

农药在土壤中迁移的区域差异研究^{*}

李 勇 徐瑞薇 安 琼 靳 伟

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 建立了一个基于三种农药在土壤中根区和中间渗流区迁移能力的模型, 并采用不同类型土壤分布区域的土壤理化性质、区域气候与水文特征以及农药理化性质等参数, 进行了农药对区域地下水潜在污染能力的评价。结果表明多效唑较易污染地下水, 杀虫双次之, 而氟乐灵极不易。红壤分布区域的地下水特别容易受到农药的污染。在种植水稻的情况下, 农药对地下水污染的潜在威胁增大。

关键词 农药, 地下水污染, 模型, 评价

农用化学物质(杀虫剂、除草剂和植物生长调节剂等)在现代农业中的大量使用引起的区域地下水污染, 已成为威胁生态环境和人类健康的重要问题。1979 年美国 EPA 在加利福尼亚州和纽约州的井水中分别检测出二溴氯丙烷和灭敌威农药, 1986 年检测到 24 个州的地下水含有 19 种农药^[1], 在我国东北, 华北京津地区和华东经济发达地区亦已明显出现地下水污染。因此, 研究农药在土壤中迁移的规律将对防治地下水农药污染具有重要意义。

近二十年来研究表明^[2], 当农药在水中的溶解度大于 30% 时, 即容易渗入地下水; 当农药在土壤中的降解半衰期大于 3 周时, 具有渗透到地下水的较大可能性; 当农药在土壤中的吸附常数 K 较小时, 则不易为土壤颗粒所吸附, 容易渗透到地下水中。故农药的垂直运动不仅取决于其降解过程与淋溶过程, 而且与土壤理化性质、区域水热条件、水文和植被特征以及农药的理化性质等因素有密切关系。美国 EPA 在 80 年代初期开发了大量的定点评价农药在土壤中移动是否引起地下水污染的数学评价模型, 如 PRZM, GREAM, LEACHM, SESIOL 等, 这些模型各有特色, 但结构复杂, 需要输入的参数往往不易获得或获得的数据的准确度不能得到保证^[3], 为避免上述情况而又能达到快速评价农药地下水污染目的的有效方法, 是应用一个相对简单指标, 即它能综合反映农药在土壤中的各种过程, 但其所需的各种参数又比那些复杂数学模型简单或容易获得。应用这样的指标就可以对农药的迁移能力进行排序, 鉴别出易形成农药地下水污染的地区和易对地下水污染的农药品种。

1 研究材料和方法

本文应用与土壤理化性质、农药理化性质, 区域气候和水文特征相关的 RF 和 AF 指标,

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号29377280)部分内容。

收稿日期: 1996-08-10; 收到修改稿日期: 1997-11-25

选择四种不同主要土壤类型和三种曾经或现在大量使用的农药品种, 在旱地(无灌溉)和水稻田(有灌溉)两种条件下, 通过分析三种农药在土壤中的迁移状况, 评价不同的土壤和条件下区域地下水资源易受农药污染程度, 鉴别出易污染区域地下水的农药品种。

1.1 土壤类型

根据研究目的选择了红壤、黄棕壤、潮土和黑土等四种土壤类型作为研究对象, 其理化特征列于表 1。

表1 土壤的物理化学性质^[4-7]
Table 1 Chemical and physical properties of the soils

土壤类型	容 重	有机C含量	田间持水量	充气孔隙度	总空隙度	比 重
Soil type	Soil bulk density (kg/ m ³)	Soil organic carbon content (g/ g)	Soil-water content at field capacity %(v/v)	Soil air-filled porosity (%)	Soil porosity (%)	Soil specific density
红 壤	1329	0.00673	0.399	0.101	0.500	2650
黄棕壤	1330	0.00887	0.346	0.154	0.500	2650
潮 土	1470	0.00377	0.353	0.202	0.555	2650
黑 土	1080	0.03770	0.432	0.161	0.593	2650

