

应用数学模型模拟氟乐灵在土壤中的持留*

李 勇 安 琼 徐瑞薇 靳 伟

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

通过室内和田间试验,研究了土壤温度和土壤水分含量对除草剂氟乐灵在土壤中降解速率的影响。氟乐灵在黄棕壤中的消失半衰期在 66.6 天(土壤温度 35℃,土壤含水量 6%)和 192.5 天(土壤温度 10℃,土壤含水量 6%)之间。无论是土壤温度还是土壤水分含量都对氟乐灵的降解具有重大影响。在田间试验中,原始的 Walker 模式不能很好地模拟氟乐灵的消失动态,在考虑其在土壤中的挥发和光降等途径后,模型模拟结果能与实测值有较好的吻合。

关键词 数学模型; 氟乐灵; 持留

氟乐灵(Trifluralin)是一种芽前土壤处理除草剂,适用于棉花、大豆、蔬菜等作物,防除一年生多种杂草,其在土壤中的环境行为的一个重要方面是持留时间,这对生长期短且高效益作物如蔬菜是十分重要的,如果持留期太长,对后茬作物有抑制影响,太短,则达不到除草目的。在不同的地区和不同环境条件下施用,持留期相差甚远。氟乐灵具有很强的田间持留性,春天施用 5 个月后有 40% 的残留(Walker 1974, 1978)。

氟乐灵主要通过挥发、光解以及生物、化学降解等途径从土壤中消失。不同的气候条件和环境条件,诸如土壤温度、湿度和土壤其他性质,在很大程度上影响氟乐灵田间持留,Hurle 和 Walker(1980)认为氟乐灵的降解率主要受温度和湿度的影响,故氟乐灵的持留将随施用时间和施用地点的不同而变化。只要把握土壤温度和土壤湿度就可以应用计算机模拟技术来评价氟乐灵的田间持留(Walker, 1978; Walker 和 Barnes, 1981)。

Walker(1974)提出了一个数学模型预测除草剂在田间土壤中的持留。这个模型的基础是以每天的最高和最低温度、降雨量作为输入变量,以此来估算土壤温度和土壤湿度的变化,通过经验方程将它们与室内除草剂的降解率结合起来,估计田间条件下除草剂降解率,进而预测除草剂在田间土壤中的持留。Walker 模式已经成功地模拟过西维因(Walker, 1976)、利谷隆、拿草特(Walker, 1976)和扑草净(Barnes, 1976)在各种土壤中的持留。

本工作试以这种数学模拟方法为基础,综合考虑氟乐灵易挥发和易光解这两个影响因素,对 Walker 的数学模型作了部分修改,进行氟乐灵田间持留预测,使预测结果与实际情况更为吻合。

1 材料和方法

1.1 土壤和除草剂

* 系国家自然科学基金资助项目部分内容。

土壤:黄棕壤(南京蔬菜研究所试验地), pH 为 6.50, 有机质含量为 25.3g/kg, 粘粒为 220g/kg, 粉粒为 542g/kg.

除草剂:大田使用的氟乐灵为 40% 的乳油, 室内试验使用的氟乐灵标样系西德进口, 含量 > 95%.

1.2 室内研究

1.2.1 室内培养

取烘干供试土壤(过 20 目筛)若干份, 每份 20.0g 置于 150ml 具塞锥瓶中, 加入氟乐灵的石油醚溶液 1ml, 待有机溶剂挥发后混匀, 使土壤中氟乐灵的起始浓度(C_0)为 $2\mu\text{g/g}$. 加入适量蒸馏水调节土壤水分含量至 6% 和 18%, 用棉花塞塞紧瓶口, 分别置于 10℃、25℃ 和 35℃ 下避光培养, 试验期内每周称重并补充水分二次, 以保持土壤水分条件的恒定. 定期取出锥瓶(一式三份)测定土壤中氟乐灵的含量.

