

文章编号: 1003-8701(2002)05-0055-03

人参床土中五氯硝基苯残留特性的模拟

李桂珠¹, 许运新², 赵晓松³, 王玉军³, 孙安娜³, 王洪阶³

(1. 吉林省农业工程职业技术学院, 吉林 公主岭 136100; 2. 公主岭市集体资产局;

3. 吉林农业大学资源环境学院, 吉林 长春 130118)

摘 要:室内模拟试验测定了湿度、温度及微生物对五氯硝基苯降解速率的影响。经修正的 MICDGD 程序较好地模拟了五氯硝基苯在人参床土中的残留, 合理地预报了五氯硝基苯在吉林省东部人参产区的两种土壤中残留趋势。连续两年的监测结果比较证明, 该模型预报与观察分析结果拟合较好。

关键词:人参床土; 五氯硝基苯; 残留预报

中图分类号:S567.51

文献标识码:A

五氯硝基苯(PCNB)作为防治人参病害的药剂, 在国内外广泛使用。残留物对环境带来的潜在危害已引起人们的关注。开展室内环境效应的研究工作, 可解决田间研究经费多、时间长以及处理繁杂等问题。近年来迅速发展的数学预报模型有很多的优越性, 在对研究体系或过程有充分了解的前提下, 用计算法预报污染物在环境中的迁移已获得认可, 许多模型可用于监控和模拟非点源污染的研究。

本研究以吉林省特有的人参土壤为对象, 目的在于检验该计算模型在研究人参床土中 PCNB 残留的有效性。

1 材料和方法

1.1 试验材料

土壤样品采自吉林省东部山区暗棕壤人参床土(A₁), pH 5.8(水土比为 5:1), 土壤有机质含量 5.6%, 在 -5 kPa 下田间持水量为 10.6%, 粘粒含量为 24.8%。白浆土人参床土(A₂), pH 5.4(水土比为 5:1), 有机质 10.2%, 田间持水量 16.4%, 粘粒含量 31.2%。

所用 PCNB 为 40% 可湿性粉剂。栽参前作床土消毒。施药时先用 500 倍土将药对匀, 均匀撒在床土表面, 盖 2 cm 浮土, 栽参苗 70 株/m², 再盖土 8 cm。采样深度为 0~20 cm。取未施用 PCNB 的土壤作对照。

1.2 室内试验

取 2.0 kg 土壤过 2 mm 筛, 用 125.0 mg PCNB 水悬浮液(加丙酮助溶)处理土壤样品, 得到土壤 PCNB 浓度为 25 mg/kg。样品多次通过 2 mm 筛, 使样品充分混匀。处理过的土壤装入塑料袋中, 在 4℃ 下保存 24h。取 20.0g 样品测水分。另称取 10.0g 处理过的土壤样品

收稿日期: 2001-09-01

作者简介: 李桂珠(1969-), 女, 公主岭市人, 吉林省农业工程职业技术学院讲师, 在读研究生, 从事环境工程教育。

若干份,分别装入锥形瓶中,加入零点水,棉塞封口,分别在 $(20\pm1)^{\circ}\text{C}$ 和 $(30\pm1)^{\circ}\text{C}$ 避光培养,同时设灭菌土壤作对照。按期采样测定土壤中 PCNB 残留量,每次采样以一个瓶内全部土壤为一个样品单位。

另外,称取 10 g 土壤若干份装入带盖瓶中,加入适量水达到要求的湿度水平,在表 1 条件下培养。剩余土壤在 -20°C 下冷冻保存,用于测定每个处理的 PCNB 原始水平。

1.3 田间试验

于 1994 年和 1995 年连续 2 年从每个观测点采样,随机选定每块地 7~9 个采样点,采集 0~20 cm 土层的处理样品,同时收集 A₁ 和 A₂ 地区的气象资料。

1.4 分析方法

丙酮用石油醚提取,磺化法净化,气相色谱法测定 PCNB 含量。具体方法及 GC 条件见参考文献[4]。

2 结果和讨论

2.1 室内试验

两种土壤室内培养试验的动力学数据表明,PCNB 降解速率拟合一级反应动力学模型的假设是有效的。通过对 $c = c_0 e^{-kt}$ 式进行回归分析,计算出 PCNB 降解速率常数 K,半衰期 $T_{1/2}$ 和拟定曲线相关指数 R^2 (表 2)。

表 2 PCNB 降解速率(K)、半衰期($T_{1/2}$)和拟合曲线相关指数(R^2)

处 理	温度($^{\circ}\text{C}$)	K(月)	$T_{1/2}$	R^2	Ea(kJ/mol)
灭 菌(A ₂)	20	0.032 76	21.2	0.916 4	49.9
	30	0.064 14	10.8	0.967 4	
(A ₁)	20	0.044 07	15.7	0.930 8	17.6
未灭菌(A ₂)	20	0.084 92	8.16	0.937 7	
	30	0.107 80	6.43	0.924 3	
(A ₁)	20	0.156 10	4.44	0.910 2	

