

氯化苦在表层土壤的挥发运移实验及数值模拟

黄国强, 李 凌, 李鑫钢

(天津大学化工学院, 天津 300072; E – mail: xingli@tju.edu.cn)

摘 要: 在土柱通风的挥发运移实验中, 当孔隙流速为 $0.013\text{ 1 cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 经 2.5 d 后土壤熏蒸剂氯化苦在表层土的含量由 $200\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至一半, 9 d 后基本不残留; 将气速提高至 $0.021\text{ 0 cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 后, 挥发半衰期缩短为 1 d, 共需 5 d 即可全部挥发。本文通过一维传质模型的数值模拟可以预测挥发效果, 在前期和中期与实验结果吻合较好, 但在后期产生较大偏差。

关键词: 氯化苦; 挥发; 土壤; 数值模拟

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)06 – 0417 – 03

A Lab Investigation and Numerical Modeling for Volatilization of Chloropicrin from Topsoil

HUANG Guo-qiang, LI Ling, LI Xin-gang

(School of Chemical Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072 China)

Abstract: After 2.5 day's ventilation test in soil column at $0.013\text{ 1 cm} \cdot \text{s}^{-1}$, the chloropicrin content in topsoil declines from $200\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to a half, and it tends to zero after 9 days. The half remnant time will be cut down to 1 day if the aeration speed accrues to $0.021\text{ 0 cm} \cdot \text{s}^{-1}$. A numerical simulation with balance mass transfer model is presented in this paper, which can accord with the test on initial – and – metaphase, but it will results in a great error at last period.

Keywords: chloropicrin; volatilization; soil; numerical simulation

氯化苦(三氯硝基甲烷, CCl_3NO_2)作为土壤熏蒸剂是溴甲烷的一种替代产品,主要用于大棚经济作物种植前对耕作层进行杀虫和灭菌,在东北、华北和山东等地使用较多。因其水溶性和毒性较高,在土壤中残留易为根系吸收而引发食物中毒事件。氯化苦在土壤中的残留取决于挥发作用的大小,挥发效应是许多农药在土壤中消失的主要途径^[1],也是构成大气中农药污染的重要来源^[2]。

挥发作用除了涉及农药的亨利常数、水溶度外,还与土壤吸附性质、含水量和气相流动状况等有关^[3]。农药在土壤中的挥发效应可由实验确定,早期多以挥发箱实验^[4]为基础,由于这类方法只涉及少量土样,对吸收剂的选择和痕量测试的要求很高,而且在尺度上也较难反映田间实际。近年来 Ji^[5]、Gan^[6]分别利用土柱实验等方法研究了溴甲烷的挥发过程,但对氯化苦的相关研究尚未见报道。本文通过土柱通风试验分析氯化苦从表层土壤中的挥发过程,并建立传质运移模型进行数值模拟。

1 材料与实验

1.1 土柱通风装置

试验土柱采用 $\phi 90\text{ mm} \times 1\text{ 000 mm}$ 的有机玻璃柱,其外套挡光层以防光解,底部采用氮气按一定流量通入(采用氮气是为消除生物降解),侧壁 5 个气相采样点将柱高 6 等分,柱顶气路通过六通阀与气相色谱相联(图 1)。

图 1 土柱通风装置

Figure 1 Ventilation diagram of soil column in the present test

1.2 仪器、试样和数值模拟软件

仪器: ① AutoSystem XL 型气相色谱(美国 PE 公司),配 Turbochrom 4.1 工作站、六通定量阀、FID 检测器; ② 色谱用 DGH – 300 型高纯氢气发生器(天津

蓝珂科技公司); ③色谱用 WYK-2 型无音无油空压机(天津蓝珂科技公司)。

试样: ①土壤: 取自天津静海的壤土, 0—20 cm 耕作层, 经风干、紫外线灭菌后过 40 目筛孔备用; ②水: 二次蒸馏水; ③氯化苦: 纯度> 99. 5% (大连染料化工有限公司); ④甲醇: 分析纯, 含量不少于 99. 5% (天津化学试剂二厂); ⑤氮气: 99. 999% 的高纯氮(天津伯克气体公司)。试样中③、④分别经重蒸馏后使用。

软件: PHEONICS 3. 3 模拟计算程序(英国 CHAM 公司)。

1. 3 实验与测试

1. 3. 1 色谱条件及标准曲线测定

色谱柱(PE-5 型标准柱): 30 m×0. 53 mm(i. d) ×1. 5 μm(膜厚), 聚硅氧烷(5% 苯基+95% 甲基) 玻璃毛细柱。色谱条件: 汽化室 150 ℃, 柱温 130 ℃ 恒定, 检测器温度 200 ℃, 空气流量 300 mL·min⁻¹, H₂ 流量 50 mL·min⁻¹, 载气(N₂) 流量 2 mL·min⁻¹, 分流比为 10: 1。外标法峰面积定量, 标准溶液进样量 0. 3 μL, 待测气相进样量 1 mL。

