

农田土壤农药污染的综合治理*

何丽莲¹, 李元²

(1. 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南 昆明 650201;
2. 云南农业大学生态环境研究所, 云南 昆明 650201)

摘要: 简述了我国农田土壤农药污染的现状;综述了目前国内外新兴的、实用的农田土壤农药污染的综合治理方法。这些方法包括:综合防治病虫害、合理使用农药、增强土壤降解能力、物理—化学修复、化学修复和生物修复技术。

关键词: 农田土壤; 农药污染; 治理; 修复

中图分类号: X 53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 390X(2003)04 - 0430 - 05

The Comprehensive Control of Soil Polluted by Pesticide in Farmland

HE Li-lian¹, LI Yuan²

(1. College of Agronomy and Biotechnology, Y A U, Kunming 650201, China;
2. Eco-Environment Research Institute, Y A U, Kunming, 650201, China)

Abstract: This paper states briefly the present situation of farmland soil polluted by pesticide in China and reviews some new and applied technologies of the comprehensive control of soil polluted by pesticide in farmland. These technologies include: comprehensive control of plant diseases, reasonable use of pesticide, improvement of soil degradation ability, physical-chemical remediation, chemical remediation and bioremediation

Key words: farmland soil; pesticide pollution; control; remediation

农药大量的、不合理的施用,造成了农田土壤的污染。这不仅破坏了土壤中生物多样性,还会通过饮用水或通过土壤—植物系统经食物链进入人体,危害人体健康。早在 70 年代,国外对于土壤农药污染的治理与修复就已开始,目前联邦德国、丹麦和荷兰在这方面的工作处于领先地位。近几年来,随着我国无公害食品、绿色食品和有机食品生产发展的需要,农药污染的综合治理与修复受到了越来越多的重视。本文针对我国农田农药污染的情况,结合国内外一些切实可行的方法技术,详细地介绍了农田农药污染的综合治理。

1 农田农药污染的现状

我国农田土壤农药污染十分严重,其主要原因是由于在我国农药品种结构中,具有高毒和“三致性”的杀虫剂占全部农药的 40% 以上,尤其在不少国家已禁用或限用的甲胺磷竟占我国农药产量的 20%^[1],另一方面,由于农药使用者缺乏农药知识和用药技术,长期、大量、不合理地使用、甚至滥用农药。据统计,我国施用农药面积在 2.8 亿 hm² 以上,每年用量 50 ~ 60 万 t,全国平均用量为 2.34 kg/hm²。其中,上海和浙江用药量最高,分别达

* 收稿日期: 2002 - 12 - 04

作者简介: 何丽莲(1970 -),女,四川洪雅人,实验师,硕士研究生,主要研究方向为环境生态学。

10.8 kg/hm²和 10.41 kg/hm². 这些施用的农药,有 50%~60% 残留于土壤,只有 10%~20% 依附于植物,目前,我国约有 87~107 万 hm² 的农田土壤受到农药污染,种植在农药污染的土壤上的作物从土壤中吸收累积农药,不但影响植物的正常生长发育,而且还会在植物体内残留,造成危害和经济损失。另外,农田施用的农药还会随雨水或灌溉水向水体转移,目前在地表水域中,基本上找不到一块未受农药污染的水体了,即使在南北极的水域中也有农药残留。在我国江苏、江西以及河北等地的地下水中有六六六、阿特拉津、乙草胺、杀虫双等农药的残留,农药污染已成为我国影响范围最大的一种有机污染^[2]。

2 农田农药污染的综合治理措施

2.1 综合防治病虫害,降低农药用量

2.1.1 培育抗病虫品种

培育和利用作物抗性品种是有害生物综合防治中最有效、最经济的方法。世界各国在这方面都给予了极大关注,甚至利用现代生物遗传工程技术,培育抗性强的转基因作物。如美国将苏云金杆菌的杀虫基因转移到农作物上,已开发出具有抗虫作用的大豆、棉花、马铃薯种子,到 1999 年,全球抗虫转基因作物,已发展到了 880 万 hm². 另一种是将某种土壤微生物的抗除草剂的基因转移到农作物上,使农作物对某种除草剂有耐药性,1999 年,全球抗除草剂转基因作物为 2 820 万 hm²,其中在阿根廷,耐除草剂的大豆种植面积达 640 万 hm²,占大豆种植总面积中的 90%;第三种是将某些抗病毒的基因,转移到农作物上,使农作物具有抗病毒作用,如抗黄瓜花叶病毒和抗烟草落叶病^[3]。