1.2.2 测定方法

在锥瓶中加入 25ml 乙腈溶液, 用玻璃塞塞紧, 在振荡机上振荡提取 20min. 离心后取上清液 10ml 置于分液漏斗中, 加蒸馏水 50ml、饱和 Na_2SO_4 溶液 20ml 和经全玻璃重蒸纯化的石油醚 10ml, 重振荡提取 20min, 去除水相, 有机相经无水硫酸钠干燥柱脱水后待气相色谱测定(详见土壤, 1992, 24(1):48-50).

1.3 田间试验

田间试验在南京蔬菜研究所试验地进行, 分 3 个小区, 每个小区为 66.7m^2 , 供试作物为茄子, 移苗后分别均匀喷洒氟乐灵乳油的水溶液于表土, 稍翻动覆以 1-2cm 土层, 使得各小区的浓度依次为 $1.74\mu\text{g/g}$ 、 $3.48\mu\text{g/g}$ 和 $7.12\mu\text{g/g}$. 以施药后 0、8、49、69、106、131 天为取土样时间, 取样深度为 0-10cm, 土样供测试氟乐灵田间持留量, 测定方法同上.

2 结果与讨论

2.1 室内试验与 Walker 模型

表 1 室内控制条件下氟乐灵的降解动力学特征

土壤温度 (℃)	土壤湿度 (%)	半衰期 (天)	降解速率 ($\mu\text{g}/\text{天}$)	相关系数
10	6	192.5	-0.0036	-0.901
10	18	192.5	-0.0036	-0.928
25	6	115.5	-0.0060	-0.926
25	18	74.5	-0.0093	-0.957
35	6	66.6	-0.0104	-0.983

试验结果见表 1, 假设反应过程符合一级反应动力学, 据此计算出各处理的半衰期, 其结果表明土壤中的氟乐灵残留量和对数的对数有显著的线性相关($r > 0.90$, $p < 0.05$), 故一级反应动力学的假设是正确的. 从表 1 中可看出, 温度和湿度对半衰期的影响是很显著的. Arrhenius 方程能够描述同一湿度下温度对半衰期的影响, 即:

$$\log \frac{H_1}{H_2} = \frac{\Delta E}{4.575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中 H 为半衰期, ΔE 为活化能, T 为绝对温度; 而同一温度下湿度的影响经验方程是:

$$H = AM^{-B}$$

式中 A、B 为常数, M 为土壤湿度。本试验的 ΔE 为 40867j/mol, A = 236.0, B = 0.40。应用这两个方程为基础, 综合考虑一些气候因素如田间每天的降雨量、最高气温、最低气温等对土壤温度和土壤湿度的影响, Walker(1974, 1976)建立了氟乐灵田间滞留预测模型。

2.2 田间试验及滞留模拟

田间试验从 1988 年 4 月 13 日开始至 1988 年 8 月 22 日结束共计 138 天。表 2 和图 1 描述了三种浓度下氟乐灵在土壤中的滞留状况。从中可看出, 氟乐灵的降解也可较好地以一级反应动力学方程来描述, 与室内试验结果比较我们发现氟乐灵在土壤中消失得比室内模拟试验要快得多, 但后期土壤中总有极少部分的残留, 而且降解很慢, 后者可归因于氟乐灵在土壤中的结合残留(安琼, 1993)。我们在应用原始的滞留预测模型(Walker, 1974)发现, 预测结果和实测值相差甚远, 其原因可能主要是原始模型只以土壤湿度和土壤温度为影响因素, 而在实际田间试验条件下氟乐灵在土壤中消失途径还有光解、挥发、淋溶等途径, 由于试验区的地理位置、环境条件及除草剂的性质, 氟乐灵的光解和挥发是两个相当重要途径。

表 2 田间条件下氟乐灵的降解动力学特征

起始浓度 (mg/kg)	半衰期 (天)	降解速率 (μg/天)	相关系数
1.74	26.45	-0.0262	-0.960
3.48	32.69	-0.0212	-0.955
7.12	29.24	-0.0237	-0.934

