

农药在土壤中降解反应的动力学模型

蒋以操

(北京农业大学)

摘 要

文章认为,农药在土壤中降解过程为化学降解反应与生物降解反应的平行总包反应,并推导其动力学方程:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x + k_2xm, \quad x = \frac{A_1x_0}{(A_1 + A_2x_0)\exp(A_1t) - A_2x_0}$$

应用该方程对3种农药在土壤中降解过程的实验数据作回归拟合,全相关系数R值都达到0.001水平显著相关。由方程得出的降解反应动力学参数,都具有确切的物理涵义。预计此动力学模型对于其它类型农药在土壤中降解过程,有一定应用前景。

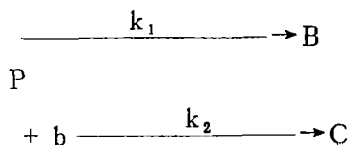
农药在土壤中的残留,关系到土壤、水体的污染,而植物对它的吸收则使之进入食物链,这是人们极为关注的问题。

农药在土壤中残留量的高低及残存时间的长短,主要取决于它的降解反应的动力学过程。因此,前人研究农药在土壤中降解反应的动力学过程时,以各自的实验条件,提出了不同形式的降解速率方程:

零级反应速率方程: $-\frac{dx}{dt} = k$; 半级反应速率方程: $-\frac{dx}{dt} = kx^{1/2}$; 一级反应速率方程: $-\frac{dx}{dt} = kx$; 米化动力学速率方程: $-\frac{dx}{dt} = \frac{k_1x}{k_2 + x}$; 刘多森和张水铭提出的动力学方程: $-\frac{dx}{dt} = kxm$ 。上述各式中 x 为反应时间 t 瞬时农药在土壤中的浓度, k 为降解反应的速率常数, k_1 和 k_2 为 Michaelis-Menten 动力学常数, m 为 t 时生物降解的微生物群落数量。

农药在土壤中的降解过程,应当包含两种动力学反应:由光、热等因素引起的化学降解反应和某些土壤微生物群落引起的生物降解反应。关于后者,Matsumura 等人(1982)曾提出土壤中某些微生物群落能够以农药作为其生命活动的能源,并讨论其生物降解过程的动力学。顾宗廉等人(1980)研究 BHC 在耕作土壤中的生物降解时,也提出以 BHC 为能源的某些微生物群落的数量与 BHC 消失量之间的线性关系,等等。然而,同时包括化学降解和生物降解两种反应的总包降解过程的动力学模型,尚未见文献报道。本文拟按照农药在土壤中降解过程,即实际存在的化学降解和生物降解共存的总包反应,讨论它的反应机理和降解速率方程。

根据上述设想,土壤中农药降解反应表示为:



反应式中 P 为土壤中的农药, B、C 为其降解产物, b 为对该农药起降解作用的微生物群落。这是一个平行总包反应, 其速率方程为:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x + k_2 xm \quad (1)$$

式中 k_1 为化学降解反应的速率常数, k_2 为生物降解反应的速率常数; x 为反应时间 t 时土壤中农药的残存浓度, m 为 t 时 b 微生物群落的数量。对于一个封闭的反应体系, 农药浓度有如下关系:

$$x_0 = x_B + x_C \quad (2)$$

式中 x_0 为 $t = 0$ 时土壤中农药的浓度, 即原始残留浓度; x_B 、 x_C 为 t 时降解产物 B 和 C 的浓度。在 t 时, 微生物群落(b)数量的增量与其降解农药的量(即其产物的量)成正比关系。

即:
$$m = m_0 + \lambda(x - x_0) \quad (3)$$

式中 m_0 为降解微生物的原始数量, λ 为比例系数。

对 B、C 两产物的生成速率为:

$$\frac{dx_B}{dt} = k_1 x \quad (4)$$

$$\frac{dx_C}{dt} = k_2 xm \quad (5)$$

$$\frac{dx_C}{dx_B} = \frac{k_2}{k_1}(m_0 + \lambda x_0); \quad -\frac{dx_C}{(m_0 + \lambda x_0)} = \frac{k_2}{k_1} dx_B \quad (6)$$