2.1.2 利用陪植植物

利用陪植植物防治作物害虫是一种生态防治方法。“陪植植物治虫”是指用能够毒杀、驱除、引诱害虫或诱集、繁殖天敌的植物种在作物的四周、行间,以防治作物的害虫。如我国山东海阳县植保站用蓖麻作为花生陪植植物,每 hm² 种 4 500 株左右,在金龟子成虫发生时,每株长出真叶蓖麻可毒死 3~4 只金龟子,虫口减退率达 87.5%;辽宁省义县农科所把棉花和胡卢巴 2:1 间作,由于胡卢巴的香豆素气味,能减少棉蚜迁入量和繁殖量,平均可使棉蚜减少 72.4%,可以少用农药 3~4 次^[2]。

2.1.3 栽培耕作措施

间混套作是一项非常有效的防病虫害技术,即把形态特征不同和对生活因素的需求不同、生育期不同、根系分泌物不同的作物合理地搭配种植,不仅立体地利用了空间养分、水分。还增加了农田生态系统生物多样性,增强抗性。减轻病虫害。

轮作是根据不同作物所需营养元素不同、根系入土深度不同而进行的轮换种植(或水旱轮作)。是历史最长也最成功的病虫害防治方法,它能减少或消除病虫害寄主,减轻专食性病虫害,从而减少农药用量。

2.1.4 生物防治措施

生物防治是利用或促进各种有益生物(动物、植物、微生物)或是它们的产物以达到抑制害虫为目的的一种方法。此方法在害虫防治中天敌昆虫的利用最为突出。我国的农业生产中已利用赤眼蜂、金小蜂、瓢虫、草蛉虫等有益昆虫防治粮食、棉花、油料作物以及林业害虫。此外,还利用杀螟杆菌、苏云杆菌、青虫菌、核多角病毒、白僵菌等微生物防治玉米螟、松毛虫、稻包虫等,在农业中发挥了独特的作用。在作物病害的生物防治方面,芽孢杆菌、井冈霉素等取得了显著的效益,降低了农药的使用量。

2.1.5 物理防治

这是利用物理手段消灭害虫的方法。根据害虫的生态习性,使用诱饵、光线、温度等进行诱杀,或采用性引诱素、追踪信息素、聚集信息等诱集害虫,集中歼灭。现在有代表性的物理防治法是释放经 γ 射线绝育化的害虫到农田间,使其与田间自然存在的害虫交配而不能受精,抑制害虫的繁殖,通过不断释放绝育化害虫,达到减少农药使用而控制这一害虫的目的。

2.2 合理使用农药,控制污染源

2.2.1 调整农药产品结构

降低杀虫剂在化学农药总量中的比重,淘汰高毒农药的生产,尤其是甲胺磷、对硫磷等毒性高、危害大的品种,同时积极开发研制高效、低毒、低残留、高选择性的农药新品种,从根本上将农药对人类及环境的危害降低到最低限度^[4],如:生物农药(微生物产物农药、植物和动物源农药、活体微生物农药等)对非靶标机体和哺乳动物安全,环境相容性好,广谱、高效、低毒,将是未来农药发展的理想选择^[5]。

2.2.2 改进农药剂型

在农业生产上,不断增加可湿性粉剂、乳剂和颗粒剂的使用量,使粉剂的使用量迅速减少,以减少由粉剂飘移引起的环境污染。随着剂型的变化,对使用方法也提出相应的要求,乳剂的发展使喷雾法成为现代化学防治中的主要使用方法,而喷粉法随之减少。另外,应改进原药与制剂之比。在美国,原药与制剂之比为 1:36,在日本为 1:30,而我国仅为 1:5。

