

农药环境化学 行为论文集



● 主编 莫汉宏

中国科学技术出版社



农药环境化学行为论文集

主 编 莫汉宏
副主编 杨克武 安凤春

中国科学技术出版社
• 北京 •

(京)新登字 175 号
图书在版编目(CIP)数据

农药环境化学行为论文集/莫汉宏主编。—北京:中国科学技术出版社,1994

ISBN 7—5046—1715—6

I. 农…

II. 莫…

III. ①农药残留—影响—环境—文集 ②农药毒理学—安全—评价—文集

IV. ①X592—53 ②S48—53

中国科学技术出版社出版

北京海淀区白石桥路32号 邮政编码:100081

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国地质大学轻印刷厂印刷

* * *

开本:850×1168毫米 1/32 印张:8.5 插页: 字数:250千字

1994年10月第1版 1994年10月第1次印刷

印数:1—1000册 定价:15.00元

前 言

农药环境化学行为的研究是当今国内外环境科学家所十分关注的研究课题,其目标不仅在于阐明这些有毒有机物在环境中变化过程、归趋及机理,评价其对生态环境及对人类健康影响的危险程度,而且依此还可为决策和管理部门制订相应的调控对策,改善或保护生态环境提供重要的科学依据。

《农药环境化学行为论文集》汇集了中国科学院生态环境研究中心近几年来在这方面研究的一些主要成果。论文集总结并提出了开展农药环境化学行为研究及对其进行安全性评价的一些研究方法,并报导了对某些农药在环境中迁移、转化和归宿的一些研究成果。

本论文集所报导的工作是在中国科学院生态环境研究中心徐晓白教授、张连仲教授和已故科学家戴广茂教授的悉心指导下完成的,刘静宜教授等给予了多方面支持与帮助;国家自然科学基金委员会、中国科学院、国家科委、化学工业部、国际原子能委员会和世界粮农组织给予了经费资助,使得这方面的研究获得了更有积极意义的研究成果,在此一并表示衷心的感谢。论文集的出版旨在推动我国农药环境毒理学研究向更广泛、更深入方面发展。

