

大意义,因而在下游绿洲内应限制毁林种田,以便利用天然草场林地发展畜牧业。

3. 较长期限的年轮指数序列,能反映相应历史年代内胡杨生长环境的变化进程,可借以了解在本区内环境退化的历史,并为现

代的合理开发利用提供借鉴。

4. 利用胡杨年轮指数作为指征来讨论环境退化过程,需要积累大量的分析样本和较长期限的年轮指数序列。

有机磷农药在土壤中的吸附与降解

施 国 涵

(中国科学院环境化学研究所)

一般认为有机磷农药对有害生物有较好的防治效果,同时其化学性质不太稳定,残毒积蓄较少,对环境影响亦较小。但在近期有些研究者指出,某些有机磷农药在土壤中也较稳定。Stewart 等的报告中指出,对硫磷在砂壤土中可以持续 16 年以上。因此,了解有机磷农药在土壤中的吸附与降解的规律,对于合理使用农药,保护环境是十分重要的。

一、有机磷农药在土壤中的吸附

有机磷农药在土壤中持续时间与有机氯农药相比,一般是较短的。Kearny (1969) 的报告中马拉硫磷、对硫磷残留时期是一周以内,乙拌磷是四周,二嗪农是十二周,而由于施入的土壤类型、所处的气候条件以及土壤有无覆盖植物和施药方式不同,残留时期的长短也会有所变化。

有机磷农药能够在土壤中残留,主要原因是土壤对它有吸附作用。福田 (1962) 曾将 P^{32} 倍硫磷加入水稻土中,每天加 50 毫升水淋洗,19 天后分析结果发现倍硫磷仍保留在土壤表层。G. Dräger (1976) 用相当于降雨量 210—230 毫米水,淋洗 60 小时后辛硫磷仍在 (0—5 厘米) 土层内测出。

土壤对农药的吸附作用决定于农药与土壤双方性质。

1. 土壤粘粒和有机质含量

土壤中粘粒含量愈高,吸收农药则愈强。粘粒是土壤机械组成中 <0.002 毫米颗粒,具有很大表面积。Gordner (1972) 研究中以微晶高岭土直径为 $10 \text{ \AA}$ 计算,粘土矿物比表面积可为 746 平方米/克。正是由于粘粒有这样大比表面积,因此它吸附的农药含量要比砂粒大得多。至于农药与粘粒之间的相互作用问题,在 Mortland (1970) 报告中认为是通过离子交换、质子化作用、半盐形成作用、离子偶极化作用、氢键以及温德华力和 π 键等作用方式进行的。同年, Bowman 利用红外光谱和 X 射线的技术,证明了马拉硫磷是被吸收到微晶高岭土的内层,吸收以后使结晶格子从 $5.6 \text{ \AA}$ 扩张到 $6.5 \text{ \AA}$ 。他认为马拉硫磷吸附在微晶高岭土上的作用机理,是由于马拉硫磷中碳基中的氧和微晶高岭土包在钙离子外围水中的氢,它们之间形成氢键作用的缘故。

McEwen (1979) 等指出农药既可被土粒吸收,但又可释放到土壤溶液中去,它们之间是相互平衡的。因此他们得出这样结论,即农药被土粒的吸附和解吸作用与外界条件有关。也就是说农药在土壤中被吸附是暂时现象,一旦条件改变,农药又可以释放出来。

关于土壤有机质及其对农药产生吸附作

用机理方面, Hayes (1970)、Wolcott (1970)、Adams (1972) 均有详细的论述。Kononova (1966) 把土壤有机质分成未被分解的动植物残体和经过分解转化或再合成腐殖质物质, 又有人把腐殖质物质分为四部分即胡敏酸、胡敏酸、富里酸和胡敏。Hayes 指出土壤有机质中吸收农药的主要部分是胡敏和胡敏酸。Mocnama 等 (1970) 研究了马拉硫磷和利谷隆可被粘土矿物和有机质所吸附。他

