

土壤中农药的降解机制探究

孙绣华 (郑州师范高等专科学校, 河南郑州450044)

摘要 农药在土壤中的消除,主要是通过自然降解过程。土壤中农药的降解包括生物降解、光解、水解和化学氧化等自然降解机制。自然降解的过程,成本低廉甚至无成本、无污染、生态恢复好,是一些国家已经采用的治理农药污染的可行办法。以此,对农药降解机制的研究工作进行梳理,在基于存在的问题分析上,提出措施及前景展望。

关键词 农药;土壤污染;降解机制

中图分类号 S153 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)31-10036-02

为了防治病虫害,提高农作物产量,在农业生产中广泛施用了化学农药,而化学农药通过直接或间接的途径对自然环境造成了污染,对人类健康造成了危害。如有的农药在植物中累积,渗入水体,致使以其为饮食的鱼禽类的死亡,破坏了生态平衡;有的农药影响干扰人体的内分泌,使人的内分泌紊乱致病;有的农药具有“三致”作用(致癌、致畸和致突变)。因此,消除化学农药在土壤中的污染问题,已引起专家学者的广泛关注,农药降解作为消除农药污染的重要方法之一,更是目前重要的研究课题。

1 农药在土壤中的自然降解机制

农药自然降解是指在自然状态下发生的能降低污染物浓度的所有过程,包括生物降解、光解、水解和化学氧化等降解机制。农药在土壤中通过挥发、吸附、生物降解、光解等途径而迁移转化,挥发、吸附和扩散过程能够稀释农药浓度,降低农药的毒性;生物降解、光解、水解和化学氧化等过程能够改变农药的化学性质,最终使农药无毒化,使农药对环境的危害减到最小直至消除。

1.1 生物降解 生物降解是大多农药在土壤中自然降解的主要形式,它是由于细菌、真菌等微生物的作用,改变化学农药的性质,从而使农药无毒化的过程。通过近年来的研究,已经分离得到了能降解某些农药的一批微生物,这些微生物包括细菌、真菌、藻类等。一种农药的降解菌可以是多种微生物,一种降解菌也可以降解多种农药。能够降解卤代芳烃化合物的细菌,包括:2-氯苯甲酸类的洋葱假单胞菌(*P. cepacia*),3-氯苯甲酸类的假单胞菌(*Beudononas*) B13、乙酸钙不动杆菌(*Acinetobacter calcoaceticus*)、富养产碱菌(*Alcaligenes eutrophus*)、恶臭假单胞菌(*P. putida*)、黄杆菌属(*Flavobacterium* sp.) ;4-氯苯甲酸类的假单胞菌(*Beudononas* sp.) CBS3,1,2-二氯苯类的假单胞菌(*Beudononas* sp.) ;1,3-二氯苯类的产碱菌属(*Alcaligenes* sp.) ;1,4-二氯苯类的假单胞菌属(*Beudononas* sp.)、产碱菌属(*Alcaligenes* sp.)、恶臭假单胞菌(*P. putida*) ;2,6-二氯甲苯类的恶臭假单胞菌(*P. putida*) ;2,4,6-三氯酚类的洋葱假单胞菌(*P. cepacia*) HCV;4-氯2-硝基酚类的固氮菌属(*Azotobacter* sp.) ;3,4-二氯苯胺类的假单胞菌属(*Beudononas* sp.)、恶臭假单胞菌(*P. putida*) (注:资料来源于《环境污染化学》)。生物降解过程受多种因素影响,如土壤的温度、土壤的有机组成、气候条件等都能影响微生物对农药的降解作用。

1.2 光解 农药的另外一个重要降解途径是光解。光化

学降解主要是指土壤表面未被土壤结合固定的农药,在阳光的照射下,吸收光能而发生自由基分解反应。氯代甲苯、苯乙酸、尿素、二硝基苯胺、DDT等农药都可发生光降解反应。农药在土壤中的光降解形式有两种,一种是直接光降解,即农药通过直接吸收太阳光能进行转化;另一种为非直接光降解。无论是直接光降解,还是非直接光降解,都是在太阳光下有效地吸收光能,使农药化学键发生断裂而分解。一些农药,特别是化学结构不很稳定、能够吸收波长大于290 nm光线的农药,在大于290 nm太阳光的照射下,能发生一系列光化学降解反应,包括氧化反应、脂解反应、异构化反应和脱卤反应等。许多农药的最大吸收波长在紫外线部分,它们不容易在土壤环境中发生光化学降解,而有些农药的最大吸收波长在可见光和近紫外线部分,它们就容易发生光化学降解。如2,4-D,4-CPA,Propanil、灭草隆,这几种除草剂的最大吸收波长在290 nm左右或接近290 nm,它们只要吸收近紫外光线就能发生一定程度的光解。所以光解也在降解土壤中的农药方面发挥着重要作用。

