

-
- 4. 化学农药在土壤中的迁移转化
 - 4.1 土壤中农药的迁移
 - 4.2 土壤对农药的吸附
 - 4.3 土壤微生物对农药的降解
 - 4.4 化学农药的残留性和危害

 - 5. 重金属在土壤环境中的迁移转化
 - 5.1 土壤中重金属的源和汇
 - 5.2 土壤对重金属的吸附作用
 - 5.3 重金属在土壤-植物系统中的行为
-

- 人们在**20世纪30年代**先后发现**2,4-D**（**2,4-二氯苯氧乙酸**）具有清除杂草的能力、**DDT**（**双对氯苯基三氯乙烷**）具有杀虫的功效，从此开始了农药使用的时代。
- 目前，世界范围年产农药约**200**多万吨，种类数达**500**之多（大量生产又广泛应用的约有**50**种）。自**40年代**广泛应用以来，累计已有数千万吨农药散入环境，大部分进入土壤。
- 广义地说，农药包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂以及其他如杀螨剂、杀鼠剂、引诱剂、忌避剂、植物生长调节剂和配制农药的助剂等。

- 连年大量使用农药，药效随害虫抗药性不断增强而相对降低；施用农药对抑制害虫的天敌也有毒杀作用，从而破坏了农业生态平衡；引起环境污染，并通过食物链使农作物或食品中的残毒引入人体，危及人体健康。

与迁移能力有关的农药物性参数

农药	蒸气压(Pa)		溶解度(μ g/mL)		分配系数 D
二溴乙烯	1466	(25°C)	4.3×10^3	(30°C)	40
氟乐灵	0.013	(25°C)	0.58	(25°C)	3.2×10^2
乙拌磷	0.024	(20°C)	15	(20°C)	5.5×10^3
乐果	1.13×10^{-3}	(20°C)	3×10^4	(20°C)	2.5×10^8
西玛津	8.13×10^{-7}	(20°C)	5	(20°C)	7.4×10^7

表中分配系数D被定义为平衡时农药在土壤溶液和土壤空气间的浓度比。一般物质在气相中的扩散能力约是在液相中的 10^4 倍，所以当 $D > 10^4$ 时以液相扩散为主，当 $D < 10^4$ 时以气相扩散为主。

- 土壤对农药的吸附是影响农药在土壤中动态行为的最重要因素之一。
- 农药的分子结构、电荷特性和水溶能力是影响吸附的主要因素。
 - 几何尺寸大、伸展平直又有柔性的分子可与土壤胶粒表面以较大面积接触，吸附力也大；
 - 凡具有 $-NHR$ 、 $-OCOR$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOR$ 、 $-OH$ 、 $-CONH_2$ 、 R_3N^+ -官能团的分子都有较强的被吸附能力，且该能力按以上次序递增。
 - 能离解为离子的农药被吸附力强；

- 相对说来，极性分子电性较弱，被吸附能力也相应较弱；非离子型或中性分子可在电场作用下暂时极化，就此被吸附在带电荷的土壤胶粒上，但这种吸附力较弱。
- 正辛醇/水分配系数是分子疏水性指标，此值越大的农药其被吸附能力越强。
- 就土壤性质而言，影响吸附的主要因素是粘土矿物和有机质的含量、组成特征以及铝、硅氧化物和它们水合物的含量。这些物质或者经由电荷特性，或者借助含O、N、S的官能团，或者凭借其巨大比表面积对农药分子进行吸附。
- 土壤有机质和各种粘土矿物对非离子型农药吸附能力的顺序是：有机质 > 蛭石 > 蒙脱土 > 伊里石 > 绿泥石 > 高岭土。

- 介质条件中土壤溶液的pH值是影响吸附的最重要因素。
 - 土壤胶粒表面通常带有电荷，且按电荷发生缘由可分为两类：一类是永久性电荷，发生在铝硅酸盐表面，由同晶离子置换引起。
 - 另一类是pH制约性电荷，发生在腐殖质或细菌体表面，即当介质pH值小于其等电点时，它们的表面带正电，否则带负电。又如粘土胶粒、铁和铝水合氧化物表面都带有OH-基团，根据介质pH值的大小也会如腐殖质那样带上正电或负电，同属pH制约性电荷。
 - 由于上述土壤组分的等电点大多较低，在土壤溶液相对较高的pH值条件下，它们的胶粒表面大多带负电。因此在土壤溶液中易离解为阳离子的农药，具有较强的被吸附能力。

- 土壤对农药的吸附平衡大抵符合弗里德里胥方程：

$$\frac{x}{m} = K_a \cdot c_w$$

- 常见农药的吸附平衡常数Ka值

农药	Ka	农药	Ka
DDT	$(1\sim 10) \times 10^4$	阿特拉津	26
林丹	7~50	西玛津	1~7
2, 4-D	2	百草枯	200~5000

(Ka值还随土壤性质而异)

- 土壤含有机碳量（**OC**）是一个与吸附能力密切相关的土壤特性参数，考虑及此，上述方程可写作

$$\frac{x}{m} = K_{OC} \cdot c_w$$

- **x**——处于吸附平衡时农药在每千克土壤中的被吸附量（**mg**）
- **m**——每千克土壤中所含有机碳量（**kg**）
- **C_w**——土壤溶液中农药的平衡浓度（**mg/L**）
- **K_{OC}**——吸附平衡常数（**L/kg**），其值大小与**OC**值有关

