

关于土壤中农药降解动力学建模的研究*

刘多森 张水铭 李振高 潘映华 汪枳生

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文经实验证实农药微生物降解的速度模型: $-dx/dt = kxm$, 其中 x 是农药在时间 t 的浓度, k 是速度常数, m 是可降解农药的微生物在时间 t 的数量。就渍水土壤中 γ 体六六六的微生物降解而言, $-dx/dt$ 与 xm (x 与 m 的乘积) 之间存在着强正相关, 这里 x 是 γ 体六六六浓度, m 是细菌数。按照 m 与 x 的非线性关系, 即 $m = \zeta_1 + \zeta_2x + \zeta_3x^2$ (ζ_1, ζ_2 和 ζ_3 是常数), 细菌数与 γ 体六六六浓度之间呈显著相关。本文进一步讨论了可描述农药浓度和温度对土壤中农药消失速度影响的动力学模型。

关键词 农药, 降解, 动力学模型

农药及其他有机化合物的降解动力学建模, 是生态环境研究的前沿领域之一。所谓“建模”, 就是以认识事物的逻辑抽象关系为基础, 在有关科学中建立可解释该关系的数学模型。因此, 1. 建立模型并不是对科学领域已有模型的应用, 而必须在模型构造上具有新的构造单元, 即使这些新单元只是模型构造的局部; 2. 数学模型具有逻辑上的抽象性, 以致可应用于较为广泛的实际事物。例如, Liu 和 Zhang (刘多森和张水铭) 建立的农药降解动力学模型^[1], 已应用于味精废水中铵态氮的微生物硝化^[2], 而且也可应用于环境中许多有机化合物乃至动植物残体的分解。

一、具有拐点的农药降解曲线与农药的微生物降解速度模型

Hamaker 1972 年将浓度对降解速度的影响归纳成两类基本型式, 即式(1)所示幂速度模型和式(2)所示双曲速度模型^[7]:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (1)$$

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_1x}{k_2+x} \quad (2)$$

式中, x 是农药或其他化合物在时间 t 的浓度, k 是速度常数, n 是反应级数, k_1 和 k_2 是 Michaelis-Menten 常数。此后, Hamaker 的这一概念已被广泛引用^[6,12,14]。然而, 我们认为这两类模型只能适用于一定条件。

我们注意到: 按照幂速度模型和双曲速度模型, 如果 n 和 k_2 不等于零, 则速度是时

* 国家自然科学基金和中国科学院土壤圈物质循环开放研究实验室基金资助课题。

间的一个单调减函数。与此类似,对于非自催化的一切反应而言,其速度都随时间而单调减小。然而,许多学者观察到如下常见现象:在一定时间之前,农药降解速度随时间延长

而增加;在此之后,降解速度则随时间延长而减小^[3,6,8,10]。图1的农药降解曲线有一个拐点 (t_f, x_f) ,点的坐标 t_f 和 x_f 分别表示降解速度达到极大值时的时间和农药浓度。所谓拐点,就是曲线的二阶导数在该点等于零。图1降解曲线的斜率,即降解速度,随时间延长而表现为“慢→逐渐增快→逐渐减慢”的非单调变化,以致不能被时间的单调减函数(当 $n, k_2 \approx 0$)——幂速度模型和双曲速度模型所解释。为此,我们有必要建立新的模型,以便解释具有拐点的农药降解曲线。

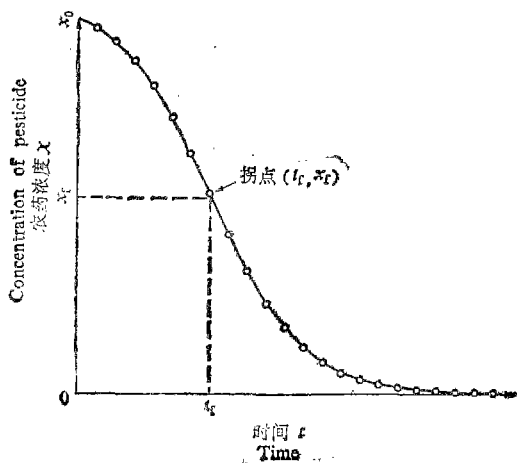


图1 农药的降解曲线概念图

Fig. 1 A degradation curve for pesticide

Sethunathan 等概括出5种方法,用于论证微生物对农药降解的参与^[11]。农药的大部分降解过程,涉及到许多微生物种群可利用农药作为自身生长的能源。基于此,Liu 和 Zhang 提出了农药的微生物降解速度模型^[10]。