氟乐灵对紫外光很敏感, 直接光解土壤深度为 0.2mm-0.4mm, 最大可达 2mm, 间接光解可能更深一些(Hebert 和 Miller, 1990), 按氟乐灵在土表的光解半衰期为 0.94 小时(Zepp, 1978)计, 则氟乐灵的光解损失为:

$$C_0(1 - 0.5^{\frac{x}{0.94}})$$

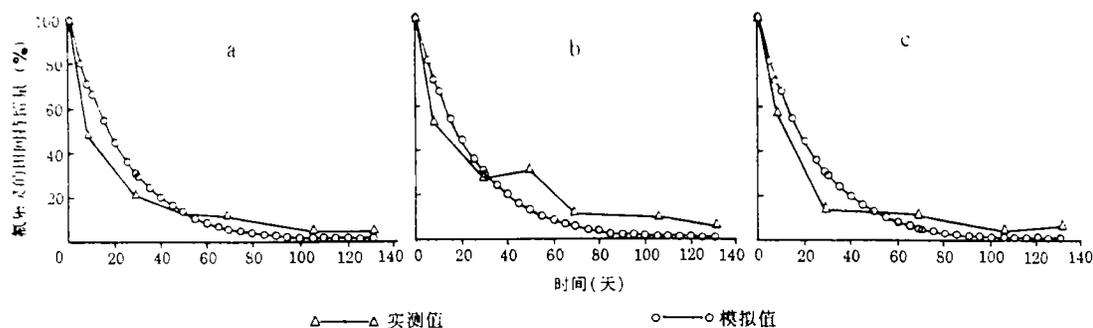
式中 C₀ 为初始浓度, x 为光照时间。

氟乐灵的挥发可以按公式:

$$2C_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

计算, 其中 C₀ 为初始浓度, D 为氟乐灵在土壤中的扩散系数, t 为时间(秒), π 为圆周率, 对模型进行如此修改后模拟值与田间条件下实测值的线性相关达到极显著水平(r > 0.97, p < 0.01)。模拟值与实测值的比较情况见图 1。田间条件下氟乐灵的实测值有一定的波动, 但从整体上来看, 修正模型还是合适的, 前期(50 天之内)实测值一直低于模拟值, 后期由于

氟乐灵在土壤中存在结合残留, 而模型仍按正常衰减, 故模拟值明显低于实测值。



(a)起始浓度为 1.74mg/kg ; (b)起始浓度为 3.48mg/kg ; (c)起始浓度为 7.12mg/kg

图1 氟乐灵的田间持留实测值与 Walker 模型模拟值的比较 (1988年4月13日至8月22日)

3 结 论

1. 土壤温度和土壤湿度都对氟乐灵在黄棕壤中的降解有很大影响。
2. 氟乐灵在田间试验中的降解速率要比室内模拟的快。
3. 在考虑氟乐灵的挥发和光解途径后, 预测模型的结果与实测值有较好的吻合。

参 考 文 献

- [1] Walker A., J. Environ. Qual., 1974, 3:396-401.
- [2] Walker A., Pestic. Sci., 1976, 7:41-49.
- [3] Walker A., Pesti. Sci., 1976, 7:50-58.
- [4] Walker A., Weed. Res., 1978, 18:305-313.
- [5] Walker A. and Zimdahl, R.L., Weed. Res., 1981, 21:255-265.
- [6] Walker A. and Barnes, A., Pesti. Sci. 1981, 12:123-132.
- [7] Waler A. and Brown, P. A., Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1983, 30:365-372.
- [8] Hamaker, "Volatilization from Soil" in Handbook of Chemical Property Estimation Methods Environmental Behavior of Organic Compounds, ed. by Varren J. Lyman, William F. Reehl and David H. Rosenblatt, 1982.
- [9] Zepp R.G. et al., Environ. Sci. Technol., 1977, 11:359-66.
- [10] Hebert V.R and Miller G.C., J. Agricul. Food. Chem., 1990, 38:913-918.
- [11] 安琼, 氟乐灵在土壤中的持留及其结合残留研究, 土壤学报, 1993, 30(3):304-311.