2.3 增强土壤降解能力

农药在土壤中可通过微生物分解、水解、光化学分解等作用而降解,因此可通过各种农业措施,调节土壤结构,粘粒含量,有机质含量,土壤 pH 值,微生物种类数量等增强土壤对农药的降解能力。例如,增加土壤有机质含量,可加快有机氯杀虫剂和均三氮苯类除草剂的水解。在水溶液中,大多数有机磷农药在 pH 为 1~5 时最稳定,当 pH 为 7~8 时水解速度陡升,pH 每增加一个单位水解速率几乎上升 10 倍^[6]。另外,可通过翻土使除草剂 DDT 以及某些有机磷农药暴露在光下,发生光化学降解。

2.4 农药污染土壤的修复

目前,西方国家已研制出许多较成熟的土壤及地下水污染修复技术。可分为物理—化学修复、化学修复、生物修复。

2.4.1 物理—化学修复

土壤真空吸引法(SVE)是一种重要的物理—化学修复方法。它是利用真空泵产生负压,驱使空气流过受农药污染的不饱和土壤孔隙而解吸并夹带有机成分流向抽取井,并最终于地上处理,对于受挥发性有机农药污染的土壤的净化来说,SVE 是一种有效的方法。在饱和土壤受农药污染的情况下,可用空气注入地下水,空气上升后对地下水及饱和层土壤中有有机农药产生挥发,解吸及生物降解后空气流将携带这些有机组成继续上升至不饱和层土壤,在那里通过常规的 SVE 系统回收。对于 SVE 技术中较难处理的“半挥发性有机组成”。可通过电磁波频率加热(RF Heating),热量是通过埋入土壤中电极产生,大小与加热频率有关,土壤温度可达到 100~300℃,PEARCE(1995)研究表明只要温度到达 150℃以上 RF Heating 技术就可很好应用于绝大多数土壤。

2.4.2 化学修复

土壤冲洗修复是一种重要的化学修复技术。

即在现场利用冲洗液(水或表面活性物质和有机溶剂)将污染物从土壤中置换出来的技术,一般做法是将冲洗液渗入或注入至土壤污染区,使之携带农药达到地下水,然后用泵抽取含有农药的地下水送到污水厂进行处理,但是当土壤渗透系数很低时($K < 1 \times 10^{-5} \text{CM/S}$)该技术受到限制^[7],且一般都需要建设泥浆墙将污染区隔离以防污染向四周扩散,常用于修复污染土壤的表面活性物质有^[8]:非离子表面活性剂(如乳化剂 OP TritoX-100,平平加, AEO-9 等),阴离子表面活性剂(如十二烷基苯磺酸钠 SLS AES 等)阳离子表面活性剂(如溴化十六烷基三甲胺),生物表面活性剂以及阴—阳离子混合表面活性剂,国内外对以上几种表面活性剂都做了大量研究,如:SUN 等(1995)研究了 Triton X-100 对土壤吸附 P, P'-DDT, 2,2', 4,4', 5,5'-PCB 和 1,2,4-TCB 性能的影响^[9];ROY 等(1997)从 *Sapindus mukurossi* 果皮中提取生物表面活性剂,冲洗土壤中六六六;0.5%和 1.0%生物表面活性剂溶液去除土壤中六六六的效率分别是清水的 20 倍和 100 倍等^[10]。

由于土壤胶体主要带负电荷,阴离子表面活性剂在土壤中吸附较弱,很容易发生沉淀作用,非离子表面活性剂不容易发生沉淀作用,但易被土壤胶体所吸附,阴—阳离子混合表面剂与单一表面溶剂相比吸附作用和沉淀作用均降低。而由微生物,植物或动物产生的生物表面活性剂,通常比合成表面活性剂的临界胶束浓度较低,清除土壤农药效果较好,且不会产生第 2 次污染,因此在土壤修复中有良好应用前景。

除表面活性剂外有机溶剂也可用来修复农药污染的土壤。例如,国外用甲醇,乙醇等溶剂萃取清洗土壤中高浓度的 P, PD-DDT, P, P'-DDD, P, PD-DDE, 当溶剂:土壤为 1:6 时去除农药的效率可达 99%;其清除效率与萃取次数,溶剂:土壤的比值及土壤湿度有关。

2.4.3 生物修复

2.4.3.1 微生物修复

微生物修复主要有两种方法。一是污染土壤中人工接种能降解农药的微生物,利用微生物将残存于土壤中的农药降解或去除,使其转化为无害物质或降解成 CO₂ 和水的方法。这种方法修复不会形成二次污染或导致转移,可将农药的残留浓度降到很低,经过长期处理可明显地消除。农药微生物