$$-\frac{dx}{dt} = kxm \quad (3)$$

式中, x 是农药在时间 t 的浓度, k 是速度常数, m 是可降解该农药的微生物在时间 t 的数量。这个模型可较好地解释具有拐点的农药降解曲线,并为进一步解释温度对农药消失速度的特殊影响提供了必要的基础。

文献[10]建立式(3)时,仅以思维逻辑和间接实验为依据,而未给出直接的实验证据。因此,我们近年以 γ 体六六六为例,对它在 35°C 渍水土壤中的降解过程进行了实验观测。结果得到:降解速度与 γ 体六六六浓度 x 的相关系数为0.361,与土壤细菌总数 m 的相关系数为0.730,与 xm (即 x 与 m 的乘积)的相关系数为0.794,样本容量 $n=20$ 。显然,后两者已达0.001显著水平,而且降解速度以其与 xm 的相关系数为最高。同时,我们观测了能够在以 γ 体六六六为唯一碳源的无机盐培养基上繁殖的土壤细菌数,注意到此细菌数一般占细菌总数的3%—7%,但以此表达 m 时尚未获得与降解速度的更好的相关性。实际上,这部分细菌虽可在以 γ 体六六六为唯一碳源的无机盐培养基上繁殖,但繁殖是缓慢的,因为培养缺乏正常的营养条件。细菌总数虽然包括了一部分不能降解农药的细菌,但可降解农药的细菌都已包括在细菌总数之内。我们认为:能够以某农药为唯一碳源的细菌对降解该农药起着重要作用;但不能以某农药为唯一碳源的细菌中的大部分也可参与土壤中该农药的降解,因为土壤中各种碳源和各种微生物的协同存在是这些细菌的适应条件。概言之,可降解农药的细菌数少于细菌总数,但又多于能够以该农药为唯一碳源的细菌数。

二、 m 与 x 呈线性关系的降解动力学模型

由于式(3)包含了两个变量 x 和 m , 而微生物数量的测定方法又不如物质浓度的化学分析方法精确, 以致限制了式(3)的直接应用。因此, 我们有必要研究如何将 m 表达为农药浓度 x 的函数, 进而将式(3)的速度表达为仅是单变量 x 的函数, 以使其在应用上更为方便。

据张水铭等对 350 个稻田土样的研究, 六六六 4 种异构体的相对持留指数以 β 体为最大, 高达 6.92, 是 γ 体的 14.4 倍^[3]。这说明, β 体六六六比较稳定, 在土壤中有相对积累的趋势。顾宗濂等对 18 个农田土样的测定表明: 能够以六六六为唯一碳源的细菌数与 β 体六六六残留量的相关系数为 0.933, 并认为“ β 体高的地方表明历史上施用的六六六多”^[4]。根据张水铭等和顾宗濂等的这些研究, 我们可以把顾宗濂等观察到的上述相关现象视为: 可利用六六六作为能源的微生物的数量与六六六的消失量 $(x_0 - x)$ 之间呈显著正相关。因此, Liu 和 Zhang 1987 年就广义的农药微生物降解问题提出了作为 x 的线性函数的 m 表达式^[10]:

$$m = m_0 + \lambda(x_0 - x) \quad (4)$$

$$\Delta m = m - m_0 = \lambda(x_0 - x) \quad (5)$$

式中, x_0 是农药的初始浓度, m_0 是可降解该农药的微生物的初始数量, λ 是该微生物的增量常数, x 和 m 的意义同式(3)。

据式(3)和(4), Liu 和 Zhang 建立了农药降解过程的动力学模型^[10], 即 m 与 x 呈线性关系的降解动力学模型:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x + k_2x^2 \quad (6)$$

$$k_1 = k(m_0 + \lambda x_0) > 0 \quad (7)$$

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

$$x = \frac{k_1x_0}{(k_1 + k_2x_0)\exp(k_1t) - k_2x_0} \quad (9)$$

$$x_f = -\frac{k_1}{2k_2} > \frac{x_0}{2} \quad (10)$$

$$t_f = k_1^{-1} \ln \left(\frac{-k_2x_0}{k_1 + k_2x_0} \right) \quad (11)$$

$$t_{1/2} = k_1^{-1} \ln \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2x_0} + 1 \right) \quad (12)$$

