

土壤中农药的降解动力学模型研究进展^{*}

汪枳生 刘多森 张水铭

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

分别从化学动力学、微生物作用以及各种环境因素影响的角度综述了土壤中农药降解的数学模型,反映了这一领域的进展概况。

关键词 农药; 降解; 动力学模型

农药降解的动力学模型中,有些是纯经验性的拟合方程,有些是从原理着手的机理模型。我们所遇到的大多是降解过程的机理假定与有关参数的经验拟合相互补充的模型。

1 以化学反应动力学为基础的模型

在研究农药降解时,常利用化学反应中成熟的速度方程。其典型例子是幂速度模型:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1)$$

式中, c 是农药浓度, t 是时间, k 是速度常数, n 是表观反应级数,可为正整数、非整数、零、甚至负数^[1]。当 $n=1$ 时,式(1)成为一级反应速度模型。不难看出,按照式(1),除 $n \leq 0$ 的情况外,农药降解速度开始时最快,以后随着农药浓度降低而逐渐变慢。式(1)很像基于碰撞理论的分子反应动力学方程。其实,在绝大多数情况下,它是对观测值的经验理解。简单的形式和两个参数的弹性,给这种理解带来了便利。人们还注意到: k 值的大小与农药的初始浓度有关^[1]。因此在严格意义上, k 并不是一个常数。可见,幂速度模型的预测作用需要推敲,尽管它在描述降解曲线时,可以得到比较满意的结果。

为了解释一级动力学方程因农药的不同初始浓度而出现的 k 值不一致,人们引入了双曲速度模型^[1]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1c}{k_2 + c} \quad (2)$$

式中, k_1 和 k_2 为常数。式(2)表示的降解速度始终随浓度的降低而减缓,直至和浓度同时趋于零。当 $c \gg k_2$, 式(2)近似零级动力学; 当 $c \ll k_2$, 式(2)近似一级动力学。根据不同的初始浓度和相应的初始降解速度,利用式(2)进行回归,可以得到较好的相关。式(2)表示农药降解中存在催化反应,起催化作用的可以是土壤孔隙表面上的活性点位,也可以是介质中的生物酶或其它物质。式(2)是对最简单的酶催化反应作了简化的结果。经过 Hamaker 归纳过的式(1)和式(2),在农药降解建模领域一直有着较大的影响^[2-7]。

对光敏感的农药, 其光化学降解速度为^[8]:

$$-\frac{dc}{dt} = k\Phi c \quad (3)$$

式中, k 是常数, Φ 为光量子产额。

以上3个方程仅是化学动力学用于农药降解的一些例子。源于不同的机理, 化学反应动力学方程是较多的, 作为化学反应的农药降解无疑可以借鉴利用。但是, 在土壤环境中, 除纯粹的化学过程外, 生物以及其它环境因素的影响也是不可忽视的。

2 微生物参与降解的模型

前述模型所反映的降解速度都随浓度的减小而递减, 直至速度为零, 从而不能描述降解速度可以存在着“慢→快→慢”的非单调变化。降解速度的非单调变化同微生物参与降解有关。微生物的降解作用主要是通过酶促反应引起的农药代谢, 或者是由于微生物的作用改变了环境的理化性质, 引起次生的化学降解。

描述微生物作用下的农药降解模型有^[1]:

$$-\frac{dc}{dt} = km_a c^n \quad (4)$$

式中, m_a 表示活化微生物的初始浓度。

与此类似, Liu 和 Zhang 建立了如下模型^[9]:

$$-\frac{dc}{dt} = kmc \quad (5)$$

式中, m 表示可降解农药的微生物在时间 t 的数量。这里, 不仅是将式 (4) 的 n 简化为 1, 重要的是提出了微生物数量的动态变化对农药降解速度的影响。以式 (5) 为基础, 进而利用 m 对 c 的不同函数关系使降解曲线可以得到相当好的拟合, 而不论降解曲线有无拐点^[9,10]。所谓拐点, 就是在 c 对于 t 的曲线上二阶导数等于零的点, 亦即降解速度达到极大值的点, 曲线在此点由下凹形转为上凹形。

