

γ 异构体与 α 异构体具有相似的规律, 唯程度比 α 体表现较弱.

结 语

一、通过对比分析, 证明提出的吸收指数概念能较好的表达植物对六六六各异构体的吸收性能.

二、在施药情况下, 小麦籽粒和土壤中的 DDT 呈正相关, 但六六六不相关. 由于在施药时作物地上部分参与吸收, 这种关系可能是不稳定的.

三、在未施药情况下, 小麦各部分对土壤六六六的吸收以根最高, 茎叶稍低, 籽粒最低. 小麦各部分对六六六的吸收, 随土壤含量增高而增大. 以吸收率计, 则土壤含药量越高, 吸收率越低.

α 、 γ 异构体在小麦各部分中的百分组成与 β 体呈相反趋势, α 、 γ 体随土壤、根、茎叶、籽粒次序增大, β 体随土壤、根、茎叶、籽粒次序而减小, 表现出明显不同的吸收性能.

参 考 文 献

- [1] 龚坤元, 关于农药环境毒理的研究问题, 环境科学情报资料, 第 1 期(1977.11).
- [2] Morrison, H. E. et al., *J. Econ. Entomol.*, 41, 374—378 (1948).
- [3] Lichlenstein, E. P., *J. Agri. Food Chem.*, 7, 430—433 (1959).
- [4] Beall, M. L., Jr., et al., *Agron. J.*, 61, 571—575 (1969).
- [5] Nash, R. G. et al., *J. Environ. Qual.*, 2, 269—273 (1973).
- [6] Beall, M. L., Jr., et al., *Agron. J.*, 63, 460—464 (1971).
- [7] Guenzi, W. D. et al., *Soc. Amer. Proc.*, 34, 443—477 (1970).
- [8] 金沢 纯, 农技研报告, 25, 142—154(1971).
- [9] Beestman, G. B., et al., *Agron. J.*, 61, 247—250 (1969a).
- [10] Beestman, G. B., *ibid*, *Agron. J.*, 61, 390—392 (1969).
- [11] Beall, M. L., Jr., et al., *J. Environ. Qual.*, 1, 283—288 (1972).
- [12] Caro, J. H., *J. Agr. Food Chem.*, 19, 78—80 (1971).
- [13] 盐田悠贺里、田边仁志、尾崎典光, 水田土壤中 BHC (666) 的残留及其向稻草的运转, 植物生态学译丛, 第二集, 姜恕译, 1975 年.

试用数学方法预报土壤中农药积累残留量

梅 世 俊 施 昌 亚

(浙江省化学工业研究所)

近三、四十年来, 化学农药对防病灭虫除草、确保农业丰收起了很大作用. 然而, 由于化学农药大量使用, 环境(土壤、水质、空气)受到不同程度的污染. 但是, 人们认为, 在今后相当长时期内, 化学农药仍将在防病灭虫除草方面起主导作用.

化学农药污染环境一般通过两个渠道: 一是农田使用农药; 一是农药生产过程中三废的排放.

农药进入土壤一般有三种途径: (1) 为杀灭土壤害虫直接施入土壤中; (2) 在叶面喷撒过程中药剂落入土壤中; (3) 由于风吹、雨淋而飘移、洗淋到土壤中. 这说明: 农药使用方法尽管不同, 但其最终结果是大部分都落在土壤中(在 10—30 厘米深度以内)^[4,5,7], 只有很少部分留在植物体内外.

农药进入土壤后, 要通过物理的(飞散、蒸发、流失)、化学的(氧化、水解)和生物化学

的(微生物或酶的)作用而被分解、消失.如果某种农药(如有机氯农药)的性质较稳定,分解消失速度缓慢,那末这种农药在土壤中就会积累,从而污染土壤.相反,如果某种农药(如有机磷、氨基甲酸酯类农药)分解消失快,在土壤中就不会造成积累,因而就不会污染土壤.

为了合理使用农药,农药在土壤中累积残留量的预报工作就具有重要意义.实地采样分析无疑是这种预测预报工作基本的可靠的重要方法,而采用数学方法来预测预报农药在土壤中累积残留量的研究工作,在国外已引起重视,本文就这方面内容作简要的介绍.

一、原理和公式

国内外不少学者认为,农药在土壤中的消失犹如放射性物质衰变一样,大致可用一级反应动力学公式来表示^[1,4,7].这就是说,在任何瞬间,假定其他因素不变,农药消失速度仅取决于当时该农药所存在的浓度.即:

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

式中 c 为农药在 t 时的浓度, t 为时间, k 为农药消失速度常数.