式中, k_1 是一级速度常数, k_2 是二级速度常数, x_f 和 t_f 分别是农药降解速度达到极大值时的农药浓度和时间, $t_{1/2}$ 是农药的半衰期, 其他符号意义同前。在封闭系统中, k, m_0, λ

1) 顾宗濂、吴留松、张水铭、谢思琴: 湘江流域农田土壤微生物群体降解六六六的能力及调节途径。湘江污染综合防治科研究报告汇编, 第 3 册, 104—113 页, 1982。

和 x_0 的值被指定,因此 k_1 和 k_2 成为常数。

按式(9)模拟过 p, p' -DDT, γ -BHC (即 γ 体六六六)和 o, p' -DDT 在 35°C 渍水土壤中的 7 组降解实验(每组农药浓度的测定次数 n 在 12—26 之间), 得到 7 组 k_1, k_2 和 x_0 的优化值(其中 x_0 的优化值与其观测值当然有微小差异), 进而按式(9)得到不同时间的估计浓度 \hat{x} , 再按式(13)计算相关系数 $r^{[1]}$:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum(x - \hat{x})^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}} \quad (13)$$

其中 x 是农药的观测浓度, \hat{x} 是按式(9)得到的估计浓度, n 是样本容量。结果表明: 7 个相关系数都已达到 0.001 显著水平, 而且其中 6 个相关系数在 0.998 以上^[10]。

农药在土壤中的消失过程的构成, 不仅有以微生物降解为主的生物学消失过程, 而且也有包括化学降解和物理消失在内的非生物学消失过程。光化学降解和挥发消失是土壤顶层农药非生物学消失的重要途径。因此, 式(6)及(9—12)中的常数 k_1 和 k_2 的物理意义, 分别用式(7)和(8)定义是不完全的, 因为式(7—8)只表达了微生物降解对 k_1 和 k_2 值的贡献。实际上, 仅依据实验中 x 与 t 的一系列观测数据按式(9)拟合得到的 k_1 和 k_2 的值, 也包括了非生物学消失过程对该值的部分贡献。然而, 这种情况并不影响式(6)及(9—12)的适用性。

三、 m 与 x 呈非线性关系的降解动力学模型

式(4)表明, m 与 x 呈线性关系。然而, m 与 x 呈非线性关系更为常见。事实上, x 对 m 的影响包括了两个方面: 1. 由于农药可作为微生物生长的能源, 有关微生物对农药的消耗是这些微生物生长的营养条件, 以致可降解农药的微生物的数量 m 将会随农药浓度 x 的减小而增加; 2. 随着农药的消耗, 有关微生物的生长将会受到食物(农药)供应下降的限制, 以致 m 将会随 x 的减小而减小。式(4)只反映出 m 与 x 之间关系的第 1 方面, 而未反映该关系的第 2 方面。因此, Liu 等 1988 年进而提出了一个新的概念——“食物供应系数” φ ^[11]:

$$\varphi = \frac{\xi x_0 - \xi x + x}{x_0} \quad (14)$$

且有 $0 < \xi < 1$, 其中 ξ 是决定于土壤条件的常数, 也可视为土壤中的农药全部消失后 ($x = 0$) 的食物供应系数。当 $t = 0$ 时, $x = x_0, \varphi = 1$; 而当 $t \rightarrow \infty$ 时, $x \rightarrow 0, \varphi = \xi$ 。因此, 变量 φ 的区间为:

$$1 \geq \varphi \geq \xi > 0 \quad (15)$$

考虑到食物供应系数, 式(4)可变换为:

$$m = [m_0 + \lambda(x_0 - x)]\varphi \quad (16)$$

显然, 式(16)可整理为 m 与 x 的非线性关系式^[11]:

$$m = \zeta_1 + \zeta_2 x + \zeta_3 x^2 \quad (17)$$

$$\zeta_1 = \xi(m_0 + \lambda x_0) > 0 \quad (18)$$

$$\zeta_2 = \frac{(1-\xi)(m_0 + \lambda x_0) - \xi \lambda x_0}{x_0} \cong 0 \quad (19)$$

$$\zeta_3 = \frac{(\xi-1)\lambda}{x_0} < 0 \quad (20)$$

在封闭系统中, ζ_1, ζ_2 和 ζ_3 都将成为常数。

文献[11]尚未给出式(17)的直接的实验证据。因此, 我们近期观察了在 35°C 渍水土壤中的细菌总数 $m(10^4/g)$ 与 γ 体六六六浓度 $x(\mu g/g)$ 的关系。在此降解实验中, 所观测的样本容量 $n = 20$ 。结果观察到: 随着 x 的单调下降, m 表现出先增多而后减少的非单调变化, 并有:

$$m = 164.3 + 725.6x - 360.2x^2$$

按此关系计算, m 与 x 的相关系数为 0.842, 已达 0.001 显著水平。这说明, 式(17)所示 m 与 x 的非线性关系是可信的。

据式(3)和(17), Liu 等建立了可解释农药微生物降解速度规律的基本模型^[11], 即 m 与 x 呈非线性关系的降解动力学模型:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x + k_2x^2 + k_3x^3 \quad (21)$$

$$k_1 = k\zeta_1 > 0 \quad (22)$$

$$k_2 = k\zeta_2 \begin{cases} < 0, \text{当 } (1-\xi)m_0 < (2\xi-1)\lambda x_0 \\ = 0, \text{当 } (1-\xi)m_0 = (2\xi-1)\lambda x_0 \\ > 0, \text{当 } (1-\xi)m_0 > (2\xi-1)\lambda x_0 \end{cases} \quad (23)$$

$$\quad \quad \quad (24)$$

$$\quad \quad \quad (25)$$

$$k_3 = k\zeta_3 < 0 \quad (26)$$

$$\ln \frac{x_0}{x} + \frac{g_2}{g_1 - g_2} \ln \frac{x_0 - g_1}{x - g_1} + \frac{g_1}{g_2 - g_1} \ln \frac{g_2 - x_0}{g_2 - x} = k_1 t \quad (27)$$

$$g_1 = \frac{-k_2 + \sqrt{k_2^2 - 4k_3k_1}}{2k_3} = \frac{\xi x_0}{\xi - 1} < 0 \quad (28)$$

$$g_2 = \frac{-k_2 - \sqrt{k_2^2 - 4k_3k_1}}{2k_3} = \frac{m_0}{\lambda} + x_0 > 0 \quad (29)$$

并进一步得到^[11]:

$$x_f = \frac{k_2 + \sqrt{k_2^2 - 3k_3k_1}}{-3k_3} > 0 \quad (30)$$

$$t_f = k_1^{-1} \left(\ln \frac{x_0}{x_f} + \frac{g_2}{g_1 - g_2} \ln \frac{x_0 - g_1}{x_f - g_1} + \frac{g_1}{g_2 - g_1} \ln \frac{g_2 - x_0}{g_2 - x_f} \right) \quad (31)$$

$$t_{1/2} = k_1^{-1} \left(0.6931 + \frac{g_2}{g_1 - g_2} \ln \frac{x_0 - g_1}{0.5x_0 - g_1} + \frac{g_1}{g_2 - g_1} \ln \frac{g_2 - x_0}{g_2 - 0.5x_0} \right) \quad (32)$$

式(21)及其积分式(27)比式(6)及其积分式(9)更为复杂, 但又更为准确和更具普遍意义。Liu 等讨论过式(21)的 7 种特例^[11]。其中之一是: 当 $\xi = 1$ 时, $k_3 = 0$, 式(21)则变换为式(6), 且 k_1 和 k_2 仍可分别用式(7)和(8)表达, 即式(6)可视为式(21)当 $\xi = 1$ 时的特例。