注: 表中四种土壤的数据均是该类土壤的平均值; 土壤比重采用全国平均值, 一般在2.5~2.7之间, 在进行模型运算时为了与容重单位相一致, 取2650。

1.2 农药

选择了在研究区域内广泛使用的三种农药品种: 杀虫双 (Dimehypo)、多效唑 (Paclobutrazol) 和氟乐灵 (Trifluralin)。杀虫双是 70 年代由我国自行开发的农药新品种, 属沙蚕毒素系农药, 它具有胃毒、触杀、内吸和一定杀卵效能, 杀虫谱广, 水稻田已广泛使用, 对蔬菜和果树等作物上常见的几十种害虫均有较好的防治效果, 一般每亩用药 50~75g(有效成分); 多效唑属三唑类化合物, 系英国 ICI 公司 80 年代开发的一种植物生长延缓剂, 它具有调节生长、抑制杂草和防治病虫害的作用, 在我国南北方都有施用, 每亩用量 150g(有效成分); 氟乐灵是一种土壤前处理除草剂, 适用于棉花、大豆、蔬菜等作用, 防治一年生多种杂草, 它在土壤中具有很强的持留性。杀虫双、多效唑和氟乐灵的理化性质见表 2^{[8,9],1)}。其中在土壤中的降解半衰期($t_{1/2}$)和吸附系数(K_{oc})是采集四种类型土壤的实测值; 水中溶解度(S , mg / kg)有实测值和文献值; 蒸气压(V_p , Pa)和亨利常数(K_H)是文献引用数据或通过经验方程的推导值^[10]。

表2 农药的物理化学特征
Table 2 Chemical and physical properties of the pesticides

农药品种	降解半衰期(天)				吸附系数				水中溶解度	蒸气压	亨利常数
Pesticide	Half-life of pesticide				Adsorption coefficient				Solubility in water	Vapor	Henry's constant
	(day)				(kg/ m ³)				(mg/ kg)	(pa)	
	红壤	黄棕壤	潮土	黑土	红壤	黄棕壤	潮土	黑土			
杀虫双	69.3	6.0	4.1	38.5	0.072	0.105	0.221	0.028	743000	3.5E-4	7.50E-8
多效唑	547	87	106	188	0.042	0.078	0.172	0.262	35	1.0E-6	3.44E-6
氟乐灵	48.5	74.5	44.7	38.3	62.6	226	138	74.5	0.30	1.4E-2	6.70E-3

1) 安琼, 几种有机物在不同土壤中的吸附及淋溶(内部报告), 1989。

1.3 水文与气候特征参数

四种土壤的地下水深度(d)不一致,可以从几十厘米至几百米。由于采用的 AF 指标的应用范围只是在土壤表层,而且土壤各种特征指标都是 0—50cm 的统计值,因此我们选择 $d = 0.5\text{m}$ 。

地下水净交换率 $q(\text{m} / \text{day})$ 的大小与土壤有效水分(s)、降水(p)、地表径流(r)和地表蒸发(e)蒸腾有关,只有当 $s + p - r - e$ 的值大于土壤有效水容量后才会出现土壤水向下渗漏,以补充给地下水源。经过对研究区域多年历史数据和各种有关资料的整理,旱地条件下(无灌溉)的 q 值见表 3^[5,6]。由于水稻田(有灌溉)条件下的 q 值很难获得且推算误差也大,因此我们假设它是旱地条件下 q 值的 2 或 3 倍(表示为 $2q$ 或 $3q$)。

表3 不同土壤类型区域的地下水净交换率(q)和地下水埋藏深度(d)

Table 3 Recharge rates and depths of ground water in four soils.

土壤类型	地下水净交换率 (m/day)			地下水埋藏深度 (m)
Soil type	Recharge rate (m/day)			Ground water depth (m)
	旱地 Upland	水稻田 Rice field		
	1q	2q	3q	
红 壤	4.1E-4	8.2E-4	1.23E-3	0.5
黄 棕 壤	3.5E-4	7.0E-4	1.05E-3	0.5
潮 土	3.0E-4	6.0E-4	9.00E-3	0.5
黑 土	2.4E-4	4.8E-4	7.20E-3	0.5

2 模型的建立

在研究农药在土壤中迁移时可将土壤划分为三个层次: ①根区,植物根系的活动范围,主要集中在 20—30cm 深度,最深可达 1—2m; ②中间渗流区,在根区以下至地下水表面之间,其厚度差异较大; ③地下含水层。在评价农药从土壤表层向地下含水层迁移的能力时,主要是计算农药在根区内的迁移时间以及从中间渗流层迁移至地下水表面的时间^[2],具体推导过程如下:

假设农药的降解符合一级反应动力学,则淋溶出土壤根区的农药总量(M_1)为:

$$M_1 = M_0 \exp(-tr_1k_1)$$
 (1)

其中 M_0 是土壤表面农药的初始量, tr_1 和 k_1 分别表示农药在根区的迁移时间和一级反应降解率系数; 而农药淋溶出中间渗流层进入地下含水层的农药总量为:

$$M_2 = M_1 \exp(-tr_2k_2)$$
 (2)