PCNB 在土壤中残留量取决于其代谢或转化的速度。尽管其化学转化是同步进行,但我们仍把两种途径分别作为独立反应来处理。生物降解动力学是以 Arrhenirs 方程($K = A_0 e^{-E_a/RT}$)和 PCNB 最初施用量为依据,研究降解反应类型及温度对 PCNB 降解速率的影响,由 Arrhenius 方程两个不同温度的速率常数计算出反应活化能。PCNB 在未灭菌土壤中降解反应活化能为 17.6 kJ/mol,在灭菌土壤中为 49.9 kJ/mol,两者差异显著,说明 PCNB 在两种处理土壤中的消失类型可能不同。土壤经灭菌后,PCNB 降解速率比未灭菌土壤慢得多。通过灭菌和未灭菌土壤对比试验,说明正是由于微生物的参与,强化了 PCNB 在未灭菌土壤中降解反应过程,使表现活化能降低,反映了生物降解的特点。

假设各样品中微生物量无明显差别,PCNB 降解按一级反应动力学进行,测得不同温度下降解半衰期(表 3)。温度对 PCNB 降解半衰期的影响可以通过半衰期的对数对温度的倒数线性回归分析评价,对 Arrhenius 的拟合情况 PCNB 在两种土壤中消失速率受到温度的影响(表 4),其活化能相近,说明两种土壤表现出的温度相关性差别不明显。

土壤温度对 PCNB 降解速率的影响用经验公式计算,即 $T_{1/2}=aM^b$, 式中 M 是土壤, a 和 b 是常数。通过回归分析判断对经验式的拟合情况,计算得到的 a 和 b 值列于表 4 中。A₁ 土壤 b 值较 A₂ 土壤高,表现出温度对暗棕壤中 PCNB 降解的影响较大。

2.2 田间试验

1995 年观测 PCNB 降解特征与 1994 年相似。结果表明,用该模拟计算预报栽参床土中 PCNB 降解速率与实际观测值拟合较好。对早期残留量估计偏高,是由于 PCNB 在田间条件下的其它环境行为所引起的。在模型中并未考虑到 PCNB 的挥发、淋溶及植株吸收等其它因素的影响。高温下,PCNB 从潮湿土壤表面挥发可能是造成偏差的主要原因。由于大气中 PCNB 浓度极低,要获得大

表 3 不同温湿度下 PCNB 降解半衰期(T_{1/2})和相关系数(R²)

处理	A ₁		A ₂	
	T _{1/2}	R ²	T _{1/2}	R ²
1	15.4	0.971 9	18.1	0.872 9
2	7.6	0.890 3	11.5	0.967 6
3	6.2	0.910 8	8.2	0.924 3
4	5.7	0.887 4	6.4	0.937 8
5	10.6	0.898 1	14.4	0.940 1
6	6.9	0.923 4	8.3	0.900 1
7	4.4	0.848 3	7.8	0.899 2
8	4.1	0.905 1	6.9	0.884 3

表 4 拟全 Arrhenius 方程和经验方程的相关系数[R²]、活化能[Ea]和常数 a、b 值

地块	温度影响			湿度影响		
	Ea(kJ/mol)	R ²	a	b	R ²	
A ₁	25.8	0.896 8	23.77	-0.724 9	0.974 8	
A ₂	26.3	0.938 1	31.41	-0.522 0	0.927 4	

表 5 土壤中 PCNB 残留观测值与模拟值的比较

年份	施药后天数 (d)	A ₂			A ₁		
		观测值	计算值	比值	观测值	计算值	比值
1994	30	62.2	78.4	1.26	54.2	72.7	1.34
	64	47.8	59.3	1.24	44.1	45.4	1.03
	98	40.4	44.8	1.11	32.6	30.9	0.94
	140	37.2	31.6	0.85	24.5	22.1	0.90
	173	28.0	24.1	0.86	17.7	14.8	0.84
	203	25.1	18.8	0.75	16.1	12.6	0.78
1995	39	52.9	68.3	1.29	55.1	72.7	1.32
	65	47.5	53.7	1.13	39.8	58.9	1.48
	97	41.4	39.5	0.96	26.8	45.5	1.70
	162	31.0	21.1	0.68	18.7	16.9	0.90
	200	22.8	14.6	0.64	13.9	11.6	0.83

气中 PCNB 浓度数据,需要高选择性和高效率的富集采样技术,这方面工作有待深入研究。本试验应用的预报模型是简单的经验模型。在研究温度和湿度对 PCNB 降解速率的影响中,用该模型预报 PCNB 残留特性比较实用。当全面考虑 PCNB 通过其它各途径损失时,该预报模型应加以修正。

参考文献:

[1] Clemente R S, et al·Pestfade a new pesticide fate and transport model·American Society of Agricultural Engineers, 1993, 36(2): 357—367.

[2] Carsel R F, et al·User's manual for the pesticide root zone model; EPA, 1984, 60073—84—109.

[3] Walker A·A simulation model for the prediction of herbicide persistence·J·Environ·Quality, 1974, 3: 396—401.

[4] 赵晓松,等·毛细管柱气相色谱法测定人参土壤中 PCNB 残留[J]·吉林农业大学学报, 1991, 13(3): 45—47.