用称重法准确称取 500 mg 氯化苦于 10 mL 容量瓶后加入甲醇至刻度, 得到的溶液再分别稀释至 1/2 倍、1/5 倍、1/10 倍和 1/25 倍浓度。按以上色谱条件测定各标准溶液的响应峰面积。

1. 3. 2 土柱通风挥发实验

取土样 9 100 g 置于预混器中, 均匀加入 900 mL 氯化苦的饱和水溶液(浓度标定为 1 991. 8 mg·L⁻¹), 充分搅匀后迅速转入土柱中, 稍压实后封闭土柱, 静置 72 h。用精密注射器在柱侧壁各取样口抽取土壤气相 1 mL 送气相色谱检测, 待土柱轴向氯化苦蒸汽浓度分布均匀后开始通风试验, 调节氮气流量至设定值。土柱顶部排出气相采用六通阀定量进样, 侧取样口采用注射器进样(均为 1 mL), 柱顶、柱侧均间隔 12 h 采样 1 次, 每次取 3—5 个平行样进行色谱分析。以上实验与测试在室温 20 ℃±2 ℃下完成。

考虑到通常状况下表层土壤的孔隙中气体渗流速度很小(0. 03 cm·s⁻¹ 以下)^[7], 本实验通风流量分别在设定为 80 mL·min⁻¹ 和 50 mL·min⁻¹ 两种情况下进行(对应孔隙流速分别为 0. 021 0 cm·s⁻¹ 和 0. 013 1 cm·s⁻¹), 其它条件相同。

2 挥发运移过程的数值模拟

本试验可对氯化苦挥发运移过程进行一维质量衡算, 并假定土壤对氯化苦的吸附为线性平衡, 以及

农药在土壤气相和土壤溶液间形成亨利平衡。数学模型如下:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} + \theta_l \frac{\partial C_l}{\partial t} + \rho \frac{\partial C_s}{\partial t} = \theta_g D_v \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - \theta_g \nu_g \frac{\partial C_g}{\partial x} \tag{1}$$

$$C_s = K_{oc} f_{oc} C_l \tag{2}$$

$$C_g = H C_l \tag{3}$$

定解条件:

$$t = 0: \quad C_g = C_{g,0} \tag{4}$$

$$t > 0: \quad x = 0 \quad C_g = 0$$

$$x = 1 (\text{柱顶}) \quad \frac{\partial C_g}{\partial x} = 0 \tag{5}$$

式中: C_g 为气相浓度(kg·m⁻³); $C_{g,0}$ 为气相浓度初值(kg·m⁻³); C_l 为液相浓度(kg·m⁻³); C_s 为吸附相浓度(kg·kg⁻¹); ρ 为土壤容重(kg·m⁻³); ν_g 为气相孔隙流速(m·s⁻¹); θ_g 为土壤中气相体积分率; θ_l 为土壤体积含水率; D_v 为农药通过土壤的蒸汽扩散系数(m²·s⁻¹); K_{oc} 为农药吸附系数(m³·kg⁻¹); f_{oc} 为土壤中有机的百分比含量; H 为无因次亨利常数。

以上传质运移模型是关于气相浓度 C_g 的对流-扩散方程, 可采用 PHEONICS 程序进行数值模拟计算。本文中模型参数的拟定如表 1 所示。

表 1 数值模拟的参数确定
Table 1 Establishment of values of modeling parameters

符号	参数值	数据来源
ν_g	$2.096 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}; 1.310 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	设定
θ_g	0.205 1	设定
θ_l	0.141 5	设定
$C_{g,0}$	$6.509 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	测定
ρ	1 430 kg·m ⁻³	测定
f_{oc}	0.019 71	测定
K_{oc}	0.118 4 m ³ ·kg ⁻¹	文献[8]
D_v	$6.461 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	文献[9]
H	0.080 94	文献[10]

3 结果与分析

3. 1 色谱定量分析的标准曲线

由氯化苦的甲醇标准溶液测得标准曲线如图 2 (相关系数 0. 999 3)。本测试条件下, 氯化苦的保留时间为 4. 2 min, 最低检测限为 0. 5 ng。

3. 2 氯化苦挥发的实验分析

对不同时刻柱顶排出气相进行色谱监测, 得到两种通风流量下对应的峰面积-时间曲线(A-T 曲线)。由色谱条件和标准曲线可得待测气相样品中氯化苦含量与峰面积的关系:

$$m = 4.6187 \times 10^{-8} A + 3.7365 \times 10^{-9} \tag{6}$$

式中: m 为氯化苦质量(g); A 为峰面积(万 μV·s)。

图 2 色谱标准曲线

Figure 2 Standard curve for chromatogram of chloropicrin

对 A-T 曲线进行面积积分后即可确定任意时刻已挥发出来的农药质量及其占原体系农药总量的比例(即挥发率 R),由此可得 R-T 曲线。将 A-T 曲线、R-T 曲线分别列于图 3。