其中 M_2 , tr_2 和 k_2 与方程(1)中的定义类似。将方程(1)代入方程(2)得:

$$M_2 = M_0 \exp[-(tr_1k_1) - (tr_2k_2)]$$
 (3)

从方程(3)可看出,要计算出进入地下含水层中农药总量还需要农药在根区和中间渗流区的迁移时间和降解速率常数。土壤水和溶质在根区中的迁移过程是瞬息万变的,其迁移时间(tr_1)是降雨、灌溉、蒸发蒸腾和根系状况的复合函数,故很难确切地估计 tr_1 ; 另一方面由于在中间渗流区的土壤水和溶质迁移过程基本上是稳定的,因此可通过蒸发、蒸腾、降水和灌溉之和的差异来估计 tr_2 。农药在根区中的 k_1 是可测定的,而在中间渗流层中的 k_2 则很难测定。因此在提出更好估计方法之前,可以假设 $k_1 = k_2 = k$, 总迁移时间为 $tr_1 + tr_2 = tr$,

因此, 方程 (3) 可简化成:

$$M_2 = M_0 \exp(-trk)$$

(4)

由于农药降解半衰期为 $t_{1/2} = 0.693 / k$, 故 $M_2 = M_0 \exp(-0.693tr / t_{1/2})$, 则农药迁移至地下水中的总量与土表初始总量的比例为: $AF = M_2 / M_0 = \exp(-0.693tr / t_{1/2})$ 。 AF 定义为衰减因子, 是一个表征农药淋溶出中间渗流层污染地下水能力的指标, 且 $0 < AF < 1$ 。 方程 (4) 中总迁移时间可近似地等于:

$$tr = d \cdot RF \cdot \theta_{FC} / q$$

(5)

其中: d 为地下水深度, $RF = 1 + \rho_b \cdot f_{oc} \cdot k_{oc} / \theta_{FC} + \eta_a \cdot K_n / \theta_{FC}$, RF 定义为持留因素^[3], 它反映了由于土壤对农药的吸附及农药在土壤的固、液、气三相中的分配形成的农药在土壤中持留, 其值 ≥ 1 , ρ_b 为土壤容重, f_{oc} 为土壤有机碳含量, K_{oc} 为吸附系数, θ_{FC} 为田间持水量, η_a 为土壤充气孔隙度, K_n 为亨利常数, q 为地下水净交换率。 于是:

$$AF = \exp(-0.693 \cdot d \cdot RF \cdot \theta_{FC} / q \cdot t_{1/2})$$

(6)

AF 和 RF 就是用来评价农药对地下水潜在污染的移动指标 PMI (Potential Mobility Index), 其中 AF 指标并不是用来估计农药可能淋溶至地下水中的绝对量, 相反它只是反映了不同农药的淋溶并污染地下水能力的大小; 而 RF 的作用在农药的严格管理方面则不如 AF 有效, 因为它只表示农药淋溶出根区的相对移动能力。 对 AF 和 RF 分级的方法很多, 但至今应用较多的是表 4 列出的 Liang 和 khan(1987) 采用的方法^[3]。

表4 RF 和 AF 的分级标准^[3]

Table 4 Scales of pesticide mobility (Liang and Khan, 1987)

	指 标	分级类型	代表符号
	Index	Classification	Symbol
RF	≥ 10.0	不移动	I
	$\geq 3.0, < 10.0$	一般不易移动	II
	$\geq 2.0, < 3.0$	中等移动	III
	$> 1.0, < 2.0$	易移动	IV
	$= 1.0$	强移动	V
AF	$\geq 0.0, < 1.0E-4$	不可能污染	I
	$\geq 1.0E-4, < 1.0E-2$	有可能污染	II
	$\geq 1.0E-2, < 1.0E-1$	很可能污染	III
	$\geq 1.0E-1, < 2.5E-1$	易污染	IV
	$\geq 2.5E-1, \leq 1.0$	很易污染	V

3 结果与讨论

3.1 RF 指标评价

表 5 列出了三种农药品种在四种类型土壤中的 RF 值及其分级。

由表 5 可看出:

① 三种农药在四种类型土壤中的 RF 值排序为: 杀虫双: 红壤 (2.78) < 黑土 (3.60) < 潮土 (4.47) $\approx$ 黄棕壤 (4.58); 多效唑: 红壤 (1.94) < 黄棕壤 (3.67) $\approx$ 潮土 (3.70) < 黑土 (25.67); 氟

表5 三种农药在四种类型土壤中的 RF 值及其分级
Table 5 RF and classification for three pesticides in four soils

