

土壤中有机化学品降解动力学的 某些模型与机理建模中的相似观*

刘多森 张永铭 汪枞生

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

如果不同事物的机理可被函数形式严格相同的数学模型所描述, 我们就认为在这些事物之间存在机理相似性。机理相似性可以帮助我们在机理建模方面的科学探索。降解有机化学品的微生物在机理上相似于相互作用种群的 Volterra 模型中的捕食者种群; 但有机化学品浓度的变化在数理上不同于 Volterra 模型中被捕食者种群密度的变化。有机化学品的降解速度可被描述为:

$$-\frac{dx}{dt} = jx + kxm$$

式中, x 是有机化学品在时间 t 的浓度, m 是能降解该有机化学品的微生物在时间 t 的数量, 而 j 和 k 分别是非生物学的(即化学的)和生物学的降解速度常数。在常见的生长温度范围内, 生物学因素对降解速度的贡献远大于非生物学因素的贡献。在此情况下, 方程也可写为: $-dx/dt = kxm$ 。本文讨论了表示 m 的某些方法, 从而使降解速度表示为可被积分的形式。

关键词 有机化学品, 降解, 建模, 相似性

比较全面地评介有机化学品的降解动力学模型, 我们已有报道^[4]。本文主要是综述本课题组近期在这一建模领域的研究进展, 并适当说明我们在建模过程中以相似性为基础的思考轨迹。后者在我们的工作中是更为重要的。

1 自然界的相似性与机理建模

相似性作为一种客观规律, 广泛存在于自然界的不同事物之中^[5, 12, 13]。如果超越或者略去不同事物在物质实体上的差异, 仅对蕴涵于实在事物的性质、过程、作用、关系中的抽象哲理给予注意, 也就是仅关注其数理逻辑, 我们就能观察到自然界千差万别的不同事物之间的相似性。聚类分析中的距离和相似系数可用于量度诸事物相似性的大小^[1]。然而, 它们刻划的是表象相似性, 而不是我们更为关心的机理相似性。尽管人们对自然界相似性的理解不尽一致, 但允许我们定义: 如果诸事物的机理可表达为函数形式相同的数学模型, 而模型中的变量、参数对于诸事物又有不同的物理意义而且往往有不同的

* 国家自然科学基金资助项目(批准号49371038)。

收稿日期: 1996-04-20; 收到修改稿日期: 1997-01-15

量纲, 则这些事物所表现的共性就称为机理相似性。显然, 具有机理相似性的不同事物在物质组成、能量形式和规模大小上可以有极大的差异。

牛顿万有引力定律与表达两个点电荷相互作用的库仑定律各自描述的物质实体不同, 但其函数形式是完全相同的。起源于分子运动的质量扩散、热量传导和动量传输在数理逻辑上是相同的, 因而描述这三种现象机理的方程具有严格相同的数学形式。在有风环境中水体的蒸发和湿润土壤的蒸散, 相似于一切在运动的流体中通过边界层的扩散流(例如固体在流动的液体中的溶解), 因而可借鉴流体力学建立其机理模型^[15]。Liu 等发表的有关天然牧草生物量在空间尺度上的模型, 其基础正是注意到畜群在其棚舍周围天然草地上的自由放牧, 相似于分子的不规则运动, 因而可以用质或热的二维扩散的数学规律所描述^[12]。在生态模型与物理或化学模型之间, 可以存在相似性。单一种群的 Malthus 模型对称相似于化学反应的一级动力学, 两者的微分方程形式相同而符号相反; 种群生长的 Logistic 模型对称相似于自催化反应的动力学, 两者的微分方程也是形式相同而符号相反。这里, 我们所定义的“对称相似”, 是指不同研究对象(例如种群密度和反应物浓度)在时间或空间尺度上的轨线相互对称的相似。虽然种群密度按上述生态模型是随时间单调上升的, 而反应物浓度总是单调下降, 但两者变化速度的绝对值具有相似性。Liu 和 Zhang 1987 年发表的农药微生物降解二参数动力学模型^[10], 相似于可出现耗散结构的自催化反应的速度方程。由于微生物生长是一个自发的自组织过程, 因而农药的微生物降解可视为伴随着微生物自组织过程的自催化反应。养分和农药都可作为微生物生长的能源。因此, 微生物对养分的利用, 在逻辑上相似于微生物对农药的降解。这种相似性促使 Liu 等在研究农药微生物降解的基础上, 进而于 1994 年建立了关于封闭系统中微生物种群生长不同相的统一模型^[13], 并随后发表了完整的推导过程和实验结果^[14]以及进一步的讨论^[3]。显然, 这个模型也可以用于解释具有逻辑相似性的其他自然现象, 例如污染微生物在罐装食品中的生长, 以及某些藻类在湖泊、水库或海湾的富营养化天然水中的突发繁殖。