表 1 胡敏酸对马拉硫磷和利谷隆吸收作用

(Mocnama, 1970)

加入药量 (微克)	悬浮液 pH	吸收量 微克/100 克	吸收百分数 %
利 谷 隆			
50	5.0	11,600	58
70	5.2	17,600	59
100	4.4	28,800	72
200	4.2	64,000	82
马拉硫磷			
3000	5.2	576,000	48
4000	5.3	768,000	48
5000	5.1	900,000	45
6000	5.2	1,080,000	45

表 2 高岭土对利谷隆和马拉硫磷吸收作用

加入药量 (微克)	悬浮液 pH	吸收量 微克/100 克	吸收百分数 %
利 谷 隆			
50	6.0	2	4
75	6.1	4	8
100	6.2	16	16
200	6.1	33	16.5
马拉硫磷			
400	5.2	16	4
500	5.5	32	4
1200	5.6	112	9
2000	5.3	128	6

注: 试验中高岭土、胡敏酸用量 0.25 克(烘干重)

们从泥炭中提取出胡敏酸, 置于马拉硫磷溶液中, 以 10,000 转/分离心 30 分钟, 离心后分析其悬浮液中农药的含量。表 1、2 证明: 马拉硫磷和利谷隆均可被胡敏酸吸收, 胡敏酸吸收马拉硫磷要比高岭土吸收多。

在一般矿物质土壤中大多数有机质是与矿物质形成有机矿物质复合体存在。Schnitzer (1969) 指出这些复合体既具有粘粒的特性也具有有机质的特点, 因此具有最高的生物和非生物活性。

2. 农药的性质

农药的化学结构不同能直接影响土壤吸收程度。Ward 等 (1965) 研究了氨基甲酸酯等一系列化合物的吸收作用, 发现吸收作用中 60% 是由于农药结构影响到溶解度, 从而影响到它吸附力。

3. 其它条件对农药吸附的影响

土壤水分含量多少对农药吸附有一定影响。一般干土比湿土易吸收农药。Harries 和 Mazunck (1966) 发现增加湿度又可引起农药的释放。Mcwen 解释为是由于水分子增加到一定量时, 它开始与农药竞争在土壤胶体中的吸附位置, 从而迫使农药进入溶液。

农药被土壤胶体吸附以后, 它不仅降低了农药的活性, 同时它还可以起到催化降解的作用。有些研究者指出这些被吸附在高岭土、微晶高岭土上的有机磷农药, 常常受到盐基催化而进行非生物的降解, 因此吸附作用又可为土壤中农药的分解起着中间作用。Rosenfield 和 Van Valkenburg (1965) 认为皮蝇磷的分解是由于吸附在斑脱土上受 Al 的催化作用的结果。Mortlend (1967) 认为有几种吸附在微晶高岭土上的有机磷农药的分解是受到钙盐催化作用所致。总之, 有机磷农药由于土壤的吸收作用降低了农药蒸发到大气, 也减少了农药被水淋洗到地下水中造成水源污染。但是, 这种吸收作用是暂时现象,

一旦农药的吸附条件被破坏, 农药又可释放到土壤溶液中, 同时, 这些被吸附在土壤表面上的农药还会由于催化作用而降解。

二、有机磷农药在土壤中的转化和降解

1. 生物的转化和降解

在生物圈内凡活的有机体均能够从有机化合物的降解中获得能量, 和生命所需的细胞成分进行生物再合成。微生物在这生物转化中起着很重要的作用, 他们能在降解有机物中获得能量和供给他们再合成细胞的成分, 而且还可以从释放出所束缚的元素供给其它有机体所利用。Dayley (1972) 认为微生物能够降解很多类型的有机物的结构, 或可以这样说每一种合成生命物质的有机分子都可以被他们所降解。显然, 微生物是在环境中对有机化合物的生物转化和降解中起着重要的作用。

