

用计算机模拟农药在土壤中的移动和降解

陈秋方

(浙江农科院原子能利用研究所)

A. E. Evans, P. H. Nicholls, G. G. Briggs
(Rothamsted Experimental Station, U. K.)

摘 要

本文应用 CALF 模式,用计算机模拟杀螨剂 NC13292 在淤积粘壤土中的移动和降解并与田间的实际测定进行比较,结果表明:当仅用吸附系数进行模拟时,经过一段时间以后,模拟的农药移动速度往往大于田间实际移动速度。它暗示农药在土壤中的移动可能存在着两个过程。一是农药在土壤固相与土壤水相之间的分配过程。这一过程对于农药在土壤中的移动起主导作用。二是扩散过程。只有在团粒结构或粘性土壤中,特别是对于极性农药,这一过程才相当重要,在应用吸附系数的同时,再引入一个经验扩散比率常数(0.0125/天),则 NC13292 在该土壤中移动速度的模拟结果与田间实际测定非常接近。

目前所使用的农药中,有相当一部分是直接施于土壤的。叶施农药也有相当一部分落入和转移到土壤中。因此,农药在土壤中的行为将直接或间接地影响到施药效果和周围环境。在农药的研制、筛选、使用以及安全性评价中都需要尽快知道其在土壤中的行为,特别是它在土壤中的移动和降解特性。但是田间的实际测定不仅费钱、费力而且需要很长时间。一种可供选择的办法是用计算机来模拟。不少国家的科学家已对此作了尝试,并建立了若干用计算机模拟农药在土壤中移动和降解的模式^[1,2],其中以英国 Nicholls, P. H. 等建立的 CALF (Calculates Flow) 模式最为简单实用。由于这些模式通常把农药在土壤中的移动仅仅看成是分配过程^[3],也就是土壤固相(主要是有机质)对农药的吸附—解吸附过程,并假定在每一土层中的吸附已达到完全平衡。因此,在某些情况下,经过一段时间以后,这些模式所估计的农药在土壤中的移动速度往往大于田间实际移动速度^[2,4]。

本试验目的是应用 CALF 模式(图 1)用计算机模拟杀螨剂 NC13292 在土壤中的移动和降解规律,比较田间的实际测定,分析出现差异的原因,试图找出克服差异的办法,使计算机模拟能准确反映出农药在田间土壤中移动的实际情况。

一、材料和方法

本试验于 1983 年 10 月 13 日至 1984 年 2 月 29 日在英国洛桑试验站的休耕地上进行。土壤为淤积粘壤土,有机质含量 2.1% (用 Tinsley 法测定),pH7.4,田间土壤持水量 31%。供试农药为杀螨剂 NC13292,该农药在辛醇-[1][CH₃(CH₂)₆CH₂OH]/水中的分配系数的对数 logK_{ow} = 1.06。

用胶带把 6 节高 2.5 厘米,内径 5.5 厘米的聚乙烯塑料管粘连在一起(总长 15 厘米),然后垂直打入土壤中,直至与土面相平为止。一周后施药,施药时间分别为 1983 年 10 月 13 日,11 月 29 日和 1984 年