由于编者水平所限,本论文集在编辑方面可能存在不妥之处,敬请有关专家和读者批评指正。

编 者

1994年10月

目 录

前言

导论	(1)
----	-----

一、农药在环境中化学行为研究方法	(24)
------------------	------

农药在农田生态环境中的持久性及残留研究方法	(24)
-----------------------	------

农药正辛醇/水分配系数测定方法	(30)
-----------------	------

农药水中溶解度测定方法	(33)
-------------	------

农药土壤吸附常数测定方法	(36)
--------------	------

农药在土壤中迁移行为研究方法—I. 淋溶柱法	(40)
------------------------	------

农药在土壤中迁移行为研究方法—II. 土壤薄层层析法	(45)
----------------------------	------

农药饱和蒸气压测定方法—气体饱和法	(49)
-------------------	------

农药水解研究方法	(54)
----------	------

农药在模拟大气条件下光解研究方法—流化床法	(59)
-----------------------	------

农药在水中光解研究方法	(62)
-------------	------

二、农药物化参数的测定	(64)
-------------	------

灭幼脲Ⅲ号杀虫剂正辛醇/水分配系数及水中溶解度的测定	(64)
----------------------------	------

单甲脒在水中的溶解度及正辛醇/水分配系数的测定	(68)
-------------------------	------

甲氧双丙噻和呋喃丹的饱和蒸气压测定	(73)
-------------------	------

灭幼脲Ⅲ号杀虫剂饱和蒸气压的测定及其亨利常数的估算	(80)
---------------------------	------

农药和其它有机化合物环境参数的相关性及其预测	(85)
------------------------	------

三、农药在环境中的残留与分布	(98)
----------------	------

蓟运河底泥中六六六和 DDT 的分布、迁移和转化	(98)
--------------------------	------

代森锌杀菌剂在西红柿、茄子和土壤中的残留动态	(108)
------------------------	-------

代森锌杀菌剂在贮存中稳定性的研究.....	(116)
放射性示踪法研究代森锌在作物—土壤系统中的残留与 残留分布.....	(125)
放射性示踪法研究西红柿植株中代森锰锌残留.....	(131)
农药来福灵在棉田残留的研究.....	(137)
灭幼脲Ⅲ号杀虫剂在白菜和土壤中的持久性及残留的研究	(145)
农药单甲脒盐酸盐在棉田生态系统中的残留及持久性的 研究.....	(154)
农药溴螨酯在蜂蜜中的残留.....	(160)
四、农药的水化学降解	(163)
涕灭威及其有害代谢物水解的研究.....	(163)
农药灭幼脲Ⅲ号水解动力学研究.....	(172)
单甲脒水解动力学研究.....	(181)
五、农药的光化学降解	(190)
六六六在水溶液中的光异构化与光化学降解.....	(190)
溴氰菊酯在溶液中的光化学降解.....	(198)
灭幼脲Ⅲ号在模拟大气条件下光解行为的研究.....	(204)
六、农药在土壤中的吸附与迁移	(210)
涕灭威、林丹和氟乐灵在土壤中的吸附	(210)
灭幼脲Ⅲ号杀虫剂在土壤中的吸附与淋溶.....	(215)
灭幼脲Ⅲ号杀虫剂在土壤中迁移与转化的数值模拟	(222)
单甲脒等农药的土壤薄层层析行为.....	(231)
七、农药的环境安全性评价	(241)
涕灭威农药环境化学行为的研究及其安全性评价.....	(241)
灭幼脲Ⅲ号杀虫剂环境毒理行为及其安全性评价.....	(249)
代森类农药的降解及其在作物—土壤系统中行为的研究	(257)

导 论

杨克武 莫汉宏 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心)

1. 农药对环境的污染

1.1 农药历史的回顾与展望

自从人们开始农耕以来,农作物就不断地遭受病虫害的侵袭,例如,中国《后汉书》中记载的蝗虫大害,罗马时代的小麦锈病等。

自古人们就开始使用农药。早在公元前 1500~1000 年,古代中国就燃烧植物以阻止蝗虫蔓延。人们将艾菊、烟草和母菊的叶和花、煤油、煤和石油用作驱避剂和杀虫剂(纪梓桐,1991)。

用化学药剂消灭病虫害是近代开始的。日本用鲸油来消灭浮尘子(1670 年),西欧则用鲸油来防治烟草虫害(1690 年),18 世纪以后,人们开始用氯化亚汞(1705 年)和硫酸铜(1755 年)做种子杀菌剂。19 世纪,欧洲开始用硫磺防治桃子和葡萄的白粉病(1821 年和 1848 年),又于 1822 年发现波尔多液能防治葡萄露菌病。

科学地应用农药则始于波尔多液出现以后的 19 世纪 80 年代。20 世纪 40 年代以前,广泛应用砷、硫化合物,2,4-二硝基邻-甲酚防治真菌病毒。1874 年 Zetdler 首先合成 DDT,但直到 1937 年才由 Paul Muller 发现它的杀虫性质,最初主要用于部队作战人员,后才被大量用于民用。DDT 的杀虫性质被发现以后,接着发现了大量的其它有机氯化化合物的杀虫性质。二战期间德国 G. Schrader 等发现有机磷酸酯类化合物具有杀虫、杀螨作用,并于 1938~1939 年首次合成有机磷杀虫剂特普,1944 年特普正式生产

使用,继后又合成了四甲氟、八甲磷、对氧磷和对硫磷等有机磷酸酯类杀虫剂,1940~1960年间,有机磷杀虫剂得到蓬勃发展(黄瑞纶,1965)。

1956年美国 Union Carbide Chemical Company 推出西维因, Bayer Leverdusen 推出残杀威,开始了第三代农药—氨基甲酸酯类农药的深入研究,以后又陆续合成出涕灭威、呋喃丹等氨基甲酸酯类新农药。

早在 1949 年, Schechter 等首次合成类似天然除虫菊酯 Pyrethrin - 1 结构的 allethrin, 其后又合成了 tetramethrin, 这两种拟除虫菊酯曾作为家用杀虫剂被广泛使用。以后又相继出现一些使用效果好,用量少,对环境较安全的菊酯类农药,国际上对它十分重视,如功夫、氯氰菊酯、溴氰菊酯等(钱建国,1986)。

