

农药在土壤中迁移转化及模型方法研究进展

黄国强, 李 凌, 李鑫钢

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 综述了国内外有关农药在土壤中挥发、吸附和生物降解等基本迁移转化行为的研究进展, 较详细地介绍了用以预测土壤中农药归趋的确定性模型、黑箱模型和随机模型的发展状况。

关键词: 农药; 土壤; 迁移; 模型

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2002)04 - 0375 - 03

Transference and Transformation of Pesticide in Soil: a Review of Mechanism and Models

HUANG Guo-qiang, LI Ling, LI Xin-gang

(School of Chemical Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The development of the research on volatilization, adsorption and biodegradation of pesticide in soil is summarized in the present paper. CDE model, blackbox model and stochastic model for prediction of the transference and transformation of pesticide are also reviewed in this paper.

Keywords: pesticide; soil; transference; model

随着化学农药工业的飞速发展, 大量的农药进入土壤, 仅美国每年因农药环境危害折合经济损失就超过 80 亿美元^[1]。土壤中的农药可以通过各种途径迁移转化, 相当一部分进入大气、地表水、地下水, 形成跨介质污染, 直接危害人类健康。研究农药在土壤中的迁移转化行为对于预测其变化趋势和制约农药的环境污染具有重大意义。

1 土壤中农药的迁移转化行为

1.1 挥发

多数农药具有一定的挥发性, 似乎很少有人怀疑农药的挥发是其从土壤消失的主要途径^[2]。对于溴甲烷、1, 3 - D、异硫氰甲酯等许多挥发性农药, 因挥发作用产生的气相输送是其向大气环境归趋的主要过程。Yates 等^[3]通过田间测试表明溴甲烷熏剂进入大气的量占施药量的 70% 以上。而对滴滴涕等一些持久性农药, 尽管挥发性不大, 也会通过缓慢的扩散而影响全球环境^[4]。农药从土壤中挥发实际上是其化学位降低后向气相迁移的过程, 该过程不但取决于农药的热力学性质、物理性质和环境温度, 同时也取决于土壤特性。农药蒸汽在土壤中的扩散受孔隙度、土壤结构、土壤含水量、土壤吸附作用等多种因素影响, 其中吸附作用是决定农药在固相、气相和液相中分配的重要因素, 农药吸附在土壤颗粒后会降低自身活性(化学位), 从而影响污染物在土壤气相中的蒸汽密度和挥发速率, 因此农药在土壤中的挥发要比在简单水体中的挥发复杂得多。江希流等^[5]对氟乐灵、林丹、甲基对硫磷、呋喃丹的研究表明,

农药在土壤表面的挥发作用随土壤吸附常数的增加而降低。

定量农药的挥发过程可采用相平衡分析和动力学分析两类基本方法。当气液传质系数很高时, 农药在土壤溶液和土壤气相间能快速建立平衡, 两相中的农药浓度存在一定的相关性, 这时用相平衡法可满足模拟精度。但在多数实际情况下, 农药运移过程中两相浓度间的动态交换一般处于非平衡状态, 应引入时间参数而采用动力学关系描述。20 世纪 70 年代曾有许多经验模式估算这一过程(可参见[4], 584 - 601), 但这些只限于特定条件及化合物, 通常缺乏普适性。目前对有机物从土壤水中的动力学挥发过程多建立在停滞膜理论(双膜模型)基础上, Armstrong^[6]采用以如下形式确定两相间浓度的非平衡关系:

$$\theta_l \frac{\partial C_l}{\partial t} = \theta_g \lambda_{g_l} (C_g - HC_l) \quad (1)$$

式中: θ_l 、 θ_g 为土壤水和气相体积分数; C_l 为农药在土壤溶液中的浓度; C_g 为农药在土壤气相中的浓度; H 为亨利常数; λ_{g_l} 为气液传质系数。

1.2 吸附

土壤对农药的吸附作用包括物理吸附、化学吸附(对离子型农药)、氢键胶合、与粘土矿物构成复合体等, 其中主要是物理化学吸附。由于土壤胶体一般带有一定负电, 农药进入土壤后会因极化或离解作用而被土壤吸持, 不同胶体对农药吸附作用不同, 通常有机胶体吸持性能最大, 以下依次为蛭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石和高岭石等^[7]。早期对非点源污染的研究认为, 许多农药在土壤中的活性降低与土壤有机质含量高度相关, 对于特定农药, 其吸附系数只与土壤的有机碳含量有关而与土壤类型无关^[8]:

收稿日期: 2001 - 06 - 05

作者简介: 黄国强(1973—), 男, 博士研究生。研究方向为环境化工, 目前从事土壤中有有机污染修复的研究。

$$K = K_{oc} f_{oc} \quad (2)$$

式中: K 为吸附系数; f_{oc} 为土壤有机碳质量分数; K_{oc} 为农药的有机碳分配系数, 它可以看成反映农药吸附性能的一个特性常数。

事实上, 多数非离子和疏水性农药通常可较好地满足上述关系, 但是也有例外, Piwoni^[9]研究表明, 当 $f_{oc} < 0.1\%$ 时, 无机矿物质对农药的吸附作用将占支配地位, 而且部分农药对一些矿物质成分具有较高的选择性, 如土壤矿物质对杀草快和百叶枯的吸附以及高岭石对 2-D、4-D 的吸附作用特别强, 而有机质对它们的吸附能力却相对较弱。

就吸附的热力学机理而言, 一般将土壤自由能变化视为土壤吸附的特性参数, 当自由能变化小于 $40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时为物理吸附, 反之则为化学吸附。单正军等^[10]对甲基异柳磷、啶啉氧磷、克草胺和单甲脒等四种农药在东北黑土吸附机理的研究表明, 前三种分子型农药为物理吸附类型, 其吸附过程为可逆过程, 而离子型农药单甲脒则属于化学吸附类型, 并表现出不可逆特点。

采用数学模型描述土壤中农药的吸附/解吸过程也包括平衡吸附和非平衡吸附(或动力学吸附)两种基本模式, 有时还需考虑变温条件下动力学吸附这一更为复杂的情况。Freundlich 吸附等温线是描述土壤对农药平衡吸附的主要形式, 偶尔也会出现 Langmuir 吸附。国内外这方面报道较多, Gamberinger^[11] 应用线性 Freundlich 方程描述了土壤对阿特拉津、西马津和丙腈津的吸附, 杨大文^[12] 则采用非线性 Freundlich 方程描述了灭幼脲 III 的吸附特性。非平衡吸附一般指农药快速通过土壤单元, 以致于吸附过程还来不及达到平衡, 或者是吸附极强的系统中, 农药从土壤溶液中迁移还来不及供应土壤对其的吸附。最简单的非平衡吸附过程为一级动力学, 但一级动力学常常不能解释吸附的全过程。Spark^[13] 归纳了土壤对 2, 4, 5-T、2, 4-D 等多种农药的吸附过程, 初始阶段符合一级动力学过程, 而后因农药进出土壤微孔的扩散控制而使吸附速率变慢, 用抛物线方程描述则可得到很好的结果。

总体而言, 不同农药在不同土壤中的吸附类型和机理比较复杂, 既可能存在一些可相关的共性特点, 又可能出现个性特征, 采用实验手段获悉农药在特定条件下的吸附机理仍然是今后主要的研究方法。

1.3 生物降解

土壤中液-固界面附近通常有一层薄薄的周丛生物, 包括细菌、真菌和藻类, 这一薄层通常称为生物膜, 农药在生物膜中微生物作用下可通过氧化、还原、水解、脱氢、脱卤、芳烃基化、异构化等一系列生物化学反应而矿化。土壤微生物对农药的降解机理非常复杂, 一般认为, 对于大分子有机物, 在微生物胞外酶作用下, 首先分解为小分子的有机物, 然后穿过微生物细胞膜而进入细胞内矿化; 而对于小分子有机物, 则直接穿透微生物的细胞质膜进入细胞内矿化。Paushin 等^[14] 对田间阿特拉津在土壤中存在形态进行了为期 3 年的监测, 发现了四种半降解形态, 其中施药后第一年内阿特拉津主要以去苯环形式存在, 第二年则以去丙基形式存在, 之后农药才开始完全矿化为

无机分子。

由于土壤介质中有机物分子的降解是通过胞外酶、胞内酶或其它类型的催化表面来催化的, 因而 Monod 方程常用以描述土壤中微生物增长的机理^[15]。但是实际上农药在土壤中生物降解过程涉及因素极其复杂, 人们常常用一级动力学的表观形式来概括降解过程, 从而只需采用降解速率常数或半衰期即可简单描述生物降解进程。实际上, 当农药在土壤中残留浓度较低时, 土壤中微生物达到生长平衡状态后, 一级动力学假定通常是合理的, Kaufman^[16] 通过长期大量的研究, 得到了上百种农药的半衰期数据。为了减少降解常数的测试实验, 一些研究者也试图采用农药的某些物性参数与之关联, Dearden 等^[17] 报道了 2, 4-D 等六种农药在常温下的一级降解速率常数与其 K_{ow} 之间的存在较好的相关性:

$$\lg k_b = 0.799 \lg K_{ow} - 11.643 \quad (r = 0.9727) \quad (3)$$

式中: k_b 为降解速率常数; K_{ow} 为农药的辛醇-水分配系数。

2 模型方法

农药的迁移受环境因素制约, 为此, 必须综合各种因素, 通过模型方法把握土壤中农药的归趋, 目前这已成为一个热点研究。

2.1 确定性模型

农药在土壤中的迁移转化的确定性模型最初在 20 世纪 60 年代由多孔介质流体动力学、土壤水动力学和弥散理论发展而来, 其基本形式通常采用对土壤中固、气、液三相中农药进行质量微分平衡算而建立的对流-扩散/弥散方程(也称 CDE 方程)^[18]:

$$\theta_l \frac{\partial C_l}{\partial t} + p_b \frac{\partial C_s}{\partial t} + \theta_g \frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\theta_l D_{ij} \frac{\partial C_l}{\partial x_j} + \theta_g D_{ij} \frac{\partial C_g}{\partial x_j}) - \frac{\partial (q_i C_l)}{\partial x_j} + \sum_k \phi_k \quad (4)$$

式中: θ_l 、 θ_g 分别为土壤中水和空气的体积分数; C_l 、 C_s 、 C_g 为农药在液、固、气中的浓度, 其中 C_l 、 C_g 关系由挥发模式定出, C_l 、 C_s 关系由吸附模式定出; p_b 为土壤容重; q 为土壤水达西流速; D_{ij} 为农药在土壤中弥散系数; D_o 为农药蒸汽在土壤孔隙中的扩散系数; ϕ_k 为生物降解、化学反应以及根区吸收等综合源汇项。

20 世纪 70 年代末, 人们发现上述模型对实验室人工填土可以适用, 但运用到田间预测则受到限制。这是因为田间土壤具有一定结构性, 模型没有考虑土壤性质的空间变异性。事实上, 真实土壤孔隙状况十分复杂, 即有大孔、小孔, 又有微孔和死孔, 水在死孔和微孔中几乎是不流动的。van Genuchten^[19]、Seyfried^[20] 由此发展了两区模型和优先流概念, 根据土壤水的流动状况将孔隙划分为可移动区和不可移动区, 在可动区农药以优先流(对流)和弥散形式传质, 而在不可动区农药只能通过扩散形式与可动区发生交换, 且扩散速率取决于两区的浓度差。随后, van Genuchten^[21] 又以杀虫剂为研究对象, 在两区模型的基础上进一步建立“两区多点”模型, 该模型中考虑到土壤颗粒表面不同点对农药的吸附、降解等物理化学特征不尽相同, 从而可将多种吸附模式应用于同一土壤体系, 使模型描述更符合田间实际。近来 James^[22] 通过现场对阿特拉津降解产物

羟基阿特拉津 (HA) 的迁移模拟试验,证实了多点模型更优于两区模型。

只要确定了基本方程和定解条件后,理论上就可得到确定的结果,这是确定性模型的基本特征。然而,在求解确定性模型的偏微分方程过程中,常常出现数值振荡和数值弥散现象,即解的混沌性和非确定性^[23],加上模型假定中对农药运移机制和边界条件的概化,使模型结果往往容易失真,仅在小的田间尺度和时间范围内方可满足预测要求。尽管如此,随着计算科学和非线性理论的发展,人们总是希望能够精确预测农药在包气带的时空运移规律,因而确定性模型仍然是当前研究的重点。

2.2 黑箱模型

Nauman 等^[24]将物理学中一些线性问题成功应用于土壤污染等流动系统中,该模型将区域内土壤看作一个黑箱,里面的结构可以不知道,只关心农药输入和输出的响应关系。黑箱模型的基本原理是将进入箱内的农药看成时间函数 $e(t)$, 而将箱内农药的挥发、吸附、降解、吸收等各种迁移、转化的综合作用用一算子 A 表示(A 亦称传递函数),于是输出信号 $S(t)$ 为:

$$S(t) = A[e(t)] \quad (5)$$

Sardin^[25]考虑传递函数特征时,假设其具有线性特征,通过理论方法推导并证明了该假定对土壤系统特别是实验室土柱来说常常具有合理性。因而农药在土壤中迁移具有齐次性和迭加性:

$$A[a \cdot e(t)] = a \cdot A[e(t)] \quad (6)$$

$$A[e_1(t) + e_2(t)] = Ae_1(t) + Ae_2(t) \quad (7)$$

传递函数的以上特点使其在一些数学变换(如拉氏变换)过程中具有解耦特征,且通常不依赖于输入-输出边界,模型所涉及的参数也较少,因而求解比较方便。Clendening 等^[26]曾用该模型预测田间土壤中杀虫剂蒸气的长距离输入、输出过程,其结果与质量衡算结果比较吻合。近年来,黑箱模型也开始进一步推广到跨介质输入输出体系,Yates 等^[27]通过一级近似的方法描述了溴甲烷等熏蒸农药由表层土壤向停滞大气层的挥发扩散过程。