土壤类型 Soil type	RF		
	杀虫双 Dimehypo	多效唑 Paclobutrazol	氟乐灵 Trifuralin
红 壤	2.78(III)	1.94(IV)	1404.91(I)
黄棕壤	4.58(II)	3.67(II)	7714.56(I)
潮 土	4.47(II)	3.70(II)	2168.75(I)
黑 土	3.60(II)	25.67(I)	7022.63(I)

乐灵:红壤(1404.91)<潮土(2168.75)<黑土(7022.63)<黄棕壤(7714.56)。

②氟乐灵在土壤中的 RF 值特别大,比杀虫双和多效唑的 RF 值高约三个数量级,在土壤中表现为不移动;杀虫双的 RF 值在 2—5 之间,分别属中等移动或不易移动的农药品种;多效唑的 RF 值在 1—26 之间,在不同土壤中分属易移动、不易移动或不移动的农药品种。说明不同农药品种在同一土壤中的移动性有很大差别,而且同一农药品种在不同类型土壤中移动性也变化较大。

③四种类型土壤中三种农药的 RF 值排序为,红壤:多效唑(1.94)<杀虫双(2.78)<<氟乐灵(1404.91);黄棕壤:多效唑(3.67)<杀虫双(4.58)<<氟乐灵(7714.56);潮土:多效唑(3.70)<杀虫双(4.47)<<氟乐灵(2168.75);黑土:杀虫双(3.60)<多效唑(25.67)<<氟乐灵(7022.63)。

④氟乐灵在四种土壤中均表现为不移动。杀虫双和多效唑在红壤较易移动,在黄棕壤和潮土次之。多效唑在红壤、黄棕壤和潮土中的移动性均大于杀虫双,而多效唑在黑土中则不同,其移动性($RF = 25.67$)明显小于杀虫双($RF = 3.60$),说明不同类型土壤的理化性质差异对不同化学结构的农药的移动性产生重大影响,显然这是取决于农药与土壤组成成分之间的相互作用。

氟乐灵由于具有非常大的 K_{oc} 值,使得它在土壤中 RF 值很大(表 5),属于在土壤中极不易移动类型。田间试验表明,氟乐灵主要残留在土壤表层 0—10cm 之内¹⁾。虽然氟乐灵具有较短的降解半衰期,但 K_{oc} 的影响已远远大于 $t_{1/2}$,使得 AF 值等于 0,即使地下水净交换率 q 成倍增加也是如此,几乎不会构成对地下水污染的威胁。

杀虫双和多效唑的特性是十分相似的,他们具有相当的 K_{oc} 值,水中溶解度也均大于 30mg / L,蒸气压和亨利常数也很低,因此这两种农药的 RF 值是比较接近的(表 5),然而两者在红壤中的 RF 值较小,表征他们在红壤分布区域较易移动,而尤以多效唑为甚;在黄棕壤和潮土中均一般表现不易移动。由于杀虫双和多效唑在黑土中的 K_{oc} 变异显著(杀虫双在黑土中具有最小 K_{oc} 值,而多效唑具有最大 K_{oc} 值),故前者在黑土中一般属不易移动的类型,而后者则为极不移动类型。

3.2 AF 指标评价

表 6 列出了三种农药品种在四种类型土壤中的旱地和水稻田条件下的 AF 值及其分级。

1) 安琼, 几种有机物在不同土壤中的吸附及淋溶(内部报告), 1989。

表6 三种农药在四种类型土壤中的旱地和水稻田条件下的AF值及其分级
Table 6 AF and classification for three pesticides in four soils under different cultivations

土壤 类型	AF								
	旱地 (1q) Dryland			水稻田 (2q) Paddy field			水稻田 (3q) Paddy field		
	杀虫双 Dimehypo	多效唑 Pacltobutrazol	氟乐灵 Trifuralin	杀虫双 Dimehypo	多效唑 Pacltobutrazol	氟乐灵 Trifuralin	杀虫双 Dimehypo	多效唑 Pacltobutrazol	氟乐灵 Trifuralin
红 壤	1.37E-6 (I)	0.30 (V)	0 (I)	1.17E-3 (II)	0.55 (V)	0 (I)	1.11E-2 (III)	0.67 (V)	0 (I)
黄棕壤	2.61E-114 (I)	5.35E-7 (I)	0 (I)	1.62E-57 (I)	7.32E-4 (II)	0 (I)	1.37E-38 (I)	8.12E-3 (II)	0 (I)
潮 土	9.89E-194 (I)	6.54E-7 (I)	0 (I)	3.14E-97 (I)	8.09E-4 (I)	0 (I)	4.62E-65 (I)	8.68E-3 (II)	0 (I)
黑 土	4.60E-26 (I)	1.02E-37 (I)	0 (I)	2.14E-13 (I)	3.19E-19 (I)	0 (I)	3.58E-9 (I)	4.67E-13 (I)	0 (I)

