

Zastosowanie modelu dwuwykładniczego do opisu zanikania herbicydów w glebie

¹Andrzej Gregorczyk, ²Maria Swarcewicz

¹Katedra Agronomii – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Pawła VI 3, 71-459 Szczecin, Polska

²Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska

Abstrakt. Celem tej metodycznej pracy była dokładna analiza funkcji dwuwykładniczej (dwueksponencjalnej, DFOP), z podaniem najważniejszych równań i sposobów ich rozwiązywania. W opracowaniu przedstawiono praktyczne zastosowanie modelu dwueksponencjalnego – na przykładzie wybranego doświadczenia laboratoryjnego z zanikaniem atrazyny w glebie. Oceny parametrów zastosowanej funkcji znaleziono numerycznie metodą nieliniowej estymacji Levenberga-Marquardta. Charakterystyczny czas połowicznego zaniku (DT_{50}) atrazyny obliczono procedurą iteracyjną Newtona oraz sprawdzono rozwiązanie metodą graficzną. Dokonano statystycznej weryfikacji tego modelu zanikania atrazyny za pomocą testu χ^2 . Zastosowany model DFOP dość dobrze spełnia kryteria statystyczne, procentowy błąd pomiaru wynosi 8,77%, a współczynnik determinacji $R^2 = 0,970$. Wysznuo wniosek, że użycie ogólnie dostępnych pakietów komputerowych: Statistica, Derive, Excel jest wystarczające do praktycznego tworzenia modelu dwuwykładniczego w celu opisu zanikania herbicydu w glebie.

słowa kluczowe: modelowanie matematyczne, metody numeryczne, herbicydy, degradacja, gleba

WSTĘP

Szczególne znaczenie wśród związków organicznych, ze względu na powszechność stosowania, trwałość w środowisku oraz właściwości toksyczne, mają herbicydy. Mogą one przenikać do gleby, wody, powietrza, a nawet produktów spożywczych i paszowych, stanowiąc zagrożenie dla ludzi i zwierząt (Cserhádi i in., 2004; Meyer i in., 2011). 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

determinują liczne czynniki fizyczne, chemiczne i biologiczne (Kah i in., 2007). 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).

Ogólnie w badaniach kinetyki zanikania substancji aktywnych w glebie przyjmuje się dwuetapowy (dwufazowy) rozkład herbicydu, ponieważ w pierwszym etapie szybkość zanikania jest o wiele większa niż w drugim (Henriksen i in., 2004). Etap pierwszy to faza labilna, w której zanikanie zachodzi w roztworze glebowym, a etap drugi to faza stała, gdzie występują procesy sorpcji i desorpcji herbicydu. Proponuje się więc matematyczne modelowanie procesów rozpadu substancji w dwóch przedziałach środowiskowych (ang. two-compartment model).

Do najbardziej znanych modeli dwufazowych (dwuetapowych) należą:

- model Gustafsona i Holdena (FOMC),
- model hockey-stick (HS),
- model dwuwykładniczy (dwueksponencjalny).

Matematyczne modele symulowania rozkładu pozostałości herbicydów i ich transportu w glebie są wykorzystywane przez agencje rządowe jako ważny element w procesach rejestracji nowych preparatów (FOCUS 2006). Rekomendowany przez grupę specjalistów europejskich uniwersalny dwueksponencjalny model degradacji herbicydów nie jest w literaturze krajowej rozpowszechniony, prawdopodobnie ze względu na związane z jego wykorzystaniem trudności obliczeniowe, spowodowane koniecznością użycia metod numerycznych.

Celem tej metodycznej pracy była dokładna analiza funkcji dwuwykładniczej, przedstawienie najważniejszych równań i sposobów ich rozwiązywania, a także prezentacja praktycznego zastosowania tego modelu na przykładzie wybranego doświadczenia z atrazyną. Przedstawiono

Autor do korespondencji:

Andrzej Gregorczyk
e-mail: andrzej.gregorczyk@zut.edu.pl
tel. +48 91 4496292

Praca wpłynęła do redakcji 12 września 2011 r.

unikatowe sposoby obliczania końcowego czasu rozpadu (DT) herbicydu w glebie.