解微分方程(1)并用初始浓度 c_0 得:

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2)$$

设农药消失一半的时间(即半衰期)为 $t_{\frac{1}{2}}$, 此时 $c = \frac{c_0}{2}$, 代入(2)式得:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

由此可见,对一级反应来说,农药的半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ 是一常数. 农药在土壤中的降解曲线如图1.

由(3)式得 $k = \ln 2 / t_{\frac{1}{2}}$, 代入(2)式得.

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln 2 \times t / t_{\frac{1}{2}},$$

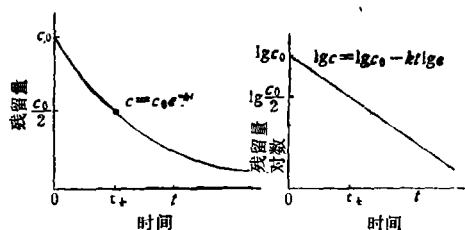


图1 农药降解(消失)理论曲线

换成以10为底的对数得:

$$\lg \frac{c_0}{c} = 0.301 \frac{t}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

设

$$f_1 = c / c_0 \quad (5)$$

若每年定期施药一次,每次施药量相同,第 n 年施药后的农药累积残留量可用下式计算:

$$\frac{r_a}{c_0} = 1 + f_1 + f_1^2 + f_1^3 + \cdots + f_1^{n-1} \quad (6)$$

施药无限年次后农药累积残留量极限值为:

$$\left(\frac{r_a}{c_0} \right)_{\infty} = \frac{1}{1 - f_1} \quad (7)$$

如果在第 n 年施药前,累积残留量可用下式计算:

$$\frac{r_b}{c_0} = f_1 + f_1^2 + f_1^3 + \cdots + f_1^{n-1} \quad (8)$$

施药前其极限累积残留量为:

$$\left(\frac{r_b}{c_0} \right)_{\infty} = \frac{1}{1 - f_1} - 1 \quad (9)$$

以上各式中: f_1 为施药一年后留下的分数, r_b 、 r_a 分别为第 n 年施药前后的累积残留量. n 为年数,当第 n 年施药后,则等于施药次数.

至此我们可以得出这样的结论: 如果知道某农药在土壤中的半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ (见表1), 就可以应用上面的(4)(5)(6)(7)(8)(9)等公式来计算土壤中农药的残留量、累积残留量和累积残留量的极限值.

表 1 各种农药在土壤中消失的半衰期^[3, 6, 9]

农药名称	半衰期
艾氏剂	15 年
DDT	15 年
林丹	15 年
氯丹	15 年
狄氏剂, BHC	2—4 年
氨基甲酸酯类杀虫剂	0.02 年
有机磷杀虫剂	0.02—0.2 年
含铅、砷、铜、汞类农药	10—30 年
三嗪类除草剂	1—2 年
苯醚类除草剂	0.2—1 年
取代脲类除草剂	0.3—0.8 年
除草定	0.5 年
2,4-D	0.1—0.4 年
2,4,5-T	0.1—0.4 年
拿草特	58 天
有机氮农药	7—28 天
1,3-二氯丙烯	26 天(15℃) 23 天(20℃)
杀草丹	20 天
除草醚	7 天
稗草烯	1 天(35℃)
伏杀磷	3—7 天

二、公式应用

(一) 计算残留量及作降解曲线

由表 1 知除草醚的半衰期为 7 天, 我们可以根据(4)式分别算出 3、5、7、10、12、19、24 天的残留量, 其计算值与中国农林科学院农业生物所在室温中所测得实际值差别不大, 见表 2。

伏杀磷降解实测曲线和理论曲线比较如图 2。由表 1 得知伏杀磷在土壤中半衰期为 3—7 天, 如果取平均值 5 天, 初始浓度为 10 ppm, 代入公式(2)和(3)得 $c = 10 \cdot e^{-\frac{0.693}{5}t}$,

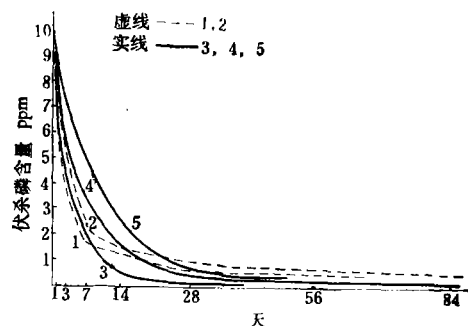


图 2 伏杀磷(phosalone)降解的实测曲线和理论曲线

- ①伏杀磷在 Matapeake 肥土中实测降解曲线
 ②伏杀磷在 Monmouth 细沙土中实测降解曲线
 ③ $c = 10 \cdot e^{-\frac{0.693}{3}t}$ ④ $c = 10 \cdot e^{-\frac{0.693}{5}t}$
 ⑤ $c = 10 \cdot e^{-\frac{0.693}{7}t}$