2.3 随机模型

由于农药质点在土壤介质中迁移的复杂性,经常难以采用精确的数学描述,而运用数理统计概率论则可描述这种无序运动,这正是随机模型的理论依据。Simmons^[28]对一维条件下农药向地下水淋溶过程提出了一个随机对流概念,假定土壤溶液中农药运移由一组随机独立向下的运动路径组成,溶质流动在每一个独立土柱内被描述为一简单的确定性对流过程,但在整个田间尺度上,决定农药在每条路径运动的参数(如孔隙水流速)则是随机的,可采用概率密度函数表示。运动路径的独立性实际上排斥了相邻路径的横向混合,即弥散和扩散效应。对于高度变异的田间土壤,农药浓度峰面可能维持相当长的纵向距离,直至潜水面,因而 Simmons 的随机对流概念很多情况下接近实测。Jury 等^[29]观察到土层深厚或下包气带发育不充分的土壤中,溶质会由初始独立的随机对流过程逐渐发展成为类似宏观的对流-弥散过程,在此基础上建立了大尺度下农药分子的随机漫步模型。

随机模型实际上在一定程度上还是以确定性模型为基础,只不过模型中参数和边界条件采用随机变量,这主要是为了考虑到田间土壤巨大的空间变异性。这类模型在近 10 年有较大发展,特别是大尺度随机模型在有关农药等污染物迁移至地下水区域的研究已越来越广泛^[30]。但是对于农药在上包气带的迁移转化,由于涉及的参数和变量比较复杂,随机模型的实际应用还受到限制。

3 结语

在相当长的时期内,我国农药应用仍将保持增长态势,而且随着农药技术的发展,越来越多的农药新品种将陆续投放田间。同时,我国许多地区土壤、空气和地下水的农药污染程度相当高,虽然有关部门已经制定了修复战略,但实际工作并未大规模展开^[31],而且我国于 1996 年制定的土壤环境标准中仅包含林丹和滴滴涕两种农药,还远不足以应对农药环境监测和污染治理的要求。因此,积极研究土壤中农药污染的迁移转化过程是一项紧迫且意义长远的任务。

参考文献:

- [1] Pimentel D. Environmental and economic effects of reducing pesticide in agriculture[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 1993, 46: 273 - 288.
- [2] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京:科学出版社,1991.
- [3] Yates S R, Ernst F F, Gan J. Methylbromide emissions from a covered field, II. Volatilization[J]. *J Environ Qual*, 1996, 25: 192 - 202.
- [4] WJ 莱曼,WF 雷尔,DH 罗森布拉特. 许志宏,毛卓雄,王乐珊译. 化学性质估算方法手册[M]. 北京:化工出版社,1991.
- [5] 江希流,蔡道基. 农药在水体与土壤表面的挥发作用[A]. 见:蔡道基主编. 农药环境毒理学与研究[C]. 北京:中国环境科学出版社,1998.
- [6] Armstrong J E, Frind E O, McClellan R D. Non-equilibrium mass between the vapor, aqueous and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction[J]. *Water Resour Res*, 1994, 30(2): 355 - 368.
- [7] 杨忠芳,朱立,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社,1999.
- [8] Rao P, Davidson J M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models[A]. in: Overcash M R eds., *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution* [C]. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, 1980.
- [9] Piwoni M D, Bannerjee P. Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids [J]. *J Contam Hydrol*, 1989, 4: 163 - 179.
- [10] 单正军,张爱云,朱忠林. 甲基异柳磷等四种农药在土壤中的吸附特性[A]. 见:蔡道基主编. 农药环境毒理学与研究[C]. 北京:中国环境科学出版社,1998.
- [11] Gamedinger A P, Lemley A, Wagenet R J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-Triazine herbicides in soil-water systems[J]. *J Environ Qual*, 1991, 20: 815 - 822.
- [12] 杨大文,杨诗秀,莫汉宏. 农药在土壤中迁移及其影响因素的初步研究[J]. *土壤学报*,1992,29(4): 383 - 391.
- [13] Sparks D L. Kinetics of soil chemical processes[M]. Academic Press, London, 1989.
- [14] Panshin S Y, Cater D S, Bayless E R. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the vadose zone[J]. *Environ*