继有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药之后,从 60 年代后期开始发展出一类新型杀虫剂—灭幼脲类杀虫剂—取代苯甲酰基苯基脲类化合物,属昆虫生长调节剂。这一类农药发展很快。从 60 年代后期到 70 年代初期的灭幼脲 I 号(TH6040)、灭幼脲 II 号(TH6038)等,到 80 年代初期的农梦特、抑太保,以及我国自行开发的灭幼脲 III 号等(吴世昌,1989)。

此外,以沙蚕毒素为模板仿生合成的一系列衍生物—沙蚕毒杀虫剂,具有突出的优点。这也是一类比较有前途的杀虫剂,其中杀虫双是我国自行创制,已广泛得到应用(赵善欢,1985)。

甲脒类杀虫剂中的杀虫脒是防治水稻三化螟、二化螟及稻纵卷叶螟的特效药剂,但其残留较久,且由于发现该农药本身及其降解产物的致癌性,因而杀虫脒已被停止使用。

可以预见,在农业害虫的防治上,杀虫剂及化学防治方法仍在植物保护上占着十分重要的位置。今后的发展是创造更安全、更高效,而经济效益又很高的化学农药品种,即对人类安全、不污染环境、不杀伤天敌的农药将优先得到发展并被广泛使用。

从天然产品中开发农药资源具有很大潜力,通过分析天然产物有效成分的化学结构与其生物活性的关系的研究,可直接合成

结构比较简单的活性化合物,也可以从比较复杂的植物化学成分中进行仿生合成类似的活性化合物,创制出高效的对环境安全的新农药。这方面的研究将会得到进一步的发展。像拟除虫菊酯类农药立体异构体间的生物活性差别很大,利用拆分技术或立体选择合成技术制备高纯度、高活性的立体异构体,是研究开发拟除虫菊酯类杀虫剂的重要课题。现在生产的拟除虫菊酯类杀虫剂多数无杀螨活性,对鱼类毒性高,不能防治地下害虫。因此筛选能够克服这些缺点的新的拟除虫菊酯类杀虫剂是个研究方向。

70年代发展起来的几丁质合成抑制剂—昆虫生长调节剂—苯甲酰基苯基脲类化合物,与传统杀虫剂相比,该类杀虫剂有作用机制独特、对非靶生物具有选择性和较低毒性、使用浓度低、降解速度快、对环境污染小的特点,是对害虫综合防治的理想药物,因此它仍然是比较有前途的农药研究领域。利用化学结构和其生物活性的关系,进行筛选,是一条比较理想的途径。

当代科学技术不断飞跃发展,正酝酿着一场新的革命,可以预计,今后还将越来越多的利用电子计算机进行农药的分子设计,使农药的研究进入全新领域。

1.2 农药对环境的污染和对生物的影响

在防治农作物的病、虫、草害以及家庭卫生、消灭害虫、疾病等方面,农药都作出了巨大的贡献。它为农业生产挽回了巨大的损失。例如前苏联每年由于施用了必要数量的农药而减少的损失价值不低于100亿卢布(K. K. 伏洛钦斯基,1985);在二战期间,DDT被大量地用来预防疟疾、斑疹、伤寒或其它虫媒疾病,减少了大量的非战争伤亡。它在消灭虫媒疾病方面给人类带来的好处是毋庸置疑的。但是,另一方面,从农药的使用开始,农药就污染了自然环境,给人们身体健康带来了不利影响,对一些生物的生存造成了严重的威胁。

战时,法西斯军方就计划将一些有机氯、有机磷类农药用于战争目的,作为屠杀人民的军用毒剂(黄瑞纶,1965);50年代在日本发生的水俣病就是由于有机汞农药中毒引起的。一些鸟类由于觅

食了被农药污染的食物发生中毒而死亡,在世界各地,农药的中毒事故也时有发生,例如前苏联、美国都发生过砷农药中毒死亡事件。当时人们对农药毒性的认识还仅仅局限于急性毒性方面,因此人们采取的措施也只是禁用或限用某些剧毒农药(八田贞义, 1975)。