图 3 柱顶采样峰面积和挥发率随时间变化

Figure 3 Variation of sampling areas from column top and evaporation rates

图 3 结果显示,土壤空气的流动状况对挥发作用影响很大,高气速下峰面积值下降趋势更为显著。在 $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的通风条件下,氯化苦的挥发半残留时间仅为 1 d 左右,而 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,大约需要 2.5 d 才能散失一半。此外,两种通风条件下末期的残留都存在拖尾现象,分别经历 5 d 和 9 d 的挥发过程才能使氯化苦基本不残留,说明氯化苦从土壤中的挥发是一个渐进过程,在初期速率较大,而后期逐渐缩小,这种拖尾现象与土壤颗粒对农药的吸附有关。

3.3 实验结果与数值模拟结果的对比较证

将 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 通风条件下 12 h、96 h 和 192 h 的土壤气相浓度沿柱轴方向分布的实验分析数据和

表 2 土柱气相浓度分布的实测值和模拟值($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 Practical and simulating values of gaseous concentrations in soil column($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

取样口*	12 h			96 h			192 h		
	计算	实测	偏差	计算	实测	偏差	计算	实测	偏差
1	3 282	3 483	-5.8%	1 349	1 484	-9.1%	0	ND**	—
2	4 398	4 473	-1.7%	1 807	1 928	-6.3%	28.9	47.7	-39%
3	4 907	5 083	-3.5%	2 235	2 427	-7.9%	211	260	-19%
4	5 588	5 423	3.0%	2 498	2 613	-4.4%	354	460	-23%
5	5 741	5 536	3.7%	2 564	2 679	-4.3%	428	497	-14%

* :序号沿柱下端至上; * *:ND 表示检测不出。

本文模型的数值模拟计算结果列于表 2。

由表 2 数据可看出,在挥发试验的中、前期,模拟计算值与实测值偏差在 10% 之内,因而土柱通风试验数据基本可由上述模型方法预测。但在试验后期,二者偏差较大,甚至超过 30%,且均为负偏差,说明此时土壤对农药有很强的束缚作用,计算模型对挥发效果的预测过于乐观。

4 讨论

土柱通风试验可以描述氯化苦在表层土壤中挥发及残留的动态变化规律,其方法简便易行。同时也可根据土壤特性、农药性质和初始条件用传质运移模型作初步预测。线性平衡假设的数值模拟结果在中前期比较理想,但在后期将导致较大偏差。其主要原因是,通风后期土壤对少量残留的氯化苦吸附作用很强,农药的迁移还来不及供应土壤对其的吸附,即吸附、解吸不能达到平衡,因而式(2)中线性平衡吸附的假设不能适用,应进一步考虑建立土壤对农药的动力学吸附模式。

参考文献:

[1] Mayer R, Letey J, Farmer W J. Models for predicting volatilization of soil incorporated pesticides[J]. *Environ Sci Technol*, 1974, 4: 420 - 424.

[2] 叶常明. 多介质环境污染研究[M]. 北京:科学出版社,1997. 41 - 42.

[3] Yates S R, Papiernik S K, Gao F. Analytical solutions for the transport of volatile organic chemicals in unsaturated layered systems[J]. *Water Resour Res*, 2000, 36(8): 1 993 - 2 000.

[4] Burkhard N, Guth J A. Rate of volatilization of pesticides from soil: Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system[J]. *Pestic Sci*, 1981, 12(1): 37 - 44.

[5] Jin Y, Jury W A. Methyl bromide diffusion and emission through soil columns under various management techniques[J]. *J Environ Qual*, 1995, 24: 1 002 - 1 009.

[6] Gan J, Yates S R, Wang D. Effect of soil factors on methyl bromide volatilization after soil application[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1 629 - 1 636.

[7] Taylor A W, Spencer W F. Volatilization and vapor transport processes [A]. In: Pesticides in soil environment: processes, impacts and modeling[C]. *Soil Sci Soc Am Ser*, 1990, 2: 213 - 269.

[8] Rao P, Davidson J M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models[A]. In: Overcash M R, Davidson I M eds. : Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution[M]. Arbor, New York, 1980.

[9] 王连生. 有机污染物化学(上)[M]. 北京:科学出版社,1990. 379 - 381.

[10] Suntio L R, Shiu W Y, Mackay D. Critical review of Henry's law constants for pesticides[A]. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology[C]. Springer - Verlag, New York, 1988.