Liu 和 Zhang 在 1987 年建立了农药降解过程的二参数动力学模型^[9]:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c + k_2 c^2 \quad (6)$$

$$k_1 = k(m_0 + \lambda c_0) > 0 \quad (7)$$

$$k_2 = -k\lambda < 0 \quad (8)$$

式中, k_1 和 k_2 分别是一级和二级速度常数, m_0 和 λ 分别是可降解农药的微生物的初始数量和增量常数, c_0 是农药的初始浓度。1988 年 Liu 等进一步建立了适用性更广的三参数动力学模型^[10]。该模型的拟合效果虽比二参数模型^[9]更好些, 但因其浓度为隐函数而不易计算。1993 年, 刘多森等指出: k_1 和 k_2 的物理意义分别用式 (7) 和 (8) 定义是不完全的, 实验中拟合得到的 k_1 和 k_2 的值应包括非生物学消失过程对该值的贡献^[11]。因此, 式 (7) 和 (8) 可相应改写为:

$$k_1 = k(m_0 + \lambda c_0) + k_{1n} > 0 \quad (9)$$

$$k_2 = -k\lambda + k_{2n} < 0 \quad (10)$$

式中的 k_{1n} 和 k_{2n} 分别是非生物学消失过程 (例如化学降解) 的一级和二级速度常数。刘多森等建立的模型^[9,10]得到了国内外学者的关注和引用^[12-14]。

考虑到农药对于微生物的碳源价值和能源价值, Pirt 提出过如下模型^[15]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\lambda} \frac{dm}{dt} + am \quad (11)$$

式中 λ 为农药转化为微生物生物量的当量系数, a 表示微生物不增长时消耗农药的维持系数。式 (11) 建立了微生物种群生长动力学和农药降解动力学既独立又相关的关系, 使可以描述的降解曲线更加丰富。

关于微生物生长动力学, Monod^[16] 认为微生物的比生长率

$$\mu = \frac{\mu_m c}{k_s + c} \quad (12)$$

式中, μ_m 为最大的比生长率, k_s 为饱和常数, 即当 $\mu = \mu_m/2$ 时的基质浓度。由于比生长率定义为微生物单位生物量在单位时间内的生长量, 不难得到:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\mu_m mc}{k_s + c} \quad (13)$$

将式 (13) 与农药的消耗量相联系, 可以得到^[17,18]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\mu_m mc}{\lambda (k_s + c)} \quad (14)$$

Soulas^[15] 建立的微生物生长模型为:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\mu_m mc}{k_s + c} - k_d m \quad (15)$$

式中, k_d 为微生物死亡率常数。

考虑到农药的抑制作用, 有 Haldane 公式及其改进形式的应用^[19,20]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\mu_m mc}{k_s + c + c^2/k_I} - k_d m \quad (16)$$

式中的 k_I 是抑制常数。Klecka 和 Maier 用式 (16) 描述了农药临近消耗完毕前, 降解速度一直不断增加 (曲线下凹) 的降解曲线。

1995 年 Liu 等结合农药降解的研究, 进一步建立了封闭系统中微生物种群生长不同相的统一模型^[21]。该模型可以连续描述微生物或藻类的生长曲线, 而不必将生长曲线人为地划分为 4 个、5 个甚至 6 个阶段。

也有人认为, 微生物种群的增长与农药的消耗量无直接关系。Schmidt 等以微生物种群按 Logistic 生长为基础, 建立了如下模型^[22]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\mu_m c}{k_s + c} \cdot \frac{M}{1 + (M - m_0) \exp(-\mu t) / m_0} \quad (17)$$