MODEL DWUEKSPONENCJALNY

Model dwueksponencjalny lub dwuwykładniczy jest znany pod skrótem DFOP (ang. Double-First-Order in Parallel model), czyli model dwóch równoległych reakcji I rzędu. W tym modelu zakłada się, że jedna część początkowej masy M_0 rozpada się wykładniczo w środowisku 1 z większą szybkością (ze stałą szybkości reakcji k_1), a pozostała frakcja w środowisku 2 – z mniejszą szybkością (ze stałą k_2).

$$M_0 = M_{01} + M_{02} \quad [1]$$

gdzie:

M_{01} – masa substancji w środowisku 1 w czasie $t = 0$

M_{02} – masa substancji w środowisku 2 w czasie $t = 0$

Na rysunku 1 przedstawiono schemat blokowy modelu DFOP.

W dowolnym czasie t :

$$M = M_1 + M_2 \quad [2]$$

gdzie:

$$M_1 = M_1(t) = M_{01} \cdot \exp(-k_1 t), \quad k_1 > 0$$

$$M_2 = M_2(t) = M_{02} \cdot \exp(-k_2 t), \quad k_2 > 0$$

Stąd:

$$M(t) = M_{01} \cdot \exp(-k_1 t) + M_{02} \cdot \exp(-k_2 t) \quad [3]$$

Podstawiając: $M_{01}/M_0 = g$ i $M_{02}/M_0 = 1 - g$, dostaje się funkcję:

$$M(t) = M_0 [g \cdot \exp(-k_1 t) + (1 - g) \cdot \exp(-k_2 t)] \quad [4]$$

Forma całkowa modelu DFOP (równ. 4) jest sumą dwóch funkcji wykładniczych i zawiera cztery niezależne parametry M_0 , g , k_1 , k_2 , które należy estymować metodami numerycznymi.

Często zamiast masy lub stężenia (mg/kg gleby) stosuje się bezwymiarową wielkość:

$$Y = M/M_0 = C/C_0 \quad [5]$$

czyli frakcję stężenia początkowego.

Wtedy:

$$Y = Y_1 + Y_2 = M_1/M_0 + M_2/M_0 \quad [6]$$

lub:

$$Y(t) = g \cdot \exp(-k_1 t) + (1 - g) \cdot \exp(-k_2 t) \quad [7]$$

Wówczas, aby praktycznie wykorzystać model DFOP, wystarczy oszacować tylko trzy parametry: g , k_1 , k_2 .

Ważne wartości końcowych czasów rozpadu herbicydu w glebie DT_{50} (czas zanikania 50% substancji aktywnej) i DT_{90} (czas zanikania 90% substancji aktywnej) dla pojedynczych reakcji kinetycznych I rzędu (o stałej k), oblicza się ze znanych wzorów:

$$DT_{50} = \ln 2/k \quad [8]$$

$$DT_{90} = \ln 10/k \quad [9]$$

natomiast wartości DT dla modelu dwuwykładniczego można obliczyć tylko procedurami iteracyjnymi – na przykład metodą bisekcji, regułą fałsi, metodą stycznych Newtona – z następujących nieliniowych równań:

$$g \cdot \exp(-k_1 DT_{50}) + (1 - g) \cdot \exp(-k_2 DT_{50}) - 0,5 = 0 \quad [10]$$

$$g \cdot \exp(-k_1 DT_{90}) + (1 - g) \cdot \exp(-k_2 DT_{90}) - 0,1 = 0 \quad [11]$$

Jeżeli funkcja [4] ma pierwszą pochodną $f'(x)$, to efektywną metodą przybliżonego wyznaczania pierwiastków rzeczywistych nieliniowego równania $f(x) = 0$ jest procedura iteracyjna Newtona, której podstawą jest wzór:

$$x_n = x_{n-1} - f(x_{n-1})/f'(x_{n-1}) \quad [12]$$

gdzie x_n jest n -tym przybliżeniem szukanego pierwiastka.