在 1962 年,美国女海洋生物学家卡松的著作《寂静的春天》出版后,人们为书中描述的农药对自然环境的影响所震惊,自此世界上才引起了对农药污染的重视。

农药直接施用于环境,且大部分农药将散落到土壤里,从而造成对土壤的污染。世界范围的土壤污染主要源于有机氯农药的大量应用。在美国、日本、英国、加拿大等国各种作物栽培土壤中有机氯杀虫剂的残留量的调查显示 六六六、DDT 在土壤中的含量较高。我国在西藏日喀则地区也检测出六六六、DDT。由于随大气飘移,一些并没使用农药的地区也会遭受农药的污染。土壤中有机磷化合物虽然比有机氯化合物的稳定性小,然而有些制剂(一六零五)因当地土壤、气候条件等影响其在土壤中的分解,也会长时间地残留在土壤中。

人们发现三氯杀螨醇、林丹在土壤中可残留几年,药剂可迁移到一米深土层,对地下水产生污染。土壤中除含有初始农药外,还存在一些它们的氧化产物,这些氧化产物可能比初始药剂的毒性作用更大。1972 年, G. B. Wiersma 等人总结了在美国土壤中农药含量的一些现有资料,发现 11.8%~51.5% 的样品中含有有机磷化合物(甲基一六零五、一六零五、乙硫磷、地亚农)。这些有机磷化合物的含量为 0.02~21.8mg/kg,在种植棉花灌溉土壤中发现农药残留物最多。

在保加利亚一些土壤样品中 DDT 的含量达 0.6mg/kg,林丹含量达 1.16mg/kg,还发现艾氏剂、狄氏剂、七氯和硫丹的残留物。在德国农业土壤调查中,发现六氯苯为 0.002~0.02mg/kg,并迁移至 0.8m 深的土层中。

农药的使用污染了水域,特别是在水田多的地区,施用的农药

大部分都进入了水中,又随灌溉水一同流到河里和湖里,或土壤中的农药经淋溶作用渗透到地下水中。美国国家环保局(USEPA)在1986年对23个州的地下水进行了调查,结果检出了17种农药,最高浓度达 $700\mu\text{g/l}$,而地下水一旦被污染则很难对其进行净化(Humenik, 1987)。

残留在土壤表面的农药,经蒸发作用,凭借风力远距离飘移,还有一部分农药挥发到大气中,从而造成对大气的污染。大气中的农药一般都吸附在悬浮的尘埃上。它们还会在紫外线的作用下分解,溶于水中再降落到地面上来。我国南极站对海洋生物样品分析,发现有六六六、DDT。日本爱媛大学副教授田边信岸等人最近研究发现,在热带地区大量使用的农药,有些已随大气飘越了中纬度,正在不断地溶进北极的海洋里,每平方米水面每天溶解的六氯苯为万分之一到万分之二毫克,海水中六氯苯的含量已相当高。由于河水被污染,发生过大量鱼群死亡、水生生物遭灭顶之灾。人类饮用了被污染的水而中毒的事件在历史上曾引起人们的极大关注。1981年对我国39个主要城市地下水检测的结果表明,这些城市的地下水普遍受到不同程度的污染,有超标项目的城市占37个。尽管还没达到危害的程度,但有关部门已对一些农药采取了禁用措施,并已取得了显著效果(郭方, 1990; 全国科技长远规划环境保护组, 1983)。

残留农药对生物的影响最明显的是生物使这些残留农药得到浓缩。在一些生物体中检测出的农药浓度大大高于水中的浓度,一些陆生生物由于食物链的作用可使体内农药浓度达到相当高的程度。在DDT应用的高峰刚过,就发现大量死亡的鸟类体中含有大量的DDT;又例如,尽管水中DDT的浓度非常低,只有 0.00005mg/l ,但是在浮游生物中却是 0.04mg/kg ,在海鸥体内最高达 75mg/kg (八田贞义, 1975)。

生物对有机氯农药的浓缩情况,通常是水栖生物比陆栖生物显著,而且是集中积蓄在脂肪组织中,但也不是无限制的积蓄,似乎到一定程度就达到平衡了。

1.3 农药的立法和管理

一些发达国家早在 70 年代初就开始对农药在环境中的残留,迁移和归宿以及毒理学行为进行了研究,并对农药的生产登记进行立法管理,分别禁用了有机氯农药 DDT、六六六,如匈牙利(1968 年)、日本(1969 年)、美国(1972 年)就分别禁用了六六六、DDT。