(1) 微生物的降解

为了防治有害生物, 有机农药施于作物或土壤中, 土壤是这些有机物的重要贮藏所和代谢降解的基地, 土壤微生物对农药的降解是重要的方面。在发达的国家中对某些农药由某种微生物来降解, 作了大量的调查研究, 目前还在不断的发展中。据已有文献报道, Siddaramappa (1973) 发现假单孢菌 *Pseudomonas* sp. 对于 4ppm 的对硫磷的分解只要 20 小时即可全部降解。

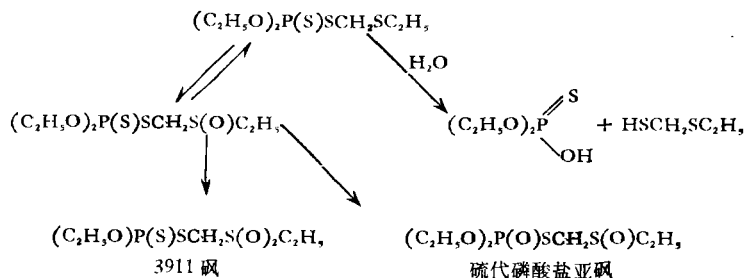
我国在这方面工作亦逐渐开展起来。作者试验证明: 有机磷杀虫剂辛硫磷在含有多

种微生物的自然土壤中迅速降解, 二周可消退 75%, 38 天后可全部降解, 而在无菌的土壤中 38 天后仅有 1/4 消失。在这种类繁多的微生物中, 就常见的广布种类阴沟气细菌 (*Aerobacter cloacae*) 分解看, 在加菌的培养液中 4 天可降低 35%, 20 天可降低 90% 以上。

目前大多数降解农药的土壤微生物是用传统的培养基的技术进行富集培养、分离、抑制剂等等进行试验。早在 70 年代 Kaufman 和 Loss 等关于通过土壤微生物发展降解农药的机理曾作了初步综述, 主要认为选择转变、适应或构成酶系是土壤中影响降解农药的微生物群落发展的机理。目前大多数降解农药的土壤微生物是用培养基的技术分离出来的。

土壤中微生物能够通过各种生物化学作用影响土壤中残毒的农药使之降解, 甚至使农药去毒或矿物质化, 从而产生无毒的化合物。而从有毒到无毒的变化过程和原因, 即常规的代谢降解机理, 目前我国研究的还远远不够, 就国外已报道的情况来看, 这种土壤微生物对有机农药的生物化学作用有: 脱氯化氢作用、氧化还原作用、水解作用、环裂解作用以及缩合作用等, 就有机磷农药而论有下述几种:

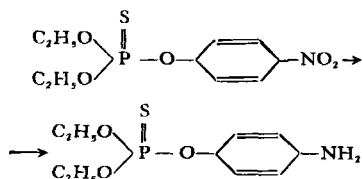
① 氧化作用: Lichtenstein (1966) 证明 3911 在土壤中被微生物氧化成砒或亚砒。营光杆菌 *Pseudomonas fluorescens* 和氧化硫杆菌 *Thiobacillus thiooxidans* 平阮园酵母菌 *Thurloopsis utilis* 等均能水解氧化 3911 成砒或亚砒。



Schulz 和 Lichtenstein 等 (1973)、Walter-Echols 等 (1978) 在他们实验中也同样证明, 3911 主要代谢物是砒, 在好气条件下, 3911 可以氧化 24.2% 成亚砒, 氧化 51.7% 成砒。

② 还原作用

Lichtenstein 和 Schutz (1964) 报告了对硫磷的硝基部分还原成胺基对硫磷。



Rao 和 Sethunathan (1974) 从酸性含硫化物的土壤中分离出青霉菌 *Penicillium wakmani* 能将对硫磷转化成氨基对硫磷。

③ 水解作用

Gumer (1965)、Konrad (1967) 指出了二嗪农的降解机理是通过水解作用, 二嗪农经过水解作用后生成二乙基硫代磷酸盐和 α -异丙基-4-甲基-6-羟基吡啶 (IMHP)。Sethunathan 等 (1969) 从水稻土中分离出的微生物可以降解二嗪农成毒性小的 (IMHP)。后又于 1970 年证明黄杆菌属 *Flavobacterium* sp. 在培养基中以二嗪农作为碳源水解产生 IMHP, 最后降解成 CO_2 。