1.3 水解 水解作用也是土壤中农药自然降解的方式之一。农药中的磷酸酯类、氨基甲酸酯类、苯氧羧酸类、酰胺类、醚类、酚类等都可发生水解反应,水解反应受到土壤的酸碱性的影响,根据土壤酸碱性的不同可以把水解分为酸性催化水解、碱性催化水解和中性水解,水解的速率与pH相关。有些农药自身可以发生水解反应,有些农药的水解是由生物酶引发的,有些农药由于土壤的吸附作用对水解反应有催化作用,在土壤中水解比在水中水解得还快,该类反应称为吸附—催化反应。如,马拉硫磷在pH值为7的土壤中的半衰期为6~8 h,而在pH值为9的土壤中的半衰期则为20 min。阿特拉津、马拉硫磷等有机磷杀虫剂都可发生水解反应、吸附—催化反应而降解,有机磷杀虫剂能够与土壤中的铜离子形成配合物或螯合物而加速水解。

1.4 化学降解 化学降解是指土壤中的农药通过化学反应(主要是氧化还原反应、分解反应)达到降解的目的。氧化还原反应在整个土壤形成发育过程中存在,它对物质在土壤中的迁移、转化有着深刻影响。氧气是广泛存在的一种天然氧化剂,一些酚类和苯胺类农药能被空气中的氧气缓慢氧化,还能被一些金属氧化物(铁、锰氧化物)等固体氧化剂氧化。如烷烃与氧原子作用,发生脱氢反应,形成一个烷基自由基和一个氢氧自由基($RH + O \cdot \rightarrow R \cdot + HO \cdot$);醛类被氧原子氧化,生成酰基自由基和氢氧自由基($RCHO + O \cdot \rightarrow RCO \cdot + HO \cdot$);而氢氧自由基进一步与烷烃、醛类反应,脱氢,分别形成一个烷基自由基、一分子水和酰基自由基、一分子水[$RH + HO \cdot \rightarrow R \cdot + H_2O$, $RCHO + HO \cdot \rightarrow RC(O) \cdot + H_2O$]。土壤中的有机物质在光照下生成的烷基自由基、酰基

自由基、氢氧自由基等自由基和过氧化氢、烷基过氧化物等都可做氧化剂,氧化一些包括农药在内的有机化合物。

2 土壤中农药自然降解的研究现状及展望

由于条件的限制,对土壤中农药降解的研究大多是在实验室里进行的。研究方法一般为:先在实验室进行模拟试验,利用所得试验数据建立数学模型,再进行实地检测验证其可行性,最后是模型应用。对土壤中农药自然降解的关注和研究已经历了不少时间,有不少的研究者以不同的视角探讨了土壤中农药的自然降解过程,也尝试建立了一些农药降解的数学模型。

2.1 模拟试验 对土壤中农药降解的研究的关键在于对农药降解的自然环境的模拟。怎样将实验室这样一个封闭的微环境,模拟成开放的大自然系统中的土壤环境,是模拟试验必须解决的一个难题。农药的生物降解试验,一般直接采用污染了的土壤进行试验,这是最接近微生物的实际生存环境的办法;农药的光降解试验则需要很好地解决光源问题,实际操作中大多采用钠灯、汞灯等人工光源替代太阳光,为了更贴近实际太阳光,采取过滤掉某些波长的光的办法或采用混合光源的办法。由于受到光的波长、土壤的质地、厚度以及土壤中化合物吸收光谱的影响,进入土壤的光线是有限的。农药在土壤中的光解速率与光源、土壤质地、有机物含量相关,在太阳光下和人工光源下的光解速率差异较大。经过科研工作者的努力,对农药的自然降解研究已经从最初的研究某种农药在自然条件下能否降解,发展到研究影响降解速率的一般因素、对降解机制的推定、辨别多种降解类型之间的协同作用以及研究如何提高难降解农药的自然降解能力等内容。试验显示,不同种农药在土壤中的半衰期是不同的,短的几十小时,长的几十天、几百天;同种农药在不同的气候、土壤条件下其半衰期也不同。另外,生物降解、光解、水解、化学氧化降解,这几种降解过程在不同的农药降解中起的作用不同。有的农药降解主要是生物降解起主导作用,有的农药则主要是化学降解占主导地位,如氧化乐果的降解速率较快,就主要是因为土壤微生物对其影响所致,而有机磷农药的光解作用超过生物降解和水解。