美国国家环保局的农药管理部门早在 1975 年依法颁布了农药登记程序指南。指南要求,一个农药除了有效性和实用性实验外,还必须提供这些农药对生态环境及人类健康的影响,其中包括农药在环境中的降解、吸附、淋溶方面的实验数据。

联合国环境规划署在 1976 年建立了潜在有毒化学品国际登记中心(IRPTC),定期向各政府提供潜在有毒化学品在使用方面的科学和管理资料。

面对有毒化学品污染的挑战,世界许多国家和国际组织或机构纷纷建立了相应的管理机构,制定了有关法规和标准,如美国的“有毒物质控制法”、德国的“化学品法”等。到目前为止已有 50 多个国家制定了相应的管理法规,明确了有毒化学品污染实施控制的方针政策,由联合国环境规划署(UNEP),世界卫生组织(WHO)和国际劳工组织(ILO)联合成立的“国际化学品安全规划处(IPCS)”是专门从事化学品工作的又一个国际性组织(徐晓白, 1990)。

日本政府和农林水产省、厚生省、环境厅,分别公布了“农药管理法”、“毒品和剧毒品管理法”、“农药取缔法”、“食品卫生法”等,由农林水产省对农药进行登记管理。厚生省为了保证食品卫生,还制定农产品的农药残留允许量,制定了农药安全使用标准,加强和补充了销售和使用农药的规章制度。

我国也于 1982 年正式颁布了“农药登记法规”,先后发布了“农药登记规定”、“农药登记规定实施细则”和“农药登记审批办法”等文件,并根据有关法规于 1983 年停止生产六六六和 DDT 两种农药。国家环保局 1989 年公布的“化学农药环境安全评价试验

准则”也为农药的管理提供了有力的保证。

2. 农药在土壤中的主要环境性质

农药在环境中扩散的基本途径如图1所示。农药进入环境后,将在水、土壤和大气中分配,并能进入生物体中。农药在这些相中的分配能力的大小,决定了其在环境中的最终归宿,其中有几个重要的性质与此密切相关,它们是农药的水溶性、分配系数、挥发性。

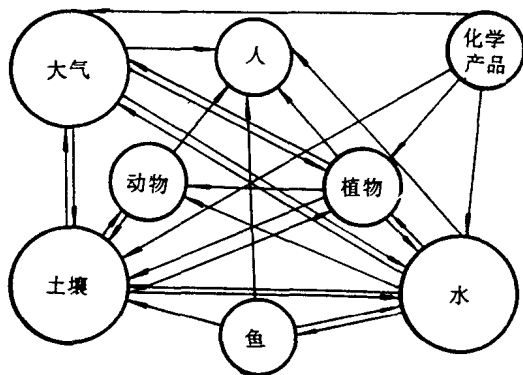


图1 农药在环境中的分配模式

2.1 水溶性

农药的水溶性是指农药在水溶液中的分散特性,这种性质通常用溶解度 WS 表示。农药的溶解过程是一个动态平衡过程。

农药的水溶性大小,反映了它的挥发性及由于吸附而分配进入沉积物或土壤的能力,或进入生物体的趋势。

2.2 分配系数

农药在环境中的作用和归宿与农药在环境中大气、土壤、水或生物体各相之间的分配有着密切的联系。农药在大气和水之间的分配即是农药挥发性大小,用亨利常数 H 来表示;在水—土壤之间的分配用吸附常数 K_a 来表示;在水—生物体间的分配用生物浓缩因子 BCF 来表示。正辛醇/水分配系数与生物浓缩因子之间,与农药有机碳吸附常数 K_{oc} 间有着某种相关性。

2.3 挥发性

挥发作用是一种物质从液相或固相迁移到蒸汽相(通常是大气)的过程。对许多物质而言,蒸发作用是一个重要的环境途径。

决定农药挥发性大小的基本因素是农药的蒸气压,蒸气压是指在一定温度下,某种物质的气体与其液体或固体处于平衡状态时的气体压强。该平衡状态用热力学方程描述为:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (1)$$