Siddaramappa 等 (1973) 通过从土壤中分离出来的二种细菌 (芽孢杆菌 *Bacillus* sp. 和假单胞菌 *Pseudomonas* sp.) 可以水解对硫磷成最终产物亚硝酸盐。

(2) 植物的吸收

很多非极性亲脂性的农药能够渗透到叶、茎、根和种子的循环中去, 极性化合物能够在水溶液中被根部吸收, 农药在土壤中通过高等植物吸收和代谢, 也是使农药毒性消失的重要因素。有机磷农药水溶性的比较多, 因此比较容易为作物所吸收, 如 3911、乙拌磷、1059、磷胺、久效磷等, 都可以在几天或几个星期中通过作物根部吸收运输到植物顶部, 这些农药又可经植物转化而降解。

Menzer 和 Dittman (1968) 用 1—2ppm 3911 处理土壤后, 种植菠菜, 菠菜中含 0.40—0.45ppm 3911, 49 天后代谢成砒或亚砒以及含氧砒的衍生物。作者用 20ppm 辛硫磷处理土壤, 进行马铃薯和菊芋 (洋姜) *Helianthus tuberosus* L. 栽培试验, 经过 82 天后, 姜皮含量为 0.6ppm, 姜肉含量为 0.016ppm, 马铃薯的含量甚微。

2. 光化学的分解

人们很早就知道关于光谱中紫外光区域内的光包含有能够诱导有机分子化学转化的能量, 但近年来在农药使用中才考虑到光分解的因素并进行了研究。根据目前研究的情况来看很多农药经过光反应产生新的化合物, 有机磷杀虫剂对硫磷经光解形成对氧磷, 对硝基酚和硫乙基对硫磷。Pardue (1970) 根据红外、核磁和质谱鉴定出二嗪农的紫外光产物是羟基-二嗪农。辛硫磷光解成一硫代特普和辛氧磷。这些光解产物有较原化合物毒性降低了, 也有些则转化成更毒的氧化产物, 如对氧磷较对硫磷毒性高, 一硫代特普较辛硫磷毒性高, 但这些光解产物在环境中也在不断的分解。在土壤中农药的光化学分解是在土壤表层进行的。

3. 化学降解

有机磷农药在土壤中的化学变化与酸碱度、水分和催化剂有关。有些研究者认为某些有机磷农药在土壤中降解是化学降解作用, 重要是酯键上的水解作用。Konrad (1967, 1969) 的研究证明二嗪农在土壤中降解的原因是由于化学的水解, 它的降解速率与土壤有机质和 pH 有关。在微生物繁殖期间, 二嗪农降解很小, 而在水溶液 (酸性) 条件下与土壤中水解的产物是一致的, 从而认为二嗪农在土壤中主要降解原因是化学性质的。

农药在土壤中进行的化学反应往往是与生化反应密切联系的, 一般纯化学反应是比

(下转第 30 页)

到的。试验现场的地面粗糙度为 1 米。徐州电厂和 TVA 试验的 σ_z 值均比 BNL 大。

三、讨 论

1. 扩散参数 σ_z 不仅是大气稳定度状况的函数，而且还是源高的函数。在浮升烟流初始阶段还与源的强度、烟气温度等因素有关。烟气的热浮升作用在近源处十分明显。

2. Briggs 插值公式可以用来计算高架源浮升烟流的地面浓度值。由于它所采用的扩散级别仍是 P-G 的级别，所以需根据具体情况加以修正。如徐州电厂的下垫面状况，扩散级别须提高一级至一级半。而另一种看法如 S. Yoshida^[10] 认为，不管地表边界层(0—50 米)稳定度级别如何，高烟囱扩散都趋于中性。本实验结果与此看法尚不符。所以对于高架源、稳定度级别如何确定，本身就是一个研究课题。