式中, m_0 和 M 分别为微生物的初始数量和满负载容量。在一定的条件下, 从式 (17) 可以推导出 11 个近似公式。

利用微生物种群生长动力学的不同表达式, 可以导出相应的农药降解的许多模型^[23], 以描述不同的降解曲线。微生物生长动力学的引入, 可以很好地解释农药在土壤中开始降解时的缓慢期。但是, 由于微生物对农药适应性的变化以及各种微生物对同一农药的降解能力不同, 界定微生物种群对农药降解的贡献是困难的。另一方面, 同步测定农药浓度和可降解该农药的微生物数量的技术目前还不够成熟。因此, 可降解农药的微生物的数量描述或多或少存在着逻辑推断的成分。

3 周期和连续施加的农药降解模型

在实践中, 农药的施用或污染往往是反复进行的。在加药间隔时间 τ 一定, 每次施用量 c_0 一定的周期施用中, 若每个周期的农药降解都遵循一级动力学方程, 经过时间 τ , 农药的残留率 $f = \exp(-k\tau)$, 那么经过 n 次添加, 下一次加药前的累积量:

$$c_n = c_0 \sum_{i=1}^{n-1} f^i \quad (18)$$

经过无限次添加, 农药的累积极限为^[24]:

$$c_e = c_0 \frac{f}{1-f} \quad (19)$$

农药连续添加的模型见于 Klecka 和 Maier 的报道^[20]:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{Q_i c_i}{v} - \frac{\mu_m m}{\lambda} \cdot \frac{c}{k_s + c + c^2/k_I} - \frac{Q_e c}{v} - \frac{c}{v} \left(\frac{dv}{dt} \right) \quad (20)$$

式中, Q_i 为进入反应器的流量, Q_e 为流出的流量, v 为反应体积, c_i 为流入反应器的介质中的农药浓度, c 为反应器内农药的浓度, dv/dt 为体积的变化率, 其余符号意义如前。在废水的流动处理中, 式 (20) 显然是有用的。

4 一些环境因素对降解速度的影响

4.1 温度

温度对化学反应的速度常数 k 的影响可由 Arrhenius 定理表达:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (21)$$

式中, A 为频率因子, E 为活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度。式 (21) 也广泛用于描述农药降解的速度常数与温度的关系^[25,26]。但该式没有考虑生物降解的特殊性, 拟合结果并不总能令人满意。

微生物的生存有一个温度范围, 微生物降解的速度常数不可能依式 (21) 始终随温度升高而不断增大。因此, Zhang 等建立了考虑生物因素和非生物因素综合影响的 k 表达式^[27]:

$$k = \frac{4(T-c)(h-T)}{(h-c)^2} A^* \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) + A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ 当 } c \leq T \leq h \quad (22)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ 当 } T < c \text{ 或 } T > h \quad (23)$$

式中, h 和 c 分别是可降解农药的微生物的最高生长温度和最低生长温度, A^* 是与该微生物生长的频率因子有关的常数, E^* 是该微生物生长的活化能。式 (22) 和 (23) 突破了国外学者^[25]关于生物降解与非生物降解在建模上无法区分的观点, 而且拟合结果是满意的。

4.2 pH 的影响

土壤 pH 值影响土壤对农药的吸附, 也会影响土壤微生物的活性。pH 对降解速度的影响实质上是 pH 对农药降解速度常数的影响。Troester 等建议^[25]:

$$k' = k B^{(pH' - pH)} \quad (24)$$

式中, k' 是 pH' 时的速度常数, k 是 pH 时的速度常数, B 是常数, 一般取为 2.5。

4.3 土壤含水量的影响

Hamaker 认为, 农药的降解速度随土壤含水量而增加^[1]:

$$r = r_0 + kw^n \quad (25)$$

式中, r 为降解速度, r_0 为干燥土壤的降解速度, w 为土壤含水量, k 和 n 为常数。

在利用气象资料方面, Hamaker 使用了如下的经验速度模型^[1]:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{1/2}c^{1/2} \quad (26)$$