利用式(27)模拟 r 体六六六在 35°C 渍水土壤中的降解过程, 28.729 天内测定浓度 20 次, 其中初始浓度为 $14.80\mu\text{g/g}$, 结果得到^[11]:

$$\begin{aligned}k_1 &= 0.378/\text{day} \\k_2 &= -0.0233\text{g}/\mu\text{g}/\text{day} \\k_3 &= -0.0000429\text{g}^2/\mu\text{g}^2/\text{day} \\g_1 &= -558.9\mu\text{g/g} \\g_2 &= 15.77\mu\text{g/g} \\g_2/(g_1 - g_2) &= -0.02743 \\g_1/(g_2 - g_1) &= -0.9726\end{aligned}$$

在此条件下, x 与 z 的相关系数为 0.9990, 达到 0.001 显著水平。

虽然式(21)及其积分式(27)表达的基本模型比其各种特例更有普遍性, 但基本模型中的 x 是 z 的隐函数而使其不便计算。同时, 我们注意到, 式(6)及其积分式(9)表达的降解动力学模型一般仍可获得比较满意的模拟结果, 而且式(9)所示的 x 是 z 的显函数而使 x 值更易计算。

四、描述温度对农药消失速度影响的动力学模型

Walker^[16] 以及 Troester 等^[15] 都曾用化学动力学中的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程表达农药降解速度与温度之间的关系:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (33)$$

式中, k 是速度常数, A 是频率因子, E 是活化能, R 是气体常数, T 是绝对温度。按式(33)阿累尼乌斯方程, k 显然是 T 的单调增函数。然而, 必须承认: 当温度处于可降解农药的微生物的最适和最高生长温度之间时, 这些微生物的生长速度以及农药的微生物降解速度都将随温度升高而减小; 当温度高于可降解农药的微生物的最高生长温度时, 微生物降解速度将因这些微生物的死亡而等于零。因此, 农药的微生物降解速度并不是温度的单调增函数。当然, 化学降解速度和挥发速度确随温度升高而单调增加。

对于任何微生物而言, 都有由特定的最低和最高生长温度决定的生长温度范围, 在此范围内有一个繁殖最快的最适生长温度; 高于和低于最适温度都将引起生长速度的下降, 而且以高于最适温度时的下降更快^[14, 15]。Dawes 和 Sutherland 注意到: 在生长温度范围内的中间段, 微生物生长速度与温度的关系可用阿累尼乌斯方程描述; 而在生长温度范围内的较低端和较高端, 实际生长速度都明显小于按阿累尼乌斯方程得到的速度^[5]。

基于上述情况, Zhang 等提出了关于微生物的“生长范围系数” g 的新概念^[17]:

$$g = \frac{4(T-c)(h-T)}{(h-c)^2} \quad (34)$$

式中, T 是环境温度, c 是微生物的最低生长温度, h 是微生物的最高生长温度。显然, g 是取值于闭区间 $[0, 1]$ 之内的一个无量纲变量。当 $T=c$ 或 $T=h$ 时, $g=0$; 而当 $T=(c+h)/2$ 时, $g=1$ 。基于此, Zhang 等建立了关于微生物生长速度常数 k^* 的动力学模

型^[17]:

$$k^* = \begin{cases} \frac{4(T-c)(h-T)}{(h-c)^2} A^* \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right), & \text{当 } c \leq T \leq h \\ 0, & \text{当 } T < c \text{ 或 } T > h \end{cases} \quad (35)$$

式中, A^* 是微生物生长过程的频率因子, E^* 是该过程的活化能, 其他符号意义同前。Liu 等在研究草原放牧生态系统时以若干实例说明: 某些生态模型与物理或化学模型之间存在着逻辑抽象关系上的类似性^[9]。尽管这种类似性往往被忽视, 但它正是我们多年来进行生态建模的依据之一。作为生态模型的式(35)虽与化学模型阿累尼乌斯方程不同, 但二者的类似性是存在的。