式中, ΔH 为蒸发热, T 为绝对温度, R 为气体常数。蒸气压决定农药的潜在挥发性,反映农药从土壤向大气迁移的能力。在通常情况下用饱和蒸气压来表示。

3. 农药在土壤中的主要环境行为

3.1 农药在土壤中的吸附作用

3.1.1 农药在土壤中的吸附

土壤是重要的环境对象之一,农药或直接作用于土壤,或经叶面喷洒及大气飘移降落于土壤中,所以农药在环境中的行为很大程度上取决于它在土壤中的迁移与转化。因此,研究农药在土壤中的行为和它们对各种生物的影响,以及农药在土壤中的一个重要行为。

土壤吸附是农药分子被土壤颗粒束缚的物理化学过程。近年来,人们对农药在土壤中的吸附—解吸的研究颇为重视(Karickhoff, 1979; Chiou, 1985; 马庆立等, 1989年),因为,若将吸附—解吸的动力学方程与农药降解、迁移模型结合起来,就能预测农药的环境行为,可为评价农药的安全性提供可靠的依据。

描述土壤吸附过程主要有两类:平衡吸附和动态吸附,目前大多采用平衡吸附(Kinniburgh, 1986; Neely, 1985; Gusura, 1984)。描述平衡吸附的公式很多,但最简单且广泛应用的有Langmuir等温线和Freundlich等温线。其中,Langmuir公式表示为:

$$X = \frac{X_m b C}{1 + b C} \quad (2)$$

式中 X 为单位质量土壤吸附农药的摩尔数, C 为平衡时液相中的浓度, X_m 为单位质量土壤吸附剂吸附农药的最大摩尔数, b 为常数。该式有较好的理论基础,但在描述土壤对农药的吸附时误差较大。因此,一般采用 Freundlich 方程(Karickhoff, 1979)来描述农药在土壤中的吸附:

$$C_s = K_d \times C_w^{1/n} \quad (3)$$

式中, C_s 、 C_w 分别为平衡时土壤粒子和土壤溶液中的农药浓度, K_d 、 $1/n$ 为常数,其中 K_d 称为吸附常数, $1/n$ 表示吸附的非线性程度。

当农药浓度很低时, $1/n=1$, 这时(3)式变为:

$$C_s = K_d \times C_w \quad (4)$$

吸附等温线就变为线性的了,但 Karickhoff(1979)指出,只有在平衡溶液浓度低于 10^{-5} mol/l 或低于农药水溶解度一半时,表达式(4)才成立。

3.1.2 影响农药吸附的因素

影响农药吸附的因素有很多,早期研究认为(Bailey 等, 1964) 吸附主要与土壤中的粘土含量有关,但进一步研究表明(Hamaker, 1972), 对于中性有机化合物来说,除其本身性质外,吸附的主要影响因素是土壤中有机的含量。Nkedikizza(1983)比较了具有不同组成的土壤的吸附能力。他把土壤分成两类:一类为细土($\leq 50\mu\text{m}$),另一类为砂土($2000\sim 50\mu\text{m}$),对细土、砂土和未经机械分组的土(细土与砂土按一定比例混合)进行吸附实验,结果表明,细土与未经机械分组的土的吸附能力接近,而砂土的吸附比细土的小几分之一,其原因就是砂土中的有机碳含量比细土的低得多,而细土与未经机械分组的有机碳量比较接近。

为了更好地表示吸附的强弱,人们提出了有机碳吸附常数 K_{oc} ,用下式表示:

$$K_{oc} = K_d / \text{有机碳含量} \quad (5)$$

相对于 K_d 来说, K_{oc} 比较稳定,不随土壤性质的不同而变化。因此,用 K_{oc} 表示农药的吸附性能显得更为合理。

除了有机碳含量和粘土外,土壤的 pH、温度、含水量和粘度大小以及农药的浓度等对吸附也有影响(Grover 和 Hance, 1970; Bowmen, 1982)。农药的吸附过程常常是个放热过程,所以温度越高,吸附越少,例如,对于林丹来说(Elbeitz, 1981),土壤温度上升,吸附下降,但浓度对吸附几乎没有影响。