$$k_{1/2} = 0.0490 + 0.0111P + 0.00560D$$

式中的 P 是降水量 (英吋), D 是超过 90°F 的天数。

参 考 文 献

- [1] J.W. Hamaker, Decomposition: quantitative aspects, In: C.A.I. Goring and J.W. Hamaker (ed.), *Organic Chemicals in the Soil Environment*, Dekker, New York, 1972, pp. 253-340.
- [2] H.R. Buser and M.D. Muller, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 664-672.
- [3] S.B. Lartiges and P.P. Garrigues, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 1246-1254.
- [4] L.C.M. Commandeur, H.E.V. Eyseren, M.R. Opmeer, H.A.J. Govers and J.R. Parsons, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 3038-3043.
- [5] M.J. Wang and K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 1843-1852.
- [6] D.L. Sparks, *Kinetics of soil chemical processes*, Academic Press, San Diego, California, 1989, 210 pp.
- [7] L.G. Morrill, B.C. Mahilum and S.H. Mohiuddin, *Organic Compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1982, 326 pp.
- [8] R.G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.*, 1978, 12 (3): 327-329.
- [9] Liu D.S. and Zhang S.M., *Ecol. Modelling*, 1987, 37: 131-138.
- [10] Liu D.S., Zhang S.M. and Li Z.G., *Ecol. Modelling*, 1988, 41: 75-84.
- [11] 刘多森、张水铭、李振高、潘映华、汪枫生, 关于土壤中农药降解动力学建模的研究, *土壤学报*, 1993, 30 (2): 199-207.
- [12] D.C. Dobbins, C.M. Aelion and F. Pfaender, *Critical Reviews in Environmental Control*, 1992, 22: 67-136.
- [13] 蒋以超、张一平, *土壤化学过程的物理化学*, 中国科学技术出版社, 北京, 1993.
- [14] 朱兆良、文启孝主编, *中国土壤氮素*, 江苏科学技术出版社, 南京, 1992.
- [15] G. Soulas, *Soil Biol. Biochem.*, 1982, 14: 107-115.
- [16] J. Monod, *Annu. Rev. Microbiol.*, 1949, 3: 371-374.
- [17] S. Banerjee, P.H. Howard, A.M. Rosenberg, A.E. Dombrowski, H. Sikka and D.L. Tullis, *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18: 416-422.
- [18] D.F. Paris, W.C. Steen, G.L. Baughman and J.T. Barnett, Jr, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1981, 41: 603-609.
- [19] M.S. Okeygun, L.A. Green and A. Akgerman, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1746-1752.
- [20] G.M. Klecka and W.J. Maier, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985, 49: 46-53.
- [21] Liu D.S., Li Z.G., Wang Z.S. and Pan Y.H., *Ecol. Modelling*, 1995, 82: 193-198.
- [22] S.K. Schmidt, S. Simkins and M. Alexander, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985, 50: 323-331.
- [23] M. Alexander and K.M. Scow, *Kinetics of biodegradation in soil*, In: B.L. Sawhney and K. Brown (ed.), *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, SSSA Apec. Publ. 22, SSSA and ASA, Madison, WI, 1989, pp. 243-269.
- [24] 梅世俊、施昌亚, 试用数学方法预报土壤中农药积累残留量, *环境科学*, 1980, (1): 44-48.
- [25] S.J. Troester, F.A. Riss, A.S. Felsot and W.G. Ruesink, *Modelling of the Persistence of Pesticides Applied to the Soil*, Pudoc, Wageningen, 1984, 149 pp.
- [26] A. Walker, *J. Environ. Qual.*, 1974, 3: 396-401.
- [27] Zhang S.M., Liu D.S., Wang Z.S. and Ma X.F., *Ecol. Modelling*, 1993, 70: 115-125.