

Andrzej GREGORCZYK¹, Maria SWARCEWICZ²

PORÓWNANIE WYBRANYCH KINETYCZNYCH MODELI ZANIKANIA HERBICYDÓW W GLEBIE

COMPARISON OF SELECT KINETIC MODELS OF HERBICIDES DEGRADATION IN SOIL

¹ Katedra Agronomii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin, e-mail: andrzej.gregorczyk@zut.edu.pl

² Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Abstract. The aim of the paper was to use of three types of mathematical function: the single first-order degradation kinetics (SFO), Gustafson and Holden model (FOMC) and the simple linear bi-phase model, for quantification of the fate of pesticides in soil. For instance data from laboratory study of dissipation of atrazine in soil was used. Numerical methods using for estimate of structural coefficients of degradation models of this herbicide. For every models assessed the values of 50, 90 and 100% dissipation time of substance active. Mathematical equations and figures of first derivative of functions were presented as the analysis of atrazine degradation process. Accomplishment of estimate adequately of using models. To the last degree of the kinetics criteria of degradation of substance active and the statistics criteria make good the Gustafson and Holden model. In this work find that analysis of degradation rate is valuable of study integration of kinetics degradation herbicides in soil.

Słowa kluczowe: analiza regresji, atrazyna, czas rozkładu, gleba, model matematyczny, szybkość rozkładu.

Key words: atrazine, degradation rate, degradation time, mathematical model, regression analysis, soil.

WSTĘP

Szczególne znaczenie wśród związków organicznych, ze względu na powszechność stosowania, trwałość w środowisku oraz właściwości toksyczne, mają herbicydy, czyli środki fitotoksyczne, używane do niszczenia niepożądanego roślinności. Mogą one przenikać do gleby, wody, powietrza a nawet produktów spożywczych i paszowych, stanowiąc zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Problem przemieszczania się herbicydów w agrocenozie wzbudza coraz większe zainteresowanie ekologów, rolników i chemików.

Gleba postrzegana jest jako środowisko niejednorodne i zmienne, w którym trwałość środków ochrony roślin określają liczne czynniki fizyczne, chemiczne i biologiczne (Walker 1987, Kah i in. 2007, Marecik i in. 2008). Trwałość substancji biologicznie czynnej w środowisku określa się za pomocą tzw. czasowych punktów końcowych, a zwłaszcza czasu połowicznego

zaniku. Zanikanie to jest procesem złożonych przemian fizykochemicznych i biologicznych, w wyniku których zawartość macierzystej substancji aktywnej maleje z czasem. (Shaner i in. 2007, Juhler i in. 2008).

Rozkład związku organicznego na drodze chemicznej, biochemicznej czy fotochemicznej można wyrazić kinetyką reakcji pierwszego rzędu (kiedy szybkość rozkładu jest w przybliżeniu proporcjonalna do stężenia). W rzeczywistości przebieg procesu odbiega od tej hipotetycznej reakcji (Beulke i Brown 2001). Gustafson i Holden (1990) zaproponowali model nieliniowy, oparty na funkcji potęgowej. Hamaker i Goring (1976) zauważyli, że w pierwszym etapie szybkość zanikania jest o wiele większa niż w drugim. Często więc rozpatruje się ją jako dwuetapową kinetykę zanikania herbicydu w glebie. Teoretycznie najprostszym modelem matematycznym tego typu jest liniowy model dwufazowy, który tworzą dwie proste różniące się znacznie wartościami współczynnika kierunkowego (Swarzewicz i in. 2011).

Ogólnie modele zanikania herbicydów w glebie można podzielić na klasyczne modele według kinetyki reakcji I-rzędowej, modele nieliniowe i modele dwuetapowe.

Celem pracy było zastosowanie trzech reprezentatywnych funkcji matematycznych: reakcji I rzędu, Gustafsona i Holdena (1990) oraz liniowej dwufazowej do opisu rozkładu wybranego herbicydu w glebie, a także ocena stopnia adekwatności dopasowania tych modeli do danych doświadczalnych. Istotnym celem niniejszego opracowania było też wykorzystanie pierwszych pochodnych funkcji degradacji po czasie, czyli zbadanie zmian szybkości zaniku substancji aktywnej w glebie.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach własnych użyto do analizy rozkładu substancji biologicznie aktywnych trzech różnych modeli. Pierwszy z nich to równanie kinetycznej reakcji nieodwracalnej I rzędu, którego rozwiązaniem jest funkcja:

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

gdzie: C – stężenie aktualne (mg kg^{-1})

C_0 – stężenie początkowe (mg kg^{-1})

k – stała szybkości rozkładu (d^{-1})

t – czas (d).