对(6)式取定积分, 积分边界在 $t = 0 \sim t$ 时, x_C 和 x_B 分别为 $0 \sim x_C$ 和 $0 \sim x_B$, 结果为:

$$\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{m_0 + \lambda x_C}{m_0} \right) = \frac{k_2}{k_1} x_B = \frac{k_2}{k_1} (x_0 - x - x_C) \quad (7)$$

令上式 $k_2/k_1 = a$, 按级数展开, 整理, 得:

$$x_C = \frac{m_0 a (x_0 - x)}{1 + m_0 a} \quad (8)$$

由(8)式和(3)式得:

$$m = m_0 + \frac{\lambda m_0 a (x_0 - x)}{1 + m_0 a} \quad (9)$$

在 $t = 0$ 时, 土壤中降解农药的微生物群落的原始数量 m_0 与 m 相比, 差异极小, 可略而不计, 则(9)式可简化为:

$$m = \lambda m_0 a (x_0 - x) \quad (10)$$

将(10)式代入速率方程(1), 并展开, 整理后, 得:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 \lambda m_0 a x_0)x - k_2 \lambda m_0 a x^2 \quad (11)$$

对于一个给定的反应体系, 在温度一定时, k_1 、 k_2 、 λ 、 m_0 和 x_0 均有确定值, 于是(11)式可表达成下式:

$$-\frac{dx}{dt} = A_1 x + A_2 x^2 \quad (12)$$

式中常数:

$$A_2 = -k_2 a \lambda m_0 = -\frac{k'_2}{k_1} \quad (13)$$

$$k'_2 = k_2 a \lambda m_0$$

$$A_1 = k_1 + k_2 a \lambda m_0 x_0 = k_1 - A_2 k_1 \quad (14)$$

k'_2 为生物降解反应的表现速率常数。由方程(12)可知, 土壤中农药降解过程的速率, 对其残留浓度是一级反应与二级反应并存的总包反应。对(12)式重排积分, 解出 x 对 t 的动力学方程:

$$\int \left(\frac{-1}{x} + \frac{A_2}{A_1 + A_2 x} \right) dx = \int A_1 dt; \quad \ln \left(\frac{A_1 + A_2 x}{x} \right) = A_1 t + r \quad (15)$$

式中 r 为积分常数, 当 $t = 0$, $x = x_0$, r 为:

$$r = \ln \left(\frac{A_1 + A_2 x_0}{x_0} \right)$$

(15)式还原成

$$\frac{A_1 + A_2 x}{x} = \left(\frac{A_1 + A_2 x_0}{x_0} \right) \exp(A_1 t); \quad x = \frac{A_1 x_0}{(A_1 + A_2 x_0) \exp(A_1 t) - A_2 x_0} \quad (16)$$

$$\text{或} \quad \frac{x}{x_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{A_2 x_0}{A_1} \right) \exp(A_1 t) - \frac{A_2 x_0}{A_1}} \quad (17)$$

式中 x/x_0 为 t 时农药在土壤中的残留比。方程式(16)和(17)为 x 对 t 关系的动力学方程, 反映农药在土壤中的残留量随反应时间 t 的降解变化规律。下面我们将对方程(16)和(17)做详细讨论。

1. 对于一定的土壤——农药降解反应体系, 由(16)或(17)式解出 A_1 与 A_2 常数, 从而求出化学降解反应的速率常数 k_1 和生物降解反应的速率常数 k'_2 。

$$k_1 = A_1 + A_2 x_0 \quad (18)$$

$$k'_2 = -A_2 k_1 \quad (19)$$

k_1 和 k'_2 值决定于土壤、农药的性质和土壤温度、水分等条件, 表征土壤农药化学降解反应的速度与生物降解反应的速度。

2. 当 $t = 0$ 时, $\exp(A_1 t) = 1$, 由(16)式得 $x = x_0$; 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\exp(A_1 t) \rightarrow \infty$, 由(16)式得 $x \rightarrow 0$; 当 $0 < t < \infty$ 时, $0 < \frac{x}{x_0} < 1$, 由(17)式得:

$$\left[\left(1 + \frac{A_2 x_0}{A_1} \right) \exp(A_1 t) - \frac{A_2 x_0}{A_1} \right] > 1; \quad t = A_1^{-1} \ln \left[\frac{x_0 (A_1 + A_2 x)}{x (A_1 + A_2 x_0)} \right] \quad (20)$$