相似性为不同学科知识的渗透提供了客观基础, 使人们思考被研究的事物时有可能借鉴其他领域的已有模型, 从而有助于开拓所在研究领域的机理建模。就我们多年来从事的建模研究而言, 许多思考均来源于相似观——认同自然界相似性的思维观念。

2 “微生物—有机化学品系统”的机理模型及其相似性思考

Volterra 在研究地中海鲨鱼与被其吞食的鱼各自占捕鱼量的比例的周期变化时, 建立了“捕食者—被捕食者系统”的数学模型^[6, 7]。据此, 被捕食者密度 x 与捕食者密度 y 的动态关系, 可表达为在 xy 平面上的一族环形曲线。

在关于有机化学品降解建模的思考中, 如果关注对自然界相似性的认同, 我们就能注意到降解有机化学品的微生物相似于捕食者, 而有机化学品与被捕食者的变化速度虽有局部的相似单元, 但毕竟有整体上不同的数理构造。其动力学差别在于: 有机化学品的浓度总随时间而单调下降, 但被捕食者的密度呈现周期性波动。由此, Wang 等建立了关于描述有机化学品降解及与其有关的微生物动态的微分方程组, 也就是“微生物—

有机化学品系统'的机理模型^[18]:

$$-\frac{dx}{dt} = jx + kxm \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = -fm + gxm \quad (2)$$

式中, x 和 m 分别表示在时间 t 的有机化学品浓度和可降解该有机化学品的微生物数量, j 是有机化学品的非生物学降解(即化学降解)速度常数, k 是有机化学品的生物学降解速度常数, f 是可降解该有机化学品的微生物的衰减常数, g 是这类微生物的生长常数。式(1)除以式(2), 即可消去 dt ; 整理后, 积分, 则得:

$$j \ln m + km = f \ln x - gx + c \quad (3)$$

式中的 c 是积分常数。据式(3), x 与 m 的动态关系可表达为在 xm 平面上的一族有峰的不闭合曲线。这与捕食者、被捕食者所表现的闭合曲线具有本质上的差异。

令式(2)等于零, 则有:

$$x = \frac{f}{g} = x_M \quad (4)$$

x_M 就是当 m 达到其极大值 M 时的有机化学品浓度。据式(1), x 对于 t 的二阶微商是:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -j \frac{dx}{dt} - k \left(m \frac{dx}{dt} + x \frac{dm}{dt} \right) \quad (5)$$

将式(1)和(2)代入式(5), 并令二阶微商等于零, 则可得:

$$x_f = \frac{j^2 + km_f(2j + km_f + f)}{kgm_f} > \frac{f}{g} \quad (6)$$

式中, x_f 和 m_f 分别是当有机化学品降解速度达到其极大值时的有机化学品浓度和有关的微生物数量。从式(6)可知: $x_f > x_M$, 即降解速度达到极大值的时间早于有关微生物数量达到极大值的时间。