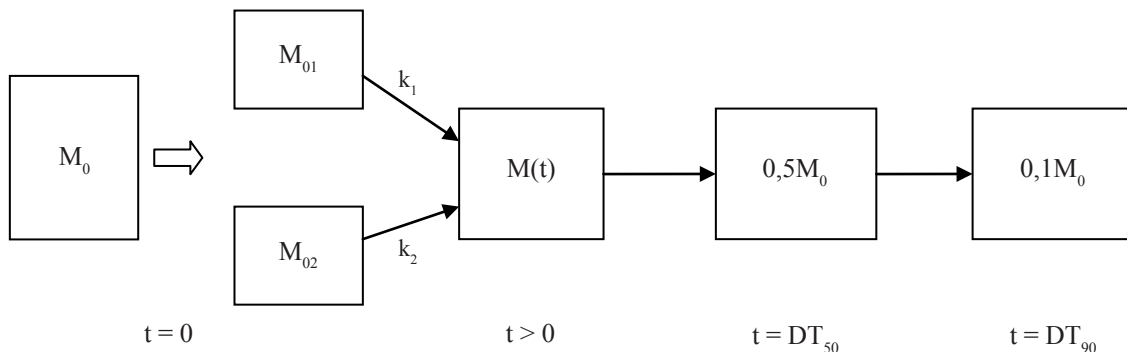
Procedurę przerywa się, gdy spełniona jest nierówność:

$$|x_n - x_{n-1}| < \varepsilon \quad [13]$$

gdzie ε jest dokładnością przybliżenia. W miarę upływu czasu wartość stężenia herbicydu w glebie dąży do zera, zgodnie z granicą:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Y(t) = 0 \quad [14]$$

Funkcja [7] jest funkcją ciągłą i różniczkowalną, a jej pierwsza pochodna wynosi:



Rys. 1. Schemat blokowy modelu dwuwykładniczego (DT – końcowe czasy rozpadu herbicydu)
Fig. 1. The block diagram of the bi-exponential model (DT – endpoints of herbicide degradation).

$$dY(t)/dt = (g - 1) k_2 \cdot \exp(-k_2 t) - g k_1 \cdot \exp(-k_1 t) \quad [15]$$

Model DFOP jest funkcją stale malejącą, gdyż:

$$\bigwedge_{t>0} dY(t)/dt < 0 \quad [16]$$

Teoretycznie funkcja dwuwykładnicza może mieć ekstremum w punkcie czasowym t_e , który wynika z warunku koniecznego istnienia ekstremum:

$$t_e = \frac{\ln \left[\frac{k_1 g}{k_2 (g - 1)} \right]}{k_1 - k_2} \quad [17]$$

W praktycznych obliczeniach warunek ten nie jest spełniony ze względu na ujemną wartość wyrażenia logarytmowanego.

Szybkość zanikania herbicydu można przedstawić funkcją wykładniczą:

$$-dY/dt = g k_1 \cdot \exp(-k_1 t) + (1 - g) k_2 \cdot \exp(-k_2 t) \quad [18]$$

Na początku procesu szybkość rozpadu jest równa:

$$-dY/dt(0) = g (k_1 - k_2) + k_2 \quad [19]$$

i w miarę upływu czasu maleje do zera:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (-dY/dt) = 0 \quad [20]$$

PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA MODELU DWUWYKŁADNICZEGO (DFOP)

Jako przykład liczbowy zastosowania modelu DFOP wybrano wyniki doświadczenia laboratoryjnego z zanikaniem atrazyny (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyl-1,3,5-triazyna) w glebie lekkiej. Doświadczenie prowadzono w warunkