P \frac{\partial \vartheta \Pi_x}{\partial t} + \frac{\partial \Pi_x}{\partial s} t \sum_{\chi} \phi_{\chi} = o x p$$

$$\frac{\partial \Pi_y}{\partial s} K P \frac{\partial \vartheta \Pi_y}{\partial t} + \frac{\partial \Pi_y}{\partial s} t \sum_{\chi} \phi_{\chi} = o y p$$

$$\frac{\partial \Pi_z}{\partial s} K P \frac{\partial \vartheta \Pi_z}{\partial t} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial s} t \phi_{\chi} = o z p$$

式中: Π_x 、 Π_y 、 Π_z —— $\vartheta_y\Phi_A$ 、 $\vartheta_y\Phi_B^+$ 和土壤阳离子浓度, $\mu\nu w\partial^{-x}$;

P ——扩散系数 $\pi^{1-y} \cdot \varphi^{-x}$;

o —— $K_5\nu\theta$ 是孔隙水速率, $\pi^{1-y} \cdot \varphi^{-x}$;

θ ——达西速率 $\pi^{1-y}\varphi^{-x}$; θ 是体积水量 $\pi^{1-z} \cdot \pi^{1-x}$;

χ ——通过土壤的距离, π^{1-y} ;

s ——时间, φ 。

$\phi_{\chi}\phi_{\chi}\phi_{\chi}$ —— $\vartheta_y\Phi_A$ 、 $\vartheta_y\Phi_B^+$ 和土壤离子的反应沉降。

z 胛类燃料与土壤微生物作用

胛对土壤微生物的毒性大小是胛 Δ —甲基胛 Δ —偏二甲胛 ^{θZ_K} 。 $s^{8.6}\sigma\sigma^8$ 对它们在 $\Xi^{6.6}\sigma\rho^{3.2}\rho^3$ 细砂土土壤中的残留性及对土壤微生物作用进行了研究 ^{θ_{xwK}} 。

$z w$ 无水胛

在较低浓度时自动氧化是主要因素,生物降解作用相对较小,仅占 $yw\%$ 左右。从 $\Xi^{6.6}\sigma\rho^{3.2}\rho^3$ 土壤中分离出一种 $\Xi\varphi^{6.3}1.3o\xi\pi\sigma^6$,这种细菌可迅速降解胛盐和胛, $\Xi\varphi^{6.3}1.3o\xi\pi\sigma^6$ 可将胛氧化为 ϑ_y 气,提高水中胛的降解。

z,y 一甲基胛

与胛类似,甲基胛在 $\Xi^{6.6}\sigma\rho^{3.2}\rho^3$ 土壤中降解非常