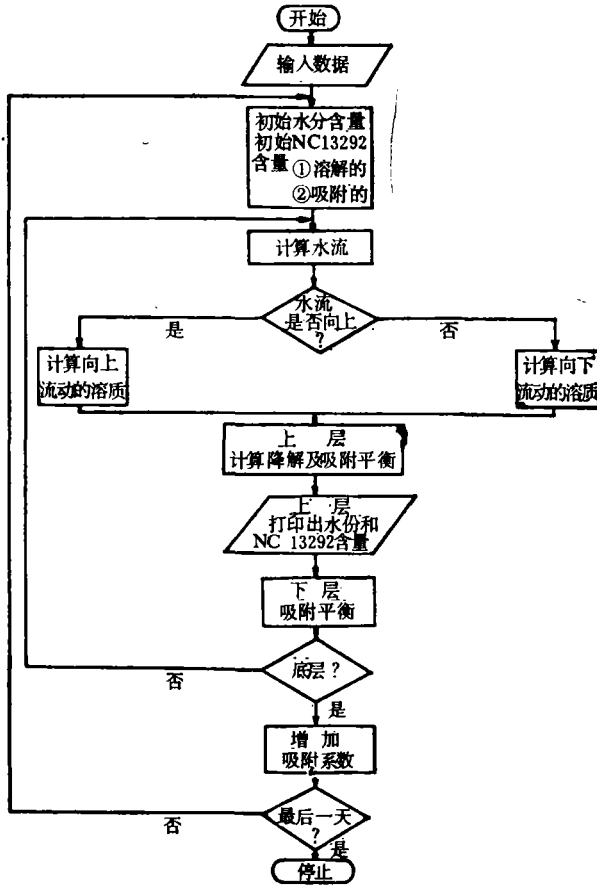


图1 CALF 模式流程图

Fig. 1 CALF model

1月31日。用吸量管滴布1毫升NC13292丙酮溶液(含有效成分712微克)于每管土壤。另留一些管子不施农药作为测定土壤含水量。

施药后立即取样测定初始回收率。以后每隔二周取样一次,每次取二管施药的,一管未施药的,并依次从连接处切开,分别称取湿重。然后,未施药的土样在110℃烘箱中烘干至恒重,计算土壤含水量,施药的土样分别用180毫升提取液(甲醇:0.01M氯化钙=70:30,加1%0.5M缓冲液)提取,并在振荡器上振荡2小时,过滤后用高压液相色谱仪(PHLC)测定NC13292在每一土层(2.5厘米深)中的含量(所用紫外吸收波长为238nm;流动相为甲醇:水=70:30,加1%0.5M缓冲液;层析柱为Spheri, Sorb10, ODS)。

计算机模拟所用到的每天降雨量、累计降雨和蒸发量以及每天最高最低气温(图2)来自Rothamsted的气象资料。同一试验地土壤对NC13292的线性吸附系数用泥浆法经2小时振荡测得为0.496(图3)。农药在土壤中的降解由Walker-Barns公式计算^[1]。

二、结果和讨论

(一) 土壤含水量(升/升)和土壤温度(℃)

CALF 模式比较简单,不象其他模式要求复杂而实际上又难以测定的水力学性质。只要在实验室中测出田间土壤持水力,应用有关的气象资料,便可相当准确地模拟出不同时间,不同深度土壤水分含量(图 4)。

同一试验地 10 厘米深土壤的平均温度 (°C),通过计算机用 Nicholls, P. H. 等给出的下列公式^[6]计算。

$$S_c = 0.817 \times (mx + mn) / 2 - 0.28$$

式中 S_c 为 10 厘米深处土壤平均温度; mx 为最高气温; mn 为最低气温。

用计算机模拟的土壤温度变化与同一试验地同一深度实测的土温变化非常接近(图 5)。

(二) NC13292 在土壤中的降解和移动

NC13292 在土壤中的降解,根据 Walker-Barns 公式^[5],由气温求得。计算机模拟的降解动态比田间实测结果稍缓慢一些(图 6)。

应用实验室测定的 NC 13292 在试验地土壤中的吸附系数,用计算机计算每天每一土层(1 厘米深)对 NC13292 的吸附情况,模拟结果如图 7 虚线所示。大约经过 60 天以后,模拟的