以此式作曲线与国外的实测降解曲线^[7]是十分相似的。对半衰期 3 天的 $c = 10 \cdot e^{-\frac{0.693}{3}t}$ 也是如此。

(二) 计算极限累积残留量

设某农药半衰期为一年, 如每年定期施药一次, 且每年施药相同(即与 c_0 相同), 根据(4)(5)(7)式得: $f_1 = \frac{1}{2}$, $\left(\frac{r_a}{c_0}\right)_\infty = 2$, 可用图 1 和图 3 来证明这点。

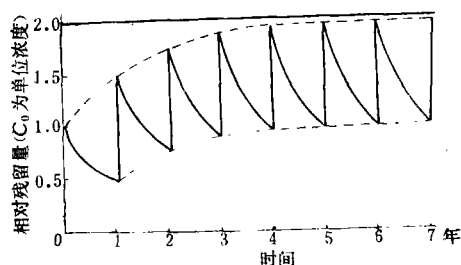


图 3 半衰期为一年, 每年施药一次情况下农药在土壤中累积曲线

表 2 除草醚的实测值和计算值的比较

结果 \ 施药后时间(天)	1	3	5	7	10	12	19	24
残留量(ppm)								
实 测 值	2.86	2.64	2.06	1.48	1.13	0.91	0.47	0.25
计 算 值		2.13	1.74	1.43	1.06	0.87	0.44	0.27

上图表明: 1. 由于施药是间断的, 而降解是连续的, 故呈锯齿形; 2. 上面虚线渐近于 2, 说明对半衰期为一年的农药在土壤中的累积残留量的最大值不会超过初始浓度(c_0)的 2 倍, 而下面的虚线表示施药前的累积量, 最大值接近 c_0 。

对半衰期不同的农药, 也同样可以算出它的极限(或最大值)残留量, 见表 3。

表 3 一年定期施药一次, 半衰期不同的农药的极限累积残留量

半衰期 (月)	极限累积残留量(c_0 单位浓度)		
	施药后 $\left(\frac{1}{1-t_1}\right)$	t_1	施药前 $\left(\frac{1}{1-t_1} - 1\right)$
1	1.00	0.000244	0.00
2	1.02	0.0156	0.02
3	1.07	0.0625	0.07
4	1.14	0.125	0.14
5	1.23	0.189	0.23
6	1.33	0.250	0.33
7	1.44	0.305	0.44
8	1.55	0.354	0.55
9	1.66	0.397	0.66
10	1.77	0.435	0.77
11	1.89	0.470	0.89
12	2.00	0.500	1.00
24	3.41	0.709	2.41
36	4.85	0.794	3.85
48	6.29	0.841	5.29
120	14.9	0.933	13.9

如果把一年的施药量等分几次施药, 如等分四次施药, 此时 $t = 3$ 个月, 据 (4) (5) (7) 式可以同样算出各种农药的极限累积残留量, 见表 4。

表 3、4 说明, 对半衰期为 10 年的农药讲, 如果每年施药一次, 施药后的极限累积残留量为初始浓度(c_0)的 14.9 倍; 如果把一年的施药量等分四次施, 则施药后的极限累积残留量为初始浓度(c_0)的 14.55 倍。从而说明, 对半衰期很长的农药来说, 一年施一次和一年等分四次施, 极限累积残留量差别不大。即从残留角度讲这种施药方法的意义不大。

表 4 一年施药量等分四次施药, 半衰期不同的农药极限累积残留量

半衰期 (月)	极限累积残留量(c_0 单位浓度)	
	施药后	施药前
1	0.29	0.04
2	0.39	0.14
3	0.50	0.25
4	0.62	0.37
5	0.73	0.48
6	0.85	0.60
7	0.97	0.72
8	1.09	0.84
9	1.21	0.96
10	1.33	1.08
11	1.45	1.20
12	1.57	1.32
24	3.01	2.76
36	4.45	4.20
48	5.90	5.65
120	14.55	14.30