3. 本结果与代表浮升烟流的 TVA 的结果及 Briggs 插值公式计算值较接近。

4. 在确定 σ_{xz} 中可能出现的误差时，我们是用烟流的平均可见边缘线来代替等积分浓度阈值线。等积分浓度阈值线在照片上就

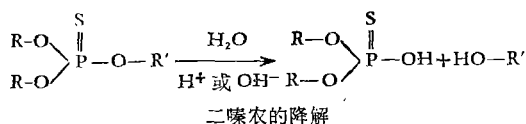
是等黑度线。边缘线并不是等黑度线。为了避免误差，采用同样稳定度的样本取平均，以消除部分影响。

参 考 文 献

- [1] Högström, An Experimental Study on Atmospheric Diffusion, *Tellus* 16(2), (1964).
- [2] Roberts, O. F. T., The Theoretical Scattering of Smoke in a Turbulent Atmosphere, *Proc. Roy. Soc. (London)* 104, (1923).
- [3] Sutton, O. G., A Theory of Eddy Diffusion in the Atmosphere, *Proc. Roy. Soc. (London)* 135, (1932).
- [4] Frenhiel, F. N. and Katz, I., Studies of Small-Scale Turbulent Diffusion in the Atmosphere, *J. Meteorol.*, 13(4), (1956).
- [5] Gifford, F. A., Relative Atmospheric Diffusion of Smoke Puffs, *J. Meteorol* 14(5), (1957).
- [6] 南京大学气象系湍流组 环境科学学报 1, (1981).
- [7] Briggs, G. A., USAEC Report ATDL-106, 1973.
- [8] Montgomery, J. *Air. Poll. Control. Ass.*, 23 (395), (1973).
- [9] Smith, M. E. Ed., Recommended Guide for the Prediction Society of the Dispersion of Airborne Effluents, 1st ed. A. S. M. E. 1968.
- [10] Yoshida, S., A Model of the Boundary Layer for the Prediction of Atmospheric Pollution, Symposium on Atmosphere Diffusion and Air Pollution 180, 1974.

(上接第72页)

较少的。



总之，土壤的理化性质如土壤有机质含量、粘粒含量、土壤 pH、温度、水分等都能影响到土壤对农药的吸收。一般而言，有机质含量、粘粒含量愈多，对有机磷农药吸收量愈高。同时，土壤微生物、土壤理化性质(土壤温度、湿度、酸碱度、空气等)也影响到农药的降解。土壤的理化性质是可以通过管理来调节的，因此农药的吸附与降解，人们也可以通过土壤管理进行调节与控制。

主要参考文献

- [1] Adams, R. S. Jr., *Res. Rev.* 47, 1—54 (1973).
- [2] Burns, R. G., *Soil Biochemistry*, 4, 103—141 (1975).
- [3] Drüger, G., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* 30, 1 (1977).
- [4] Kaufman, D. D., *Pesticides in Soil and Water*, pp. 133—180, (1974).
- [5] Kilgore, W. W. and M. Y. Li., *Insecticide Biochemistry and Physiology*, pp. 669—731, (1976).
- [6] Maenamara, G. and S. J. Toth, *Soil Sci.*, 109 (4), 234—240 (1970).
- [7] Sethunathan, N., *J. Agr. Fd. Chem.*, 21(4), 602 (1973).
- [8] Shahamat, U. K. *Pesticide in the Soil Environment* pp. 120—140, (1980).
- [9] 高濒麟, 植物防疫 30 (8), 302—306 (1976).
- [10] 宫本纯之 防虫科学 第 36 卷 189—219, (1971).
- [11] 施国涵, 中国环境科学, 1, 66, (1982)