据式(33)和(35—36), 并以 m 与 x 呈线性关系的降解动力学模型为基础, Zhang 等建立了可描述温度对农药消失速度影响的动力学模型^[17], 也就是描述式(6)中的 k_1, k_2 与温度之间关系的模型:

$$k_1 = \begin{cases} k_{1a} + k_{1b} = \frac{4(T-c)(h-T)}{(h-c)^2} A_1^* \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) + A_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & \text{当 } c \leq T \leq h \\ k_{1b} = A_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & \text{当 } T < c \text{ 或 } T > h \end{cases} \quad (37)$$

$$k_2 = \begin{cases} k_{2a} + k_{2b} = \frac{4(T-c)(h-T)}{(h-c)^2} A_2^* \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & \text{当 } c \leq T \leq h \\ k_{2b} = A_2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & \text{当 } T < c \text{ 或 } T > h \end{cases} \quad (39)$$

式中, k_{1a} 和 k_{2a} 是农药的生物学消失速度常数, k_{1b} 和 k_{2b} 是农药的非生物学消失速度常数, c 和 h 分别是可降解农药的微生物的最低和最高生长温度, A^* 和 A_2^* 是与该微生物生长过程的频率因子有关的常数, E^* 是该微生物生长过程的活化能, A_1 和 A_2 是与农药非生物学消失过程的频率因子有关的常数, E 是该农药非生物学消失过程的活化能。

观察 γ 体六六六在 1.7—58.9°C 之间 10 种不同温度的渍水土壤中的消失过程, 按式(9)得到 10 组 k_1 和 k_2 值, 再按式(37—40)模拟 k_1, k_2 与 T 的关系, 结果得到^[17]:

$$c = 289.19\text{K} = 16.03^\circ\text{C}$$

$$h = 326.88\text{K} = 53.72^\circ\text{C}$$

$$A_1^* = 426.44/\text{day}$$

$$A_2^* = -194.84\text{g}/\mu\text{g}/\text{day}$$

$$E^* = 16831\text{J}/\text{mol}$$

$$A_1 = 2.7160 \times 10^{20}/\text{day}$$

$$A_2 = -1.3127 \times 10^{20}\text{g}/\mu\text{g}/\text{day}$$

$$E = 1.2828 \times 10^5\text{J}/\text{mol}$$

以上述参数值为条件, 可计算出 k_1 与 T 的相关系数为 0.9998, k_2 与 T 的相关系数为 0.9969, 都已达到 0.001 显著水平。图 2 表达了渍水土壤中 γ 体六六六消失过程的 k_1, k_{1a} 和 k_{1b} 随 T 的变化。

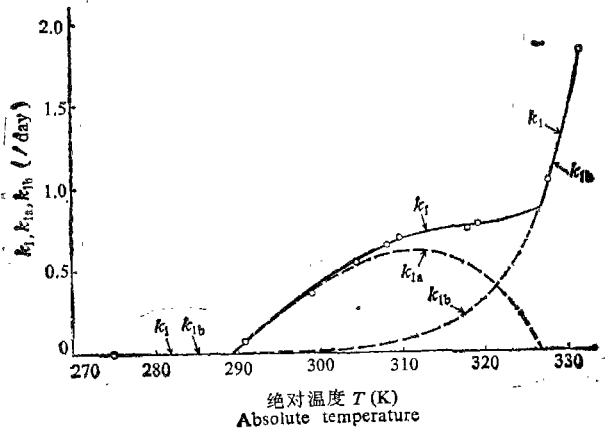


图2 渍水土壤中 γ 体六六六消失过程的 k_1, k_{1a} 和 k_{1b} 随 T 的变化
Fig. 2 The variations with T of k_1, k_{1a} and k_{1b} for γ -BHC loss processes in a submerged soil

求 k_{1a} 对 T 的一阶导数,并使之等于零,则有:

$$2RT^3 - [R(h+c) - E^*]T^2 - (h+c)E^*T + hcE^* = 0 \quad (41)$$

将 h, c, E^* 和 $R(8.3143\text{J/K/mol})$ 的值代入式(41),可得:

$$T = 311.60\text{K} = T_{\text{opt}}$$

T_{opt} ,即 311.60K 或 38.44°C ,就是可降解 γ 体六六六的微生物的最适生长温度。一般说来,许多中温性微生物有一个与人体温度 37°C 大致相当的最适生长温度^[4]。显然,可降解 γ 体六六六的微生物是中温性的,其最适生长温度与许多中温性微生物的最适温度值大体一致。