从表 6 所示的 AF 值,可以进一步揭示农药对区域地下水污染的潜在影响。

①氟乐灵在四种土壤中 AF 值均为零,即使 q 值增强也是如此,是一个不可能污染地下水的农药品种。

②在旱地条件下 (1 q),多效唑对地下水的威胁排序是红壤地区>黄棕壤地区>潮土地区>黑土地区,而杀虫双则是红壤地区>黑土地区>黄棕壤地区>潮土地区。从 AF 的数值大小看,多效唑的威胁能力要大于杀虫双。杀虫双和多效唑在红壤中的 AF 值高出其它三种土壤中的很多数量级,表明在红壤地区地下水较易受到这两种农药的污染威胁,黑土地区则反之,地下水受污染的可能性较小,黄棕壤和潮土地区则有些差异,在旱地条件下它们的地下水较易受到多效唑的污染,而杀虫双则可能性较小。

③在水稻田条件下 (q 值的增倍),除氟乐灵外,其它农药对各类型土壤分布地区地下水污染的可能性均有增加,尤以红壤较显著。从农药品种而言,多效唑较易污染地下水,杀虫双次之,而氟乐灵则不易;从土壤类型而言,红壤地区地下水特别容易受到农药污染,尤其在种植水稻的情况下,农药对地下水污染的威胁将增大。

由于杀虫双的半衰期明显小于多效性半衰期,使得杀虫双的 AF 值小于多效唑的 AF 值,因此杀虫双对地下水污染威胁小于多效唑的影响,多效唑在红壤中对地下水污染属很易污染类型。尤其在种植水稻条件下,随着地下水净交换率的成倍增加,杀虫双和多效唑对地下水污染威胁都将增加。

3 小 结

在获得有限数据的条件下,应用一个简单的农药迁移指标,评价农药的地下水污染行为是比较有效的,文中建立的 PMI 指标,它反映了农药对区域地下水潜在污染威胁的一个排序,虽然它还需经过点、面试验的反复验证,但运用这种指标,特别在宏观的地下水污染评价方面是比较有效的,且所需研究费用较少。

参 考 文 献

1. 美国国家环境保护局. 美国地下水的农药污染. 世界环境, 1988, (4). (总 21).
2. Jury W A, Fooht D D, Farmer W J. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. J. Environ. Qual., 1987, 16(4):422—428
3. Rao P S C, Hornsby A G, Jessap R E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. Soil Crop Sci. Soc. Fl. Proc., 1985, 44:1—8
4. 熊 毅, 李庆逵主编. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1990.
5. 傅积平等主编. 黄淮海平原区域治理技术体系研究. 见: 黄淮海平原治理与开发研究文集. 北京: 科学出版社, 1986.
6. 中国科学院红壤生态实验站编. 红壤生态系统研究(第一集). 南昌: 江西科技出版社, 1992.
7. 江苏省土壤普查鉴定委员会编著. 江苏土壤志. 南京: 江苏人民出版社, 1965.
8. 徐瑞薇, 胡钦红, 靳 伟, 李德平. 杀虫双农药在土壤中行为的研究. 环境化学, 1991, 10(3): 47—53
9. 徐瑞薇, 胡钦红, 靳 伟等. 多效唑在土壤中降解、吸附和淋溶作用. 环境化学, 1994, 13(1): 53—59
10. Warren J L, William F R, David H R. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. McGraw-Hill Book Company, 1982

REGIONAL DIFFERENCE OF PESTICIDE TRANSPORT IN SOILS

Li Yong Xu Rui-wei An Qiong Jin Wei

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008)

Summary

Reports of groundwater contamination by several pesticides have increased in recent years. In this work, one model in terms of pesticides' potential to leach through the crop root zone and to intrude into groundwater was established to evaluate the potential of pesticide groundwater contamination with soil characteristics, regional climate and pesticide properties as its running parameters. The results showed that paclobutrazol was more likely to contaminate groundwater than dimehypo, but trifluralin was very unlikely. Groundwater in red soil region was very likely contaminated by pesticides. In case of rice planting, the potential threat of pesticide groundwater contamination increased.

Key words Pesticides, Groundwater contamination, Model, Assessment