对于接连多次进入土壤的有机化学品的降解而言, 可以有彼此接连的多条降解曲线(即 x 对于 t 的曲线)。用一级动力学统一描述接连的多条降解曲线, 早有报道^[8]。但一级动力学显然不能刻划具有拐点的降解曲线^[10]。第1条降解曲线具有拐点而后续的各条降解曲线都没有拐点的现象, 已被国外研究者所注意^[9]。但在我们的实验中, 当三氯苯 50 天内接连 5 次施加于渍水土壤中时, 可以观察到相应的 5 条降解曲线都各自有一个拐点的现象, 只是在后续的各降解曲线上拐点出现的时间逐渐提早, 而且拐点逐渐不大明显, 即后续的各降解曲线逐渐趋近于无拐点的上凹形。我们观察到的这些情况可以较好地由式(1)和(2)所描述。在一般情况下, 各降解曲线上的 x_f 值都小于相应降解曲线的初始浓度 x_0 , 因而这些曲线都将有拐点出现。在特殊情况下, $x_f \geq x_0$, 则相应的降解曲线将不出现拐点。

3 降解速度模型的简化与主要相似单元的识别

式(1)和(2)描述的对象不同, 但其右部第1项是相似的, 第2项是对称相似的。识别起主要作用的相似单元, 将会使模型简化。就式(1)而言, 如温度处在有关微生物生

长温度范围之外, 则 $k = 0$, 式(1)就简化为仅有化学降解的一级动力学方程; 如温度处在有关微生物生长温度范围之内, 则式(1)表达的化学降解和生物学降解将同时存在。在后一情况下, 有必要进一步辨别式(1)右部哪一项起主要作用。

定量对比生物学降解与化学降解各自对总降解的贡献, 是长期未很好解决的问题。Troester 等综述过一些学者的如下看法: 农药的生物学降解与非生物学降解在建模上是无法区分的^[16]。然而, Zhang 等 1993 年建立的模型^[19], 不仅解决了阿累尼乌斯方程不能表达生物学降解速度常数与温度的关系问题, 而且突破了关于生物学降解与非生物学降解在建模上无法区分的观点。依据这个模型, 我们有可能进一步计算出生物学降解速度常数占总速度常数的比例。

表1 渍水土壤中 γ -BHC 的 k_{1a} , k_{1b} 和 k_1 随温度 t 的变化

Table 1 The variations with temperature t of k_{1a} , k_{1b} and k_1 for γ -BHC in a submerged soil

t (°C)	k_{1a} (day ⁻¹)	k_{1b} (day ⁻¹)	k_1 (day ⁻¹)	k_{1a}/k_1
16	0	0.0018	0.0018	0
17	0.0399	0.0022	0.0421	0.948
18	0.0808	0.0026	0.0834	0.969
19	0.1212	0.0032	0.1244	0.974
20	0.1612	0.0038	0.1650	0.977
25	0.3482	0.0091	0.3573	0.975
30	0.5009	0.0214	0.5223	0.959
35	0.5983	0.0490	0.6473	0.924
40	0.6153	0.1089	0.7242	0.850
45	0.5232	0.2362	0.7594	0.689
50	0.2888	0.5002	0.7890	0.366
55	0	1.0353	1.0353	0

注: k_{1a} 是生物学降解的一级速度常数, k_{1b} 是非生物学降解的一级速度常数, 且有 $k_1 = k_{1a} + k_{1b}$ 。

Note: k_{1a} is the first-order rate constant of biological degradation, k_{1b} is that of nonbiological degradation, and

$$k_1 = k_{1a} + k_{1b}.$$

表 1 中的一级速度常数 k_1 即 Liu 和 Zhang 1987 年所建模型^[10]的参数之一。它实质上可表达为生物学降解的一级速度常数 k_{1a} 与非生物学降解的一级速度常数 k_{1b} 之和。从表 1 看出: 当温度 $\geq 17^\circ\text{C}$ 时, k_1 值明显增大, γ -BHC 在渍水土壤中将会出现显著的降解作用; 当温度处在 $17\sim 35^\circ\text{C}$ 时, 比值 k_{1a}/k_1 相应处于 0.924—0.977 之间, 即生物学因素将对降解起主要作用。这就是说, 在生长季节的土壤表层常见温度条件下, 如果 γ -BHC 的降解作用已能明显进行, 则其生物学降解速度将对总降解速度的构成起主要作用。与此类似, 对很多种有机化学品在常见的生长温度下的降解而言, 生物学降解都是主要的降解途径。因此, 在常见的生长温度下, 略去式(1)中的 j_x 项将是可行的。于是有:

$$-\frac{dx}{dt} = kxm \quad (7)$$

4 生物学降解速度的几种模型与相似性的层次

表象相似性和机理相似性都是有层次的。高层次相似性的存在, 并不排斥低层次的

差异。如果把式(7)视为在较高层次上表达的生物学降解速度,将会注意到它与质量作用定律具有相同的函数形式。式(7)和(2)构成的方程组与原方程组一样,是不可积分的,只能用数值方法求解。因此在实用上,可以针对不同条件分别采用几种适当方式表示式(7)中的 m ,使式(7)成为可积分的,从而得到在较高层次上具有相似性而在较低层次上彼此不同的几种模型,以便更为简易地描述有机化学品的降解过程。

Liu 和 Zhang 曾据某些观测结果将 m 表达为单变量 x 的线性函数,且斜率小于零,并由此得到了有积分的农药降解二参数动力学模型^[10]。用该模型拟合某些有机化学品的降解过程,相关系数一般在 0.998 以上^[10, 18]。

Liu 等后来定义了微生物的“食物供应系数”的概念,从而使 m 成为单变量 x 的二次三项式函数,并进一步得到了有积分的农药降解三参数动力学模型^[11]以及封闭系统中微生物生长动力学模型^[13, 14]。在较宽的 x 取值范围内, m 可以视为 x 的二次三项式函数,已由微生物实验所证实^[2]。

当用线性函数和二次三项式函数分别表达 m 对于 x 的关系时,将会进一步得到两条迥然不同的 m 对于 t 的曲线,前者是有一个拐点的单调上升曲线,后者是有两个拐点的有峰曲线;但相应的两条 x 对于 t 的曲线都是单调下降的,而且都有一个拐点,彼此没有明显的差别。因此,描述有机化学品降解曲线的三参数模型虽比二参数模型有所改善,但拟合实验时相关系数的进一步提高将是十分有限的。

上述二参数和三参数模型也可用来描述有机化学品多次进入土壤时的锯齿形降解曲线,但在其接连的多条降解曲线之间,同一种参数将有不同的取值。为了用具有恒定参数值的模型统一描述锯齿形降解曲线,可以假定:式(7)中的 m 值在整体上始终按 Logistic 模型增长。换言之,有机化学品每次进入土壤后 m 对于 t 的曲线,都只是与无限次施加相应的整个 Logistic 曲线上的不同的部分线段。基于此,Wang 等提出了关于接连多次进入土壤的农药降解动力学有积分的统一模型^[17]。我们用这个模型拟合过 γ -BHC 在 38 天内接连 5 次施加于渍水土壤时的降解实验,取样分析共 62 次,所得相关系数为 0.9905,已达 0.001 显著水平。但这个模型的性质决定了在它所刻划的多条接连的降解曲线中,只有一条曲线具有拐点。这种情况在施加剂量不大、施加时间间隔较短时是符合实际的。本文第 2 节讨论的模型,将可描述彼此接连的多条降解曲线各有一个拐点的情况。

参 考 文 献

1. 刘多森、曾志远, 1987: 土壤和环境研究中的数学方法与建模。农业出版社, 共 399 页。
2. 刘多森、张水铭、李振高、潘映华、汪枫生, 1993: 关于土壤中农药降解动力学建模的研究。土壤学报, 第 30 卷 2 期: 199—207 页。
3. 刘多森、李振高、汪枫生、潘映华, 1996: 关于封闭系统中微生物种群生长的动力学建模。生态学报, 第 16 卷 4 期: 440—443 页。
4. 汪枫生、刘多森、张水铭, 1997: 土壤中农药的降解动力学模型研究进展。土壤, 第 27 卷 3 期: 印刷中。
5. 周美立, 1994: 相似系统论。科学技术文献出版社, 共 311 页。
6. 蔡常丰, 1995: 数学模型建模分析。科学出版社, 共 174 页。
7. Goel, N.S., Maitra, S.C. and Montroll, E.W., 1971: On the Volterra and other nonlinear models of interacting populations. *Reviews of Modern Physics*. 43(2): 231—276.
8. Hill, G.D., McGahen, J.W., Baker, H.M., Finnerty, D.W. and Bingeman, C.W., 1955: The fate of substituted