溶液组成及性质的变化,在一定程度上亦会影响农药在土壤中的吸附,如莠去津在土壤颗粒上的吸附,随溶液离子强度的增加呈指数减少。因此,有人建议,研究农药的吸附机理时,最好将供试土壤制成单一阳离子(Ca^{2+})饱和溶液,以维持吸附过程中溶液组成和性质的恒定。

3.1.3 农药吸附的机理

虽然人们对研究农药在土壤中的吸附颇为重视,但到目前为止,对吸附的机理仍不十分清楚。近年来多数研究表明,许多农药在土壤中的吸附过程是不可逆的,因此吸附与解吸之间的变化并非一致。Kermit (1979)认为,吸附是一个多阶段的过程,包括(a)农药移动到土壤有机物—溶液分界面;(b)在可进入的土壤有机物外表部位吸附;(c)由动力学吸附—解吸—移动—补充,逐渐进入土壤有机物内表层。这时整个体系力争达到最小自由能的平衡条件。农药分子在土壤组份上的吸附可能是通过以下几种方式单独或结合进行的(胡钦红, 1989; Khan, 1980; 徐瑞薇和张水铭, 1987):

1) 范德华引力:是由几种短程偶极矩相互作用产生的,范德华引力的加和性使它对大分子而言可形成相当大的引力。土壤与非离子型、非极性或弱极性农药分子间的相互作用,就涉及到范德华引力。

2) 疏水性结合:非极性农药或非极性部分超过极性部分的化合物易于吸附在土壤有机物质的疏水部分上。土壤有机质中的疏水物质如类酯化合物等可能是这种吸附方式的作用点。体系中的水分子不能同非极性农药竞争疏水表面。可以说,这是农药在有机质与水相之间的分配过程。

3) 对于具有氨基、羟基和羧基的农药,农药分子中的 N 和 O

易与土壤组份形成氢键。农药分子中的羟基氧可与土壤有机物上的羟基氢或氨基缔合成氢键。它是非离子型极性农药分子与有机质或粘粒矿物最普遍的一种吸附方式。

4) 电荷转移: 当电子从一个富电子给予体转移到一个缺电子接受体时, 两者间产生静电引力, 形成电荷转移型络合物。含有 π 电子或未成对电子结构的分子能产生这种结合, 电荷转移作用只能在近距离粒子间发生。

5) 离子交换: 阳离子型农药、弱碱性类农药和因质子化而带正电荷的农药分子与吸附在土壤有机质和粘粒矿物上的阳离子发生交换作用而被吸附。这一过程常伴随着较大浓度的 H^+ 的释放。

6) 配位体交换: 即由吸附质分子置换出一个或几个配位体分子。进行这种交换的前提是吸附质分子比被置换的配位体具有更强的络合能力, 不少农药分子配位体可与粘粒矿物上各种金属离子形成配位络合物而被吸附。

3.2 农药在土壤中的降解与转化作用

农药在土壤中的降解, 在自然条件下主要包括土壤微生物降解、化学降解与光降解三部分。土壤的组成和性质、气候及土壤条件对农药的降解有着重要的影响。例如, 在高温湿润, 土壤有机质含量高, 土壤微生物活跃和土壤偏碱的地区, 农药就容易降解。经过生物和化学的作用, 农药最终会被分解为 H_2O 、 CO_2 和 N_2 等简单的物质而消失。这个过程的速度快慢不一, 土壤中农药降解作用常经历一系列中间过程, 形成一些中间产物。这些中间产物的毒性有的比母体分子的毒性轻, 有的则比母体分子的毒性更大。

地球上土壤的量是庞大的。它是农药在环境中的贮藏库, 也是农药在环境中的集散地, 可以说土壤是自然界赐给人类的一个天然的净化池。土壤中生物种类繁多, 特别是含有数量巨大的微生物群落。它们对农药降解的贡献很大。已经证实, 有许多细菌、真菌和放线菌能降解一种乃至数种农药。各种微生物的协同作用还可能进一步加强降解潜力。

大量研究表明, 绝大多数农药在土壤中的微生物降解呈假一