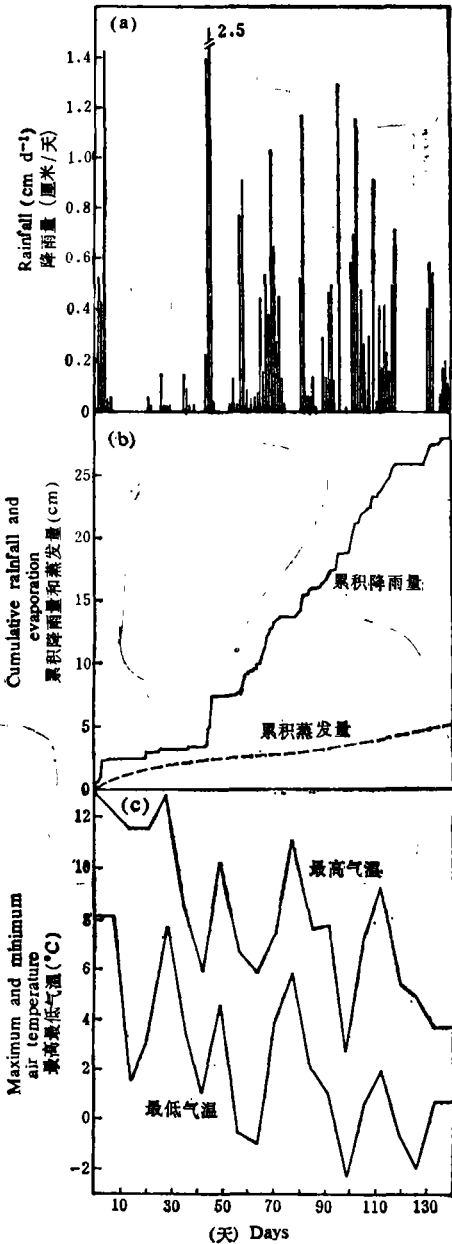


图 2 英国洛桑试验站 1983 年 10 月 13 日至 1984 年 2 月 29 日有关气象资料
Fig. 2 Climate data (13-10-1983 to 29-2-1984, Rothamsted Experimental Station, U. K.)

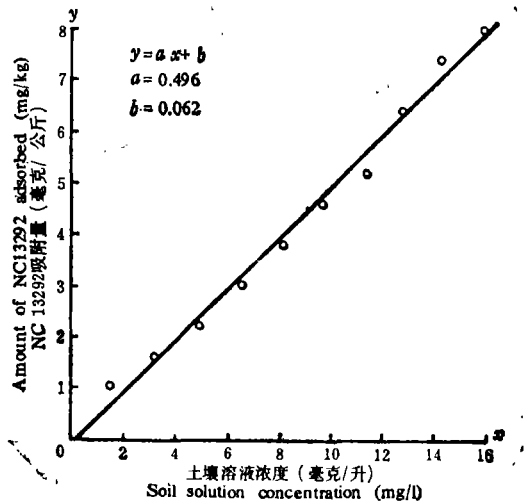


图 3 NC13292 在英国洛桑试验站淤积粘壤土中的吸附曲线
Fig. 3 Adsorbed curve of NC13292 in a silty clay leam soil (at Rothamsted, U. K.)