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. 伍期途、李良谟,1990: 微生物去除味精废水中铵态氮及其动力学。土壤,第22卷5期,245—250,266页。
3. 张水铭、马杏法、安琼、李勋光,1983: 稻田土壤中六六六残留及其对稻米的污染。土壤学报,第20卷1期,79—84页。
4. Atlas, R. M., 1988: Microbiology: Fundamentals and Applications (2nd Edition). Macmillan, New York. 807 pp.
5. Dawes, I. W. and Sutherland, I. W., 1976: Microbial Physiology. Blackwell Scientific Pub., Oxford, 185 pp.
6. Goring, C. A. I.; Laskowski, D. A., Hamaker, J. W. and Meikle, R. W., 1975: Principles of pesticide degradation in soil. In: R. Haque and V. H. Freed (Editors), Environmental Dynamics of Pesticides. Plenum, New York. pp. 135—172.
7. Hamaker, J. W., 1972: Decomposition: quantitative aspects. In: C. A. I. Goring and J. W. Hamaker (Editors), Organic Chemicals in the Soil Environment. Dekker, New York, pp. 253—340.
8. Khan, S. U., 1980: Pesticides in the Soil Environment. Elsevier, Amsterdam, 240 pp.
9. Liu D. S. (刘多森,下同), Cai W. Q. (蔡蔚祺) and Zhu Y. W. (朱媿婉), 1991: A mechanistic model explaining the effect of two-dimensional diffusion of a herd on biomass of natural grasses. Ecol. Modelling, 53: 281—290.
10. Liu D. S. 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), 1988: Study on rate model of microbial degradation of pesticides in soil. Ecol. Modelling, 41: 75—84.

12. Morrill, L. G., Mahilum, B. C. and Mohiuddin, S. H., 1982: Organic Compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 326 pp.
13. Sethunathan, N., Adhya, T. K. and Raghu, K., 1982: Microbial degradation of pesticides in tropical soils. In: F. Matsumura and C. R. Krishna Murli (Editors), Biodegradation of Pesticides. Plenum, New York, pp. 91—115.
14. Sparks, D. L., 1989: Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, San Diego, California, 210 pp.
15. Troester, S. J., Ress, F. A., Felsot, A. S. and Rucsink, W. G., 1984: Modelling of the Persistence of Pesticides Applied to the Soil. Pudoc, Wageningen, 149 pp.
16. Walker, A., 1974: A simulation model for prediction of herbicide persistence. J. Environ. Quality, 3: 396—401.
17. Zhang, S. M., Liu D. S., Wang Z. S. (汪枏生) and Ma X. F. (马杏法), A kinetic model describing the effect of temperature on the loss rate of pesticides in soil. Ecol. Modelling, (Accepted November 1992).

STUDY ON MODELLING FOR DEGRADATION KINETICS OF PESTICIDES IN SOIL

Liu Duosen, Zhang Shuiming, Li Zhengao,

Pan Yinghua and Wang Zongsheng

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

Summary

Through experiments, this paper verifies a rate model for microbial degradation of pesticides: $-dx/dt = kxm$, where x is the concentration of pesticide at time t , k the rate constant, and m the number of pesticide-degrading microorganisms at time t . For microbial degradation of γ -BHC in a submerged soil, there was a strong positive correlation between $-dx/dt$ and xm (the product of x and m) where x is the concentration of γ -BHC, and m the bacterial count. According to a nonlinear relation between m and x : $m = \zeta_1 + \zeta_2x + \zeta_3x^2$ (ζ_1 , ζ_2 and ζ_3 are constants), there was a significant correlation between the bacterial count and the concentration of γ -BHC. This paper further discusses kinetic models describing the effect of pesticide concentration and temperature on the loss rate of pesticides in soil.

Key words Pesticide, Degradation, Kinetic model