Ważną wielkością jest czas, po którym aktualne stężenie herbicydu zmniejszy się do połowy początkowej wartości (tzw. czas połowicznego zaniku) DT_{50} :

$$DT_{50} = \ln 2/k \quad (2)$$

Czas, po którym stężenie początkowe spadnie do 10% początkowej wartości, jest równy:

$$DT_{90} = \ln 10/k \quad (3)$$

Teoretycznie całkowity rozkład substancji czynnej wystąpi zgodnie z granicą:

$$DT_{100} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln(C_0/C)}{k} = \infty \quad (4)$$

Szybkość zaniku herbicydu można obliczyć z równania różniczkowego:

$$-\frac{dC}{dt} = C_0 k \exp(-kt) \quad (5)$$

W pracy zastosowano też model Gustafsona i Holdena (1990), który można przedstawić funkcją potęgową:

$$C = C_0 (1 + \beta t)^{-\alpha} \quad (6)$$

gdzie: α , β – stałe parametry.

Wartości czasów zaniku DT oblicza się z zależności:

$$DT_{50} = \frac{1}{\beta} [2^{(1/\alpha)} - 1] \quad (7)$$

$$DT_{90} = \frac{1}{\beta} [10^{(1/\alpha)} - 1] \quad (8)$$

$$DT_{100} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{(1/\alpha)} - 1 \right] = \infty \quad (9)$$

Szybkość rozkładu dana jest równaniem:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_0 \alpha \beta}{(1 + \beta t)^{(1+\alpha)}} \quad (10)$$

Trzecią wykorzystaną funkcją matematyczną był model dwuliniowy, w którym można wyraźnie rozróżnić dwie fazy procesu zaniku substancji czynnej w glebie:

$$\begin{cases} C_{t1} = a_0 + a_1 t, & \text{dla } t \leq t_p \\ C_{t2} = b_0 + b_1 t, & \text{dla } t > t_p \end{cases} \quad (11)$$

gdzie: a_0 , b_0 , a_1 , b_1 – stałe współczynniki, t_p – czas (punkt) przełamania (ang. breakpoint).

Szybkość rozkładu substancji aktywnej jest rozdzielona punktem przełamania:

$$\begin{cases} -\frac{dC}{dt} = -a_1, & \text{dla } t \leq t_p \quad (a_1 < 0) \\ -\frac{dC}{dt} = -b_1, & \text{dla } t > t_p \quad (b_1 < 0) \end{cases} \quad (12)$$

W zależności od położenia punktu końcowego względem punktu t_p , wartości DT oblicza się za pomocą różnych formuł, na przykład:

$$\begin{cases} DT_{50} = -0,5 a_0 / a_1, & \text{dla } DT_{50} \leq t_p \\ DT_{50} = (0,5 a_0 - b_0) / b_1, & \text{dla } DT_{50} > t_p \end{cases} \quad (13)$$

$$DT_{100} = -b_0 / b_1 \quad (14)$$

Stale współczynniki zastosowanych modeli matematycznych znaleziono numerycznie metodą nieliniowej estymacji Levenberga-Marquardta, dostępną w pakiecie Statistica® 9.0. Parametry strukturalne funkcji degradacji weryfikowano testem t -Studenta na poziomie istotności 0,05. Za miarę dokładności aproksymacji krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych przyjęto współczynnik determinacji R^2 , liczony jako iloraz wariancji wyjaśnionej przez model do całkowitej zmienności.