移动速度快于田间实际移动速度。这意味着农药在土壤中的移动不只是分配过程,可能还

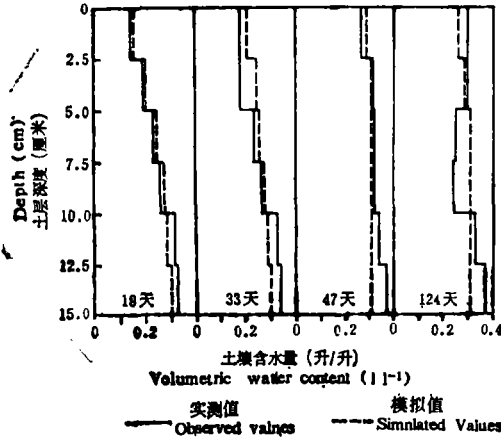


图 4 不同时间不同温度土壤含水量

Fig. 4 Water content in different depth of soil at different time

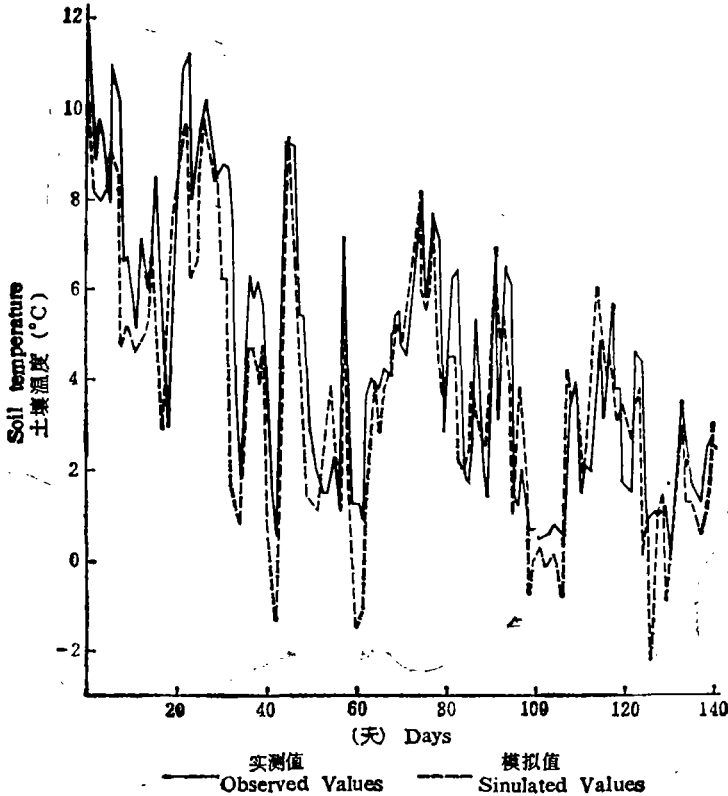


图 5 10 厘米深处土壤温度变化

Fig. 5 Temperature change in the soil at 10 cm depth

存在着另一过程——扩散过程^[1]。虽然农药在土壤固相(主要是有机质)和液相之间的分配过程对农药在土壤中的移动起着主导作用,并已成为许多科学家所证实,但在团粒结构或

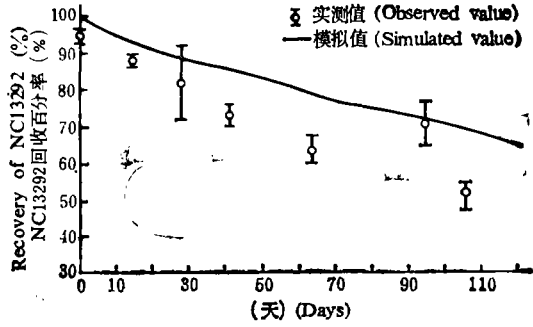


图 6 NC13292 在土壤中的降解动态

Fig. 6 Degradation of NC13292 in soil

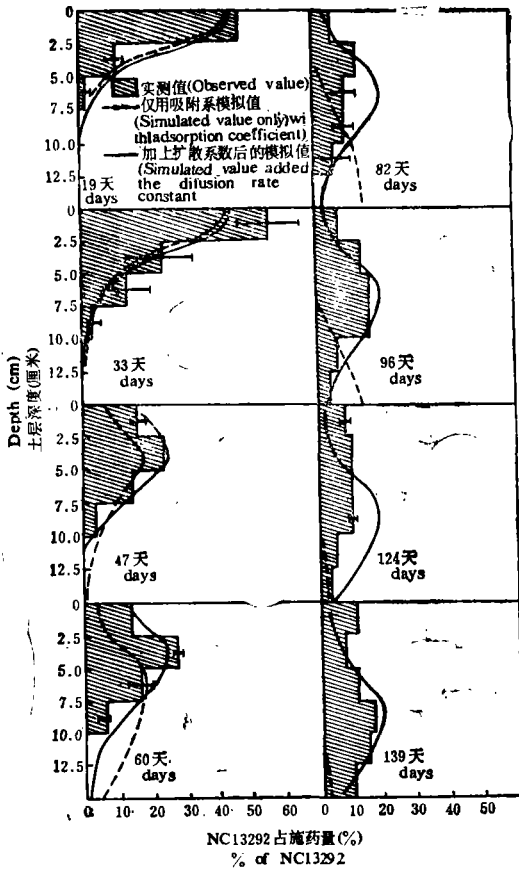


图 7 NC13292 在土壤中的移动(1983 年 10 月 13 日施药)

Fig. 7 Movement of NC13292 in soil (applied on 13-10-1983)

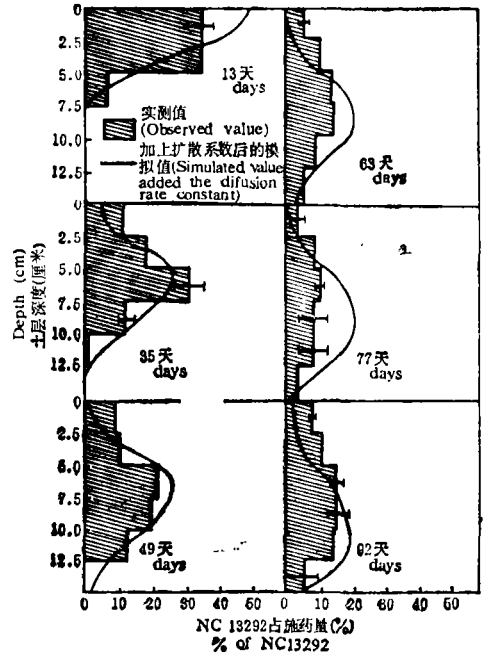


图 8 NC13292 在土壤中的移动(1983 年 11 月 29 日施药)

Fig. 8 Movement of NC 13292 in soil (applied on 29-11-1983)

粘性土壤中,会有少量农药通过缓慢的扩散作用进入土壤的细微孔隙、有机质和束缚水中^[2],同时还有可能被土壤生物所吸收。经过一段时间以后,这一过程的作用将变得相当

大以致不能忽略。所以在这些土壤中,由于扩散作用的存在,各土层固相与液相中的农药浓度实际上没有达到完全平衡,液相中的浓度渐趋降低,而固相中的浓度渐趋增加,以致

出现模拟的移动速度快于田间实际移动速度。为了克服这一差异,我们引进了一个经验扩散比率常数 0.0125/天,再用计算机模拟,在三个不同施药时期都取得了满意的结果(图 7、8、9 的实线所示)。用同样方法模拟了另一农药 Chlorotorion 在同一试验地土壤中的移动规律,结果与田间的实测值亦非常一致。

在砂性和缺乏有机质的土壤中,由于扩散过程很小以致可以忽略不计,因而分配过程始终控制了农药在土壤中的移动,农药在每一土层中的吸附也接近完全平衡。

所以,仅用吸附系数不加以任何修正,用计算机模拟的农药在土壤中的移动速度有可能和田间的实际移动速度相接近(这已为另一试验所证实)。

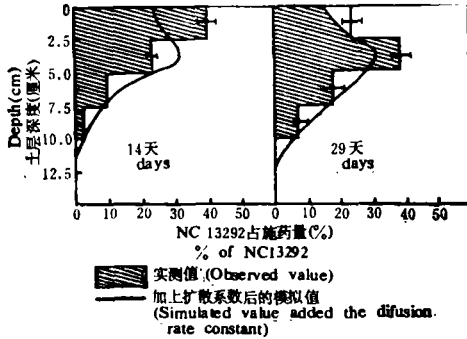


图 9 NC13292 在土壤中的移动
(1984 年 1 月 31 日施药)

Fig. 9 Movement of NC13292 in soil (applied on
31-1-1984)

参 考 文 献

- [1] Lestra, M., 1980: Transport in solution. in "Interactions between Herbicides and Soil". (Hance, R. J. ed.), Academic Press, London, pp. 31—58.
- [2] Nicholls, P. H. et al., 1983: Simulation of herbicide movement in soils in winter. *Aspects of Applied Biology*, 4, pp. 485—494.
- [3] Briggs, G. G., 1981: Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubility, bioconcentration factors and parachor. *J. Agric. Food Chem.*, 29: 1050—1059.
- [4] Nicholls, et al., 1982: Measurements and simulations of movement and degradation of Atrazine and Metribuzin in a fallow soil. *Pestic. Sci.*, No. 12, 484—494.
- [5] Walker, A. and Barns, A., 1981: Simulation of herbicide persistence in soil: A revised computer model. *Pesticide Science*, No. 12, 123—132.
- [6] Nicholls, et al., 1984: The influence of water solubility on the movement and degradation of simazine in a fallow soil. *Weed Research*, 24: 37—49.

COMPUTER SIMULATION OF MOVEMENT AND DEGREDAATION OF ACARCIDE IN SIOL

Chen Qiufang

(Institiute of Atomic Energy Utilization in Agriculture, Zhejiang Academy of AgriculturI Science)

A. E. Evans, P. H. Nicholls, G. G. Briggs

(Rothamsted Experimental Ssasion, U. K.)

Summary

Simulation of movement and degradation of acaricide NCI3292 in a clay-loamy soil was condcuted with the CALF model in comparison with the measurements in the field. when only using the adsorption coefficient, the migreition rate of the acaricid of the simulation was greater than that of measurements after a period. It implies that the movement of a chemical in soil could be two process. One is a partitioning process of a chemical between solid phase and water phase, which dominates the movement of a chemical in soil. The other is a diffusion process, which is significant only in a granular structured or clay soil, particular for polar compounds. When the empirical diffusion rate constant (0.0125/day) was used, the simulated movement of NCI3292 in the soil is quite well close to the measurement in the field.