降解的研究始于20世纪40年代,细菌、真菌、放线菌、藻类等对农药都有降解作用,现已发现了大量农药降解菌及其降解的农药^[11]。微生物的种类、数量、活性对于农药的代谢至关重要,降解农药的微生物一般对农药有一定的适应期,产生诱导酶,形成降解功能,利用该农药为碳源和能源进行生长繁殖,形成新的生态型结构。为了缩短驯化期和提提高降解率,在微生物修复中所用的微生物一般从连续施用该农药的污染土壤中自身分离出来^[12]。GROSSER 研究用经过培养并重复使用的土壤进行生物降解时,污染物降解速度最快^[13]。裘娟萍通过循环富集法筛得多效唑高效降解菌—假单胞杆菌和芽孢杆菌,投放降解菌于污染土壤中,勤松土、少积水、多光照、多通气,35 d 土壤中多效唑的降解效果达86.2%,土壤中微生物含量恢复到正常值的89%^[14]。另一种方法是改善土壤的环境条件,特别是营养条件,定期向地下水投加 H₂O₂ 和营养物,以满足污染环境已经存在的降解菌的生长需要,以便增强土著降解菌的降解能力。研究认为,通过提高污染土壤中的土著微生物的活力比采用外源微生物的方法更可取,因为土著微生物已经适应了污染物的存在,外源微生物不能有效地与土著微生物竞争,只有在现存微生物不能降解污染物时,才考虑引入外源微生物^[15]。

2.4.3.2 植物修复

近几年植物修复技术逐渐成为生物修复中的一个研究热点,植物修复适用于大面积、低浓度污染,不但可去除环境中重金属与放射性元素,还可去除环境中农药。

植物主要是通过3种途经去除农田中的农药:(1)植物直接吸收、转化、降解农药;(2)植物根系直接向土壤分泌能直接降解农药的酶;(3)植物根系分泌一些有机酸等物质,促进根际周围微生物的生长和繁殖,从而降解农药。

在高等植物体内进行农药降解的生化反应包括氧化反应、还原反应、水解反应,异构化作用和耦合作用。农药的氧化作用在植物体内非常普遍,常常是导致农药毒性降低的主要反应,如2,4-D在禾本科杂草和阔叶植物中发生芳基的羧基化作用,形成4-羟基-2,5-D,被认为是解毒作用的一个产物。另外,在植物中,酯、酰胺等类除草剂的水解作用也很普遍,许多羧酸酯类除草剂在植物中易水解成为游离酸的形式,2,4-D形成的酯类很容易

被水解;清草津可以被水解成酰胺类和酸类化合物;氯取代基水解作用形成羧酸代谢物羟基-S-三氮苯类似物。这些过程都可使农药在植物体内得到分解转化而解毒^[16]。

植物释放到土壤中的酶可以直接降解农药。研究发现,植物根中的硝基还原酶、脱卤素酶和漆酶可降解含硝基和含氯有机物。另外,在植物细胞中,植物酶在降解各种杀虫剂等外来有机物的过程中起很重要的作用^[17]。

植物生长过程中一部分光合产物被转移到根部,其中大部分通过根系分泌到根际中。这些物质包括有机酸、氨基酸、糖类物质、蛋白质、核酸等,为根区微生物提供了重要的营养,促进微生物的生长和繁殖,大量的研究都表明了植物根区的微生物在数量和种类上明显多于空白土壤^[18]。这些微生物可分泌胞外酶加速农药等有机物的降解。

2.4.3.3 菌根修复

菌根是土壤真菌菌丝与植物根系形成的共生体。据报道,VA菌根外生菌丝重量约占根重的1%~5%,这些外生菌丝增加了根与土壤的接触,能增强植物的吸收能力,改善植物的生长,提高植株的抗逆能力和耐受能力^[19]。另一方面,菌根化植物能为真菌提供养分,维持真菌代谢活性。此外,菌根有着独特的酶途径,用以降解不能被细菌单独转化的有机物。所以菌根化植物可作为很好的生物修复载体。