通过(20)式可以预测土壤中农药由初始残留浓度(x_0)降解到任意残留浓度(x)时所需的时间。

3. 当 $x = (1/2)x_0$ 时, 即农药降解了一半, 相应的 $t = t_{1/2}$ 。由(20)式得:

$$t_{1/2} = A_1^{-1} \ln \left(\frac{A_1}{A_1 + A_2 x_0} + 1 \right) \quad (21)$$

式中 $t_{1/2}$ 为土壤中农药降解的半衰期。可见, 对一个给定的降解反应体系 $t_{1/2}$ 为恒量, 但其值随该农药的原始残留浓度的增加而递减。

4. 当 $A_2 = 0$, 由(14)和(18)式可知:

$k'_2 = 0$; $k_1 = A_1$, 则(16)式转化为:

$$x = x_0 \exp(-k_1 t) \quad (22)$$

方程(22)为一级反应的动力学方程; 在 $k'_2 = 0$ 、 $k_1 \neq 0$ 的条件下, 表示土壤中农药只进行化学降解过程, 并为一级动力学反应。

5. 为检验方程(16)对土壤中农药实际降解过程的实际数据拟合的程度, 全相关系数 R 值的计算为:

$$R = \left(1 - \frac{\sum (x - \hat{x})^2}{\sum (x - \bar{x})^2} \right)^{1/2} \quad (23)$$

式中 x 为农药残留浓度的观察值, 均值 $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$, $\hat{x}$ 是根据方程(16)中的 x 计算值, n 为

供试样品数, 自由度 = $n - 2$ 。

上述动力学模型(16)或(17)式对 3 种农药在土壤中降解实验数据的拟合结果与降解反应的动力学参数值列于表 1。

表1 几种农药在土壤中降解的动力学特征 (35℃)

农 药	x_0 (mg/kg)	方程(17)系数		动 力 学 参 数			相 关 系 数		
		A_1	A_2	k_1	$k'_2 \times 10^3$	$t/2$ (天)	n	R	$R(0.001)$
P·P' 滴滴涕	2.00	0.707	-0.334	0.0390	13.0	4.17	15	0.998	0.760
	14.29	0.438	-0.0292	0.0207	0.404	7.07	12	0.998	0.823
	100.00	0.165	-0.00141	0.0240	0.0338	12.51	26	0.909	0.607
r-六六六	0.148	0.511	-3.28	0.0329	108	5.96	16	0.998	0.742
	1.429	0.186	-0.0871	0.0615	5.36	7.48	12	0.999	0.823
	11.8	0.412	-0.0264	0.0213	0.562	7.31	20	0.999	0.679
O·P' 滴滴涕	14.29	0.357	0.0234	0.0226	0.529	7.90	12	0.999	0.823

* 表中除 k_1 和 k'_2 外, 其余数据均引自刘多森、张水铭材料。

结果表明, 动力学方程(17)对 3 种农药在土壤中降解过程实验数据的拟合结果, 全相关系数 R 值都达到 0.001 水平显著相关, 说明以上提出的土壤中农药降解过程, 包含着化学降解与生物降解共存的平行总包反应机理是合理的、符合实际的。由方程得出的降解反应的动力学参数, 都有确切物理涵义。表中 k_1 值大于 k'_2 值, 说明以上 3 种农药在土壤中的降解, 以化学降解反应为主。预计该动力学模型对于其它类型农药在土壤中的降解过程, 也有一定的应用前景, 从理论上阐述了降解反应的规律。

本文的方程(12)、(16—17)和(20—21), 与刘多森及张水铭所得到的相应方程在函数形式上完全相同, 但参数 A_1 和 A_2 的物理意义与他们得到的参数意义不尽相同。(参考文献略)