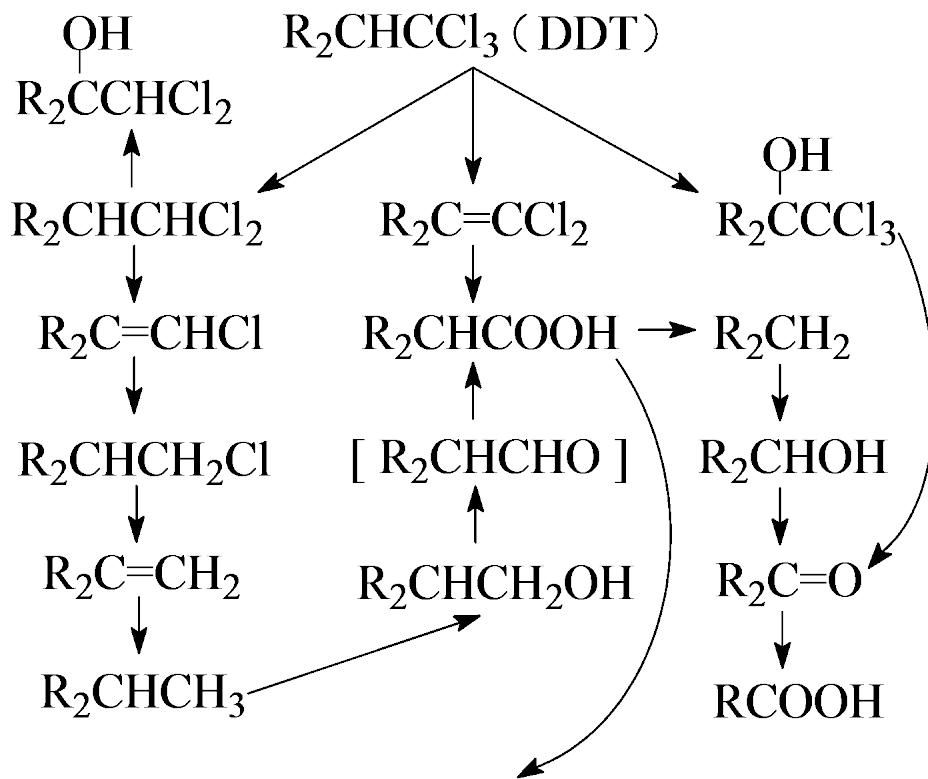
- 土壤吸附农药的机理，简略地说有如下四种：
 - （1）异性电荷相吸，指带负电土壤组分与呈正离子状态的农药通过静电引力相吸引。
 - （2）非专一的物理性键合，这是范德华引力起作用，这种作用力发生在被吸附的非离子型分子之间，而不是发生在分子和土壤组分之间。在这种情况下，范德华引力以与其他键力加合的形式发生作用。
 - （3）氢键力，例如含-NH基的农药分子可通过生成氢键与粘土表面的氧原子及土壤有机物分子内的羰基氧原子结成一体。
 - （4）配位键，指农药分子与土壤组分分子通过未共享电子对所发生的结合。

[<返回>](#)

- 土壤中微生物的生命活动是农药降解的最主要因素。此外，包括蚯蚓在内的非脊椎动物对农药的代谢作用也是很重要的。还有些农药能在摄入植物体内后被代谢降解。
- 农药生物降解的最终产物是 CO_2 和 H_2O ，如分子中含S、N、P，还能生成硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐。
- 试验表明，经灭菌处理过的土壤中也会发生农药降解。这表明除生物降解外，还存在着诸如水解、氧化还原等化学降解作用。
- 此外，在光照条件下，分布在土壤表面的很多农药都有可测得其降解速率的光分解作用。
- 总之，土壤介质对于农药的纳污容量和自净能力都是很大的。

- **DDT具有一定挥发、降解和分解的能力，但在一般的环境条件下，过程进行得很慢，很不显著。**
- **残留在土壤中的DDT95%分解需时约10年；在90~95℃水相介质中，紫外光照条件下，使DDT彻底降解（即最终生成CO₂）其总量的75%需120小时。**
- **土壤中某些微生物能较快分解DDT。在缺氧条件下（例如土壤灌溉后），而且温度较高时，这种分解进行得特别快。**
- **土壤中的二价铁盐和氯化铬还能加速DDT的还原分解。当土壤中DDT含量为200mg/kg，有二价铁离子存在和温度为35℃时，在28天之内DDT几乎全部分解。**

- DDT的生物代谢是按还原、氧化和脱氯化氢的机理进行的。简化的过程如下：



$\text{R} = 4\text{-}\text{ClC}_6\text{H}_4$

- 农药污染土壤的程度可用残留性表示。
- 汞、砷制剂等农药几乎将永远残留环境之中，**DDT**等有机氯农药的残留期也是十分长久的。这些农药虽然早已被禁止使用，但在环境中的残留量还是十分可观。
- 半减期有很大的宽度范围，决定农药在土中的残留能力除与其本身性质有关外，还取决于多种环境因素，如药剂用量、植被情况、土壤类型、酸度、土壤中水和有机质等的含量及微生物种类和数量等。
 - 各类农药在土壤中的半减期

农药种类	半减期 (年)	农药种类	半减期 (年)
含铅、铜、汞或砷等农药	10~30	有机磷农药	0.02~0.2
有机氯农药	2~4	氨基甲酸酯类农药	0.02~0.1

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/338031135051007000>