2.2 数学模型 为了清楚地表达农药在土壤环境中的降解过程和规律,人们尝试着建立了多种数学模型,包括动力学模型、定量构效模型、多项式模型、降解动态模型、阻滞动力学模型等。动力学模型的优势在于它定量描述了农药在土壤中的一般降解规律,为预测土壤中可能存在的农药浓度提供了数学工具,不足在于它不能对农药降解速率的不完全非单调变化给予准确地描述和解释。定量构效模型是农药活性与表征农药结构特征的理化参数的相关性方程,其优点在于可以通过测量计算农药的理化参数来估算出农药的相关性质,而不必逐一测定各种农药的活性数据,大大节省了时间、人力、物力和财力,因此定量构效模型是目前国内外普遍采用的一种方法。定量构效模型方法有多种,

其中,量子化学方法的参数容易获得且物理意义明确,较之传统方法更为优越,在指导设计合成更多的高效、低毒、环境友好新农药方面和农药活性评估方面发挥着重要作用,已越来越得到人们的重视,成为该项研究的一个趋势和方向。土壤是一个开放的系统,影响土壤中农药降解的因素很多,过程较为复杂,各个数学模型的作用都是有限的、相互补充的,任何一种模型都有其适用范围,都还不能完全取代其他所有模型及精确地评价或量化各种环境因素对土壤中农药自然降解的影响。

2.3 问题与展望 农药的自然降解机制的研究一直是环境科学工作者的重要研究课题之一。随着研究工作的不断深入,对农药在土壤中的降解过程的了解更加清晰,若要进一步发挥自然降解在减少农药污染、保护环境方面的作用,目前需要继续重视的问题:影响农药自然降解的综合因素。目前,针对某种单一污染物进行的研究多缺乏对各个不同污染物之间的共同作用的研究;针对某一种降解方式进行的研究多,针对多种自然降解方式同时作用的研究少;针对实验室中高浓度农药的降解研究多,针对自然环境条件下低浓度农药的降解研究少,因而尚不能全面把握农药的自然降解规律。农药降解机理与中间产物。现在的农药降解的研究,更多考虑的是降解性和降解速率,对农药的降解机理研究和对降解过程中的中间产物的研究较少。而农药降解过程的复杂性的一个重要原因,就在于它在降解过程中产生许多与原农药的性质和结构都迥异的中间产物,而且许多农药在不同条件下其中间产物不一样。所以研究农药降解机理与中间产物,弄清中间产物的毒性和稳定性,是控制降解方式、抑制毒性中间产物产生的需要。提高农药自然降解速率的技术。农药在自然条件下的降解速率普遍较低,如何提高其降解速率,是农药降解研究的重要内容。目前已经采用的技术和方法有:物理法、生物法、化学法等。物理法是通过翻耕土地等物理手段改变农药分布,促进微生物好氧代谢,强化土壤表面光解作用;生物法是通过增加合适的植被促进农药的降解作用,因为植物能够协助土壤中的微生物使农药发生降解转化;化学法是通过在土壤中增添化学物质来促使农药降解,有些化学物质,能够增强土壤表面的光解与水解作用,起到农药降解的催化作用。总之,要进一步加强农药自然降解机制的研究,找到适合的农药降解途径、方法及促进降解的简便可行的技术手段是今后研究的方向。

参考文献

- [1] 方晓航. 有机磷农药在土壤环境中的降解转化[J]. 环境科学与技术, 2003(2): 57 - 59.
- [2] 方玲. 降解有机氯农药的微生物菌株分离筛选及应用效果[J]. 应用生态学报, 2000(11): 249 - 252.
- [3] 易筱筠, 卢桂宁, 党志, 等. 污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006(6): 123 - 125.
- [4] 张曦, 夏星辉, 杨志峰. 水体中有机污染物自然降解研究进展[J]. 环境科学与技术, 2004(27): 136 - 139.
- [5] 李顺鹏, 蒋建东. 农药污染土壤的微生物修复研究进展[J]. 土壤, 2004, 36(6): 577 - 583.