Jako przykład liczbowy wybrano wyniki doświadczenia laboratoryjnego z zanikaniem atrazyny (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyl-1,3,5-triazyna) w glebie brunatnej kwaśnej, wytworzonej z piasku zwałowego, lekkiego, naglinowego z RZD Lipnik koło Stargardu Szczecińskiego (Swarcewicz i in. 2007). Gleba ta zaliczana jest do kompleksu żytniego dobrego, klasy bonitacyjnej IVb – w grupie granulometrycznej jest to piasek gliniasty lekki, przechodzący w mocny – pod względem uprawy zaliczana jest do gleb lekkich. W warstwie ornej (0–10 cm) gleba zawiera 1,7% próchnicy, 12% części spławianych, 16% pyłu i 72% piasku. Maksymalna pojemność wodna gleby wynosi 25,5% (ww.) i pH 6,4. Glebę przesiano przez sito (3 mm mesh), następnie suszono do otrzymania gleby powietrznie suchej. Doświadczenie prowadzono w warunkach kontrolowanych przy stałej temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności gleby 60% mpw. Zastosowano produkt handlowy zawierający atrazynę (Azoprim 50 WP, 50% s.a., Jaworzno) i jego roztwory wodne o stężeniu $5,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jako wzorca analitycznego użyto atrazynę o 99% czystości („Prochem” IPO, Warszawa). Po wymieszaniu gleby z roztworem wodnym preparatu herbicydowego i uzupełnieniu zawartości wody w glebie do 60% mpw, przeniesiono próbki gleby do słoików. Próbki gleby (400 g) umieszczono w szklanych słojach przykrytych folią aluminiową. Doświadczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Pomiary stężenia atrazyny w glebie prowadzono w dniu rozpoczęcia doświadczenia i po 10, 50, 100, 128 i 188 dniach. Próbki glebowe (50 g) ekstrahowano acetonem (100 cm^3) w aparacie Soxhleta przez 2 h. Z roztworu wodno-acetonowego ekstrahowano atrazynę dichlorometanem. Ekstrakty oczyszczano w kolumnach wypełnionych Florisilem. Analizę pozostałości atrazyny, po uprzednim zatężeniu ekstraktu, wykonano stosując chromatograf gazowy Carlo Erba-Vega 6180 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do analizy zastosowano kolumnę kapilarną DB-5 (0,54 mm x 30 m, grubość filmu $1 \mu\text{m}$) i komorę wstrzyknięć „on column”. Temperatura kolumny była równa 200°C , detektora 250°C . Czas retencji atrazyny wynosił 3,7 min, a odzysk tego herbicydu z gleby wynosił $91,2 \pm 4,5\%$, przy stężeniu substancji czynnej $1,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Swarcewicz 2002, Swarczewicz i in. 2011). W opracowaniu wyników oznaczeń analitycznych stężenie atrazyny przeliczono na bezwymiarową frakcję stężenia początkowego (tj. iloraz stężenia aktualnego do stężenia początkowego).

WYNIKI I Dyskusja

Obliczone numerycznie współczynniki wybranych modeli matematycznych zawiera tab. 1, a wykresy funkcji zaniku atrazyny w glebie przedstawia rys. 1. W tabeli 1 zamieszczono też wartości współczynników determinacji R^2 oraz czasy zaniku tego herbicydu. Największym stopniem zgodności dopasowania charakteryzuje się funkcja Gustafsona i Holdena ($R^2 = 97,5\%$), a najmniejszym – klasyczny model wykładniczy ($R^2 = 73,1\%$). Wniosek ten potwierdzają wykresy funkcji degradacji. Szczególnie w 50. dniu eksperymentu krzywa wykładnicza odbiega znacznie od danych doświadczalnych. W praktyce kinetyczna teoria reakcji I rzędu