相反半衰期短的农药采用这两种施药方法结果就大不一样。半衰期越短, 差别越大。

如果我们把上面两种施药方法的累积残留情况用图表示, 则如图 4 所示。

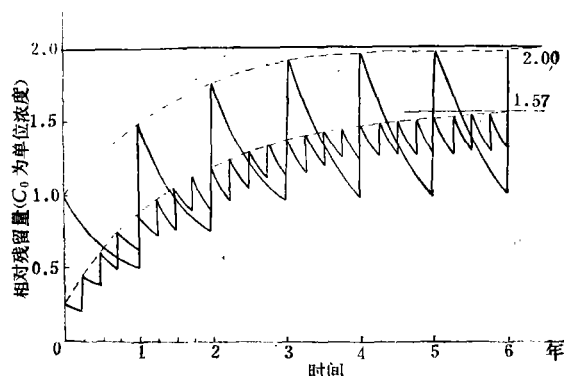


图 4 每年一次施药与等分四次施药两种情况下, 半衰期一年的农药累积残留量

三、讨 论

以上数学模型的基础在于, 认为农药在土壤中是按一级反应动力学规律消失的, 其重要特征是假设农药的半衰期不变。事实上由于土壤类型、温度、湿度、微生物等因素的

影响,半衰期是有较大变化的,消失规律也可按二级、半级、零级和 Michaelis-Menton 动力学规律消失。

正因为上述这些原因,按一级反应动力学得到的计算值与实际值会有误差。如果能对某种农药在某种土壤中的行为进行反复研究,测得比较准确的半衰期,并确定符合一级反应动力学,那末这种计算值对实际值的误差就会减少很多,从而使预测预报工作做得更好。

主要参考文献

- [1] *Organic Pesticides in the Environment*, Ed. Robert Gould, P.122-131, American Chem. Soc. Pub., Washington D. C. 1966.
- [2] *Pesticides, 3rd International Congress of Pesticide Chemistry*, Helsinki, 1974, West Germany, Stuttgart Thieme, 1975.
- [3] Robert L. Metcalf, *Advances in Environment Science*, Vol. 5, Ed. by J. N. Pitts and R. L. Metcalf, John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
- [4] 后藤真康,农业および园艺, 1973 年 1 号, 編集发行人及川伍三治, 想即出版社, 株式会社养贤堂(东京都文京区).
- [5] 金沢纯, 农业および园艺, 1971 年 11.12 号.
- [6] Dominique Ambrosi, P. C. Kearney & J. A. Macchia. *J. Agri. Food Chem.*, **25** (2), 342 (1977).
- [7] 川原哲城, 植物防疫, 1973 年 **27**(10), 402—406, 发行人远藤武雄, 日本植物防疫协会编
- [8] 高瀬巖, 植物防疫, 1976 年, **30** (8), 302—306.
- [9] 锹塚昭三, 植物防疫, 1973 年, **27**(10), 407—413.

天然放射性元素在腐植酸原料中的分布和变化

马玉琴 袁群茂 杨 磊 于明珠
路敦柱 刘正梅 史洪林 梁金虎

(中国科学院生物物理研究所)

一、概 况

腐植酸类肥料是一种功效多、肥效高的天然有机化肥,现已在全国各地普遍推广使用。这种肥料是由腐植酸含量较高的泥炭、褐煤和风化煤等为原料制成的,也有的不经化学加工就直接上地的。腐植酸是在成煤和煤类风化过程中逐渐形成的,它的主要成分为羟基芳香族羧酸的复杂混合物。是一种具有亲水性的胶体物质,有较大的吸附表面和较强的离子交换性能^[1]。

腐植酸原料中的铀、钍和镭是天然放射性元素,主要是以络合物形式存在;而⁴⁰K、⁸⁷Rb 和 ²¹⁰Pb 等化学性质活泼的元素也常被腐植酸

胶粒吸附沉淀,因此增加了腐肥的放射性含量。据报导^[2,3]大多数煤、石油、油页岩工业矿床都含有铀,美国某些劣质煤中铀含量为 0.005—0.1%,瑞典泥炭中铀达到 900ppm,苏联泥炭中铀为 $9.0 \times 10^{-4}\%$ 。虽然早在本世纪初就发现煤中有天然放射性元素的富集,但直到最近才注意到由用煤所带来的污染。在有些情况下,由烧煤和石油电厂所释放到大气中的放射性灰尘,其所占最大允许浓度的份额要比核反应堆还大^[4]。英国每克煤含 ²²⁶Ra $0.05—0.3 \times 10^{-12}$ 居里,所以认为烧煤是氡污染的主要来源。因此,研究天然放射性元素在腐肥及其原料中的分布和变化规律,掌握其放射水平和涨落趋势是腐肥应用中要解