菌根化植物对农药有很强的耐受能力,并能把一些有机成分转化为菌根真菌和植株的养分源,降低农药对土壤的污染程度。林先贵等研究了施用绿麦隆、二甲四氯和氟乐灵的土壤接种菌根对白三叶草生长的影响,发现接种VA菌根真菌后,植株的菌根侵染率、生长量和氮、磷的吸收都高于不接种的对照植株^[20]。MENENDEZ AVAN A等研究表明,菌根真菌摩西球囊霉(*Glomus mosseae*)侵染的大豆,其生长不受杀虫剂乐果的影响,施用0.5 mg/L的乐果反而增加了摩西球囊霉的孢子萌发^[21]。

3 结语

农田农药污染重在防治,以从根本上减少农药用量,减轻环境污染。对已被农药污染土壤的修复技术而言,生物修复节约费用,对环境影响小,不会形成二次污染或导致农药转移,最大限度的降低污染物的浓度,可以同时处理受污染的土壤和地下水

等优点。同时,也有一些问题尚待研究。如:微生物活性受温度和其它环境条件变化的影响;微生物不能降解所有进入环境中的污染物;污染物的难解性、不溶性,以及与腐殖质或泥土结合在一起常常使生物修复不能顺利进行,因此,评价生物修复技术是否适合某地时,需要考虑那些综合因素;如何将生物降解恢复技术与物理和化学处理方法组成统一的技术体系以加快农田土壤中农药的降解将成为发展的方向。

[参 考 文 献]

- [1] 米长虹, 黄士忠, 王继军. 农药对农田土壤的污染及防治技术[J]. 农业环境与发展, 2000, (4): 23 - 25.
- [2] 林玉锁. 农药与生态环境保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] 丁伟. 农药的发展与基因工程[J]. 植物医生, 2000, 13(5): 4 - 6.
- [4] 华小梅. 我国农药环境污染与危害的特点及控制对策[J]. 环境科学研究, 2000, 13(3): 40 - 43.
- [5] 毛景英. 生物农药——未来农药发展的理想选择[J]. 环境科学进展, 1998, (3): 43 - 47.
- [6] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] FREEMAN H M, EUGENE F h. Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies [J]. Technomic Pub, 1995, 112 - 126.
- [8] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复[J]. 环境科学进展, 1999, 7(2): 65 - 70.
- [9] SUN S, INSKEEP W P, BOYD S A. Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant[J]. Environ. Sci. Technol, 1995, (29): 903 - 913.
- [10] ROY D, KOMMALAPATI R R, MANDAVA S S, et al. Soil washing potential of a natural surfactant[J]. Environ. Sci. Technol, 1997, 31(3): 670 - 675.
- [11] 虞云龙. 农药微生物降解的研究状况与发展策略[J]. 环境科学进展, 1996, 4(3): 28 - 35.
- [12] 刘惠君, 刘维屏. 农药污染土壤的生物修复技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 74 - 80.
- [13] GROSSER R J. Indigenous and enhanced mineralisation of pyrene, benzopyrene and carbazole in soil[J]. Appl. Environ. Microbiol. 1991, 57: 3 462 - 3 469.
- [14] 裘娟萍. 耕地受多效唑农药污染后的再生修复技术[J]. 土壤学报, 2002, 39(1): 45 - 51.
- [15] 郭江峰, 孙锦荷. 污染土壤生物治理的研究方法[J]. 环境科学进展, 1995, 3(5): 62 - 68.
- [16] 王焕校. 污染生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [17] MACEK T, MACKOVA M, KAS J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation [J]. Biotechnology Advance, 2000, 18(1): 23 - 34.
- [18] ANDERSON T A. Bioremediation in the rhizosphere[J]. Environ. Sci & Technol. 1993, 27(13): 2 630 - 2 635.
- [19] 耿春女. 生物修复的新方法——菌根根际生物修复[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(5): 20 - 26.
- [20] 林先贵. 三种除草剂对 VA 菌根真菌的侵染和植物生长的影响[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4): 439 - 444.
- [21] MENENDEZ AVAN A. Influence of insecticide dimethoate on arbuscular mycorrhizal colonisation and growth in soybean plants[J]. Int Microbiol, 1999, 2(1): 43 - 45.