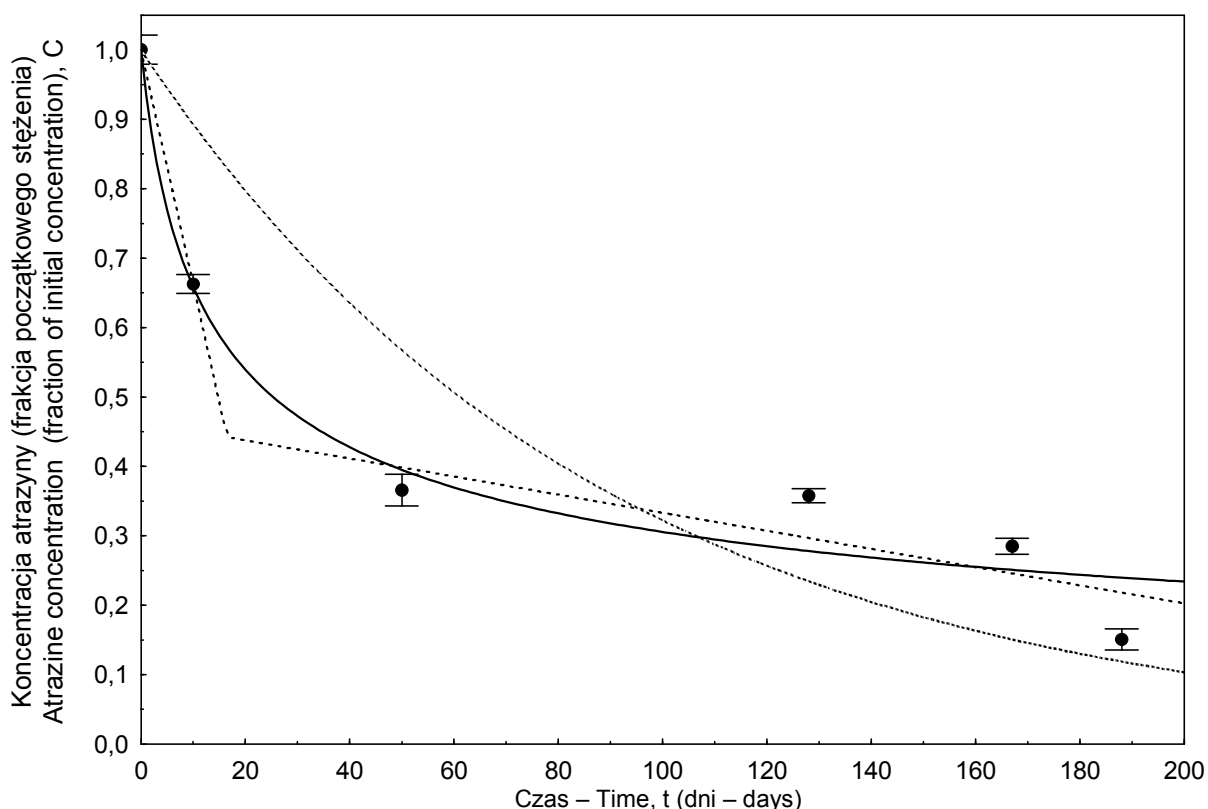
rzadko się sprawdza (Beulke i in. 2000); stanowi jednak dobry punkt wyjściowy do oszacowania stałej szybkości reakcji chemicznej w innych modelach rozpadu substancji, a ponadto współczynniki strukturalne tej funkcji można – po uprzedniej transformacji logarymicznej – obliczyć symbolicznie.

Tabela 1. Parametry estymowanych funkcji degradacji $C(t)$ oraz obliczone czasy rozpadu (DT) atrazyny w glebie

Table 1. Parameters of estimated degradation functions and calculated dissipation times of (DT) atrazine in soil

Model – Model Funkcja – Function	Parametr \pm SE Parameter \pm SE	$C(0)$	R^2	DT_{50}	DT_{90}	DT_{100}
				(dni – days)		
Reakcji I rzędu Single first-order	$k = 0,0113 \pm 0,0016$	1,00	0,731	61,3	203,8	∞
Gustafsona i Holdena Gustafson and Holden	$\alpha = 0,399 \pm 0,057$ $\beta = 0,184 \pm 0,071$	1,00	0,964	25,4	1716,6	∞
Liniowy dwufazowy Simple linear bi-phase	$a_0 = 1,001 \pm 0,029$ $b_0 = 0,463 \pm 0,068$ $a_1 = -0,0338 \pm 0,0041$ $b_1 = -0,00131 \pm 0,0004$ $t_p = 16,53 \pm 1,94$	1,00	0,975	14,8	279,2	356,7

SE – błąd standardowy – standard error.



Rys. 1. Kinetyczne krzywe rozpadu atrazyny w glebie. Dopasowanie modeli matematycznych: reakcji I rzędu (.....), Gustafsona i Holdena (—), liniowego dwufazowego (- - -) do danych doświadczalnych. Symbole reprezentują średnie z trzech replikacji i odchylenia standardowe

Fig. 1. Kinetic curves of atrazine degradation in soil. Fitting of mathematical models: single first-order (.....), Gustafson and Holden (—), simple linear bi-phase (- - -) to the experimental data. Symbols represent the means of three replications and standard deviations