- urea herbicides in agricultural soils. *Agron. J.*, 47: 93—104.
9. Khan, S.U., 1980: *Pesticides in the Soil Environment*. Elsevier, Amsterdam, 240 pp.
 10. Liu, D.S. (刘多森, 下同) and Zhang, S.M. (张水铭, 下同), 1987: Kinetic model for degradative processes of pesticides in soil. *Ecol. Modelling*, 37: 131—138.
 11. Liu, D.S., Zhang, S.M. and Li, Z.G. (李振高, 下同), 1988: Study on rate model of microbial degradation of pesticides in soil. *Ecol. Modelling*, 41: 75—84.
 12. Liu, D.S., Cai, W.Q. (蔡蔚祺) and Zhu, Y.W. (朱嫣婉), 1991: A mechanistic model explaining the effect of two-dimensional diffusion of a herd on biomass of natural grasses. *Ecol. Modelling*, 53: 281—290.
 13. Liu, D.S., Wang, Z.S. (汪枳生, 下同), Zhang, S.M. and Li, Z.G., 1994: Kinetic modelling of pesticidal degradation and microbial growth in soil. *Pedosphere*, 4(1): 11—18.
 14. Liu, D.S., Li, Z.G., Wang, Z.S. and Pan, Y.H. (潘映华), 1995: A unified model for the different phases of growth of microbial populations in a closed system. *Ecol. Modelling*, 82: 193—198.
 15. Liu, D.S. and Wang, Z.S., 1996: A modelling study of potential evapotranspiration and the estimation of Chinese soil moisture regimes. *Pedosphere*, 6(3): 193—200.
 16. Troester, S.J., Ress, F.A., Felsot, A.S. and Ruesink, W.G., 1984: *Modelling of the Persistence of Pesticides Applied to the Soil*. Pudoc, Wageningen, 149 pp.
 17. Wang, Z.S., Liu, D.S. and Zhang, S.M., 1997: A unified model for the degradation kinetics of pesticides continually applied to soils. *Pedosphere*, 7(1): 9—14.
 18. Wang, Z.S., Zhang, S.M. and Liu, D.S., 1997: Kinetic modelling of degradation of organic compounds in soils. *Pedosphere*, 7(2): 119—126.
 19. Zhang, S.M., Liu, D.S., Wang, Z.S. and Ma, X.F. (马杏法), 1993: A kinetic model describing the effect of temperature on the loss rate of pesticides in soil. *Ecol. Modelling*, 70: 115—125.

SOME MODELS FOR DEGRADATION KINETICS OF ORGANIC CHEMICALS IN SOIL AND THE CONCEPTION OF SIMILARITY IN MECHANISTIC MODELLING

Liu Duosen Zhang Shuiming and Wang Zongsheng

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

Summary

If the mechanisms of different things can be described by the mathematical models whose function forms are exactly same, we believe that there is a mechanism similarity among the things. The mechanism similarity may aid our scientific inquiries in mechanistic modelling. The microorganisms of degrading organic chemicals are mechanistically similar to the predator populations in the Volterra model of interacting populations, but the variance of concentration of the organic chemicals is mathematically different to that of density of the prey populations in the Volterra model. The degradation rate of organic chemicals may be described as:

$$-\frac{dx}{dt} = jx + k\lambda m$$

where x is the concentration of organic chemical at time t , m is the number of microorganisms capable of degrading the organic chemical at time t , and j and k are the nonbiological (*i.e.* chemical) and biological degradation rate constants respectively. The contribution of biological factors to degradation rate is greater by far than that of nonbiological factors within the range of ordinary growth temperature. In this case, the equation may also be written as: $-\frac{dx}{dt} = k\lambda m$. This paper discusses some methods to express m , thereby expressing the degradation rate as a form that can be integrated.

Key words Organic chemicals, Degradation, Modelling, Similarity