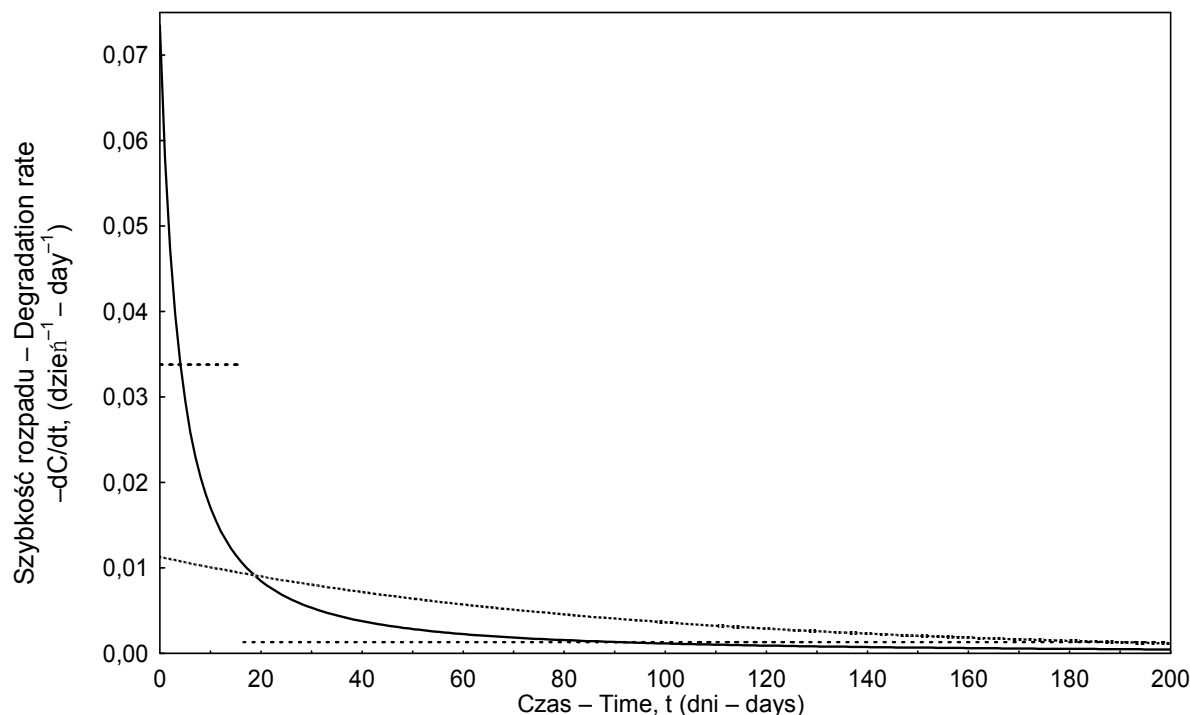
Istnieją też duże różnice w wartościach czasów końcowych DT: najszybszy zanik atrazyny w glebie można opisać funkcją liniową dwufazową ($DT_{50} = 14,8$ d). Model Gustafsona i Holdena dobrze nadaje się do opisu zaniku herbicydów o długim okresie degradacji w glebie. Model liniowy dwuetapowy dość dobrze spełnia kryteria statystyczne, ale jest zbyt uproszczeniem rzeczywistego procesu. Ponadto funkcja liniowa dwufazowa nie jest różniczkowalna w całym zakresie swojej dziedziny.

Praktycznie niespotykanym elementem dyskusji zanikania herbicydów w glebie jest analiza szybkości degradacji substancji aktywnej w czasie, czyli obliczenie i analiza pierwszej pochodnej stężenia herbicydu po czasie ($-dC/dt$). W przypadku atrazyny rezultaty tej analizy zawiera tab. 2 i rys. 2. Krzywa szybkości zaniku, według reakcji kinetycznej I rzędu, jest też krzywą wykładniczą, niezbyt stromą, ciągłą i różniczkowalną w całym zakresie zmiennej czasowej. Pierwsza pochodna funkcji Gustafsona i Holdena jest funkcją potęgową, ciągłą i różniczkowalną, o asymptocie poziomej równej zero. Dobrze opisuje ona procesy, w których pierwsza faza zanikania przebiega z dużą szybkością. Szybkość zaniku herbicydu, zgodnie z modelem liniowym dwufazowym, jest mało naturalna; stanowi dwie wyraźnie wyodrębnione funkcje stałe, gdzie w punkcie przełamania następuje skokowy spadek szybkości degradacji. Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że nie ma dedukcyjnego modelu zanikania, który opisywałby wszystkie możliwe przypadki. Modelowanie zjawiska rozkładu aktywnych związków organicznych w glebie jest procesem trudnym za względu na skomplikowany ekosystem, jaki stanowi gleba oraz wpływ czynników abiotycznych i biotycznych na układ gleba-roślina-atmosfera (Beulke i in. 2005; FOCUS 2006). Jednak budowa takich formalnych (dedukcyjnych) modeli matematycznych wydaje się celowa, ponieważ dobrze dobrana funkcja regresji może służyć również do celów predykcyjnych.

Tabela 2. Obliczone wartości początkowe i wartości w punktach końcowych szybkości rozpadu atrazyny ($-dC/dt$) w glebie

Table 2. Calculated initial values and endpoints values of degradation rate of atrazine ($-dC/dt$) in soil

Model – Model Funkcja – Function	$-\frac{dC}{dt}(0)$	$-\frac{dC}{dt}(DT_{50})$	$-\frac{dC}{dt}(DT_{90})$	$-\frac{dC}{dt}(DT_{100})$
	(dzień ⁻¹ – day ⁻¹)			
Reakcji I rzędu Single first-order	0,0113	0,00565	0,00113	0
Gustafsona i Holdena Gustafson and Holden	0,0734	0,00648	0,0000232	0
Liniowy dwufazowy Simple linear bi-phase	0,0338	0,0338	0,00130	0,00130



Rys. 2. Krzywe szybkości rozpadu atrazyny w glebie według modeli matematycznych: reakcji I rzędu (.....), Gustafsona i Holdena (—), liniowego dwufazowego (- - -)

Fig. 2. Curves degradation rate of atrazine in soil according mathematical models: single first-order (.....), Gustafson and Holden (—), simple linear bi-phase (- - -)

PODSUMOWANIE

1. W największym stopniu kryteria kinetyki rozkładu atrazyny w glebie i zarazem kryteria statystyczne spełnia potęgowa funkcja Gustafsona i Holdena.

2. Analiza szybkości degradacji jest cennym uzupełnieniem badania kinetycznych procesów rozpadu herbicydów w glebie.

PIŚMIENICTWO

Beulke S., Dubus I.G., Brown C.D., Gottesburen B. 2000. Simulation of pesticide persistence in the field on the basis of laboratory data. A review. *J. Environ. Qual.* 29, 1371–1379.

Beulke S., Brown C.D. 2001. Evaluation of methods to drive pesticide degradation parameters for regulatory modeling. *Biol. Fertil. Soils* 33, 558–564.

Beulke S., van Beinum W., Brown C.D., Mitchell M., Walker A. 2005. Evaluation of simplifying assumptions on pesticide degradation in soil. *J. Environ. Qual.* 34, 1933–1943.

FOCUS (2006). Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0, 434 pp.

Gustafson D.J., Holden L.R. 1990. Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1032–1038.

- Hamaker J.W., Goring C.A.I.** 1976. Turnover of pesticide residues in soil [w: Bound and conjugated pesticide residues]. Red. D. Kaufman, G.G. Still, D.G. Paulson, S.D.K. Bandal. Advan. Chem. Ser. 29. American Chemical Society, Washington, 219–243.
- Juhler, R.K, Henriksen T.H., Ernstsen V.** 2008. Impact of basic soil parameters on pesticide disappearance investigated by multivariate partial least square regression and statistics. J. Environ Qual. 37(5), 1719–1732.
- Kah M., Beulke S., Brown C.D.** 2007. Factors influencing degradation of pesticide in soil. J Agric. Food Chem. 55 (1), 4487–4492.
- Marecik R., Króliczak P., Czaczyk K., Białas W., Olejnik A., Cyplik P.** 2008. Atrazine degradation by aerobic microorganisms isolated from the rhizosphere of sweet flag (*Acorus calamus* L.). Biodegradation 19, 293–301.
- Shaner D.L., Henry W.B., Krutz L.J., Hanson B.** 2007. Rapid assay for detecting enhanced atrazine degradation in soil. Weed Sci. 55, 528–535.
- Swarczewicz M.** 2002. Studia nad trwałością wybranych herbicydów w obecności innych ksenobiotyków w środowisku glebowym. Rozprawy nr 208, Akademia Rolnicza w Szczecinie, Szczecin, 1–94.
- Swarczewicz M., Gregorczyk A., Sobczak J.** 2011. Atrazine degradation assessment in soil in the presence of adjuvants. Mat. Międzynarodowej Konferencji nt. Protection of agricultural soils against joint stress of natural and anthropogenic factors, Puławy 13–16 lipca 2011, 196–198.
- Swarczewicz M., Skórska E., Paździoch W.** 2007. Effect of Atpolan 80 EC on atrazine residues in soil. Pol. J. Chem. Technol. 9 (3), 5–8.
- Walker A.** 1987. Herbicide persistence in soil. Rev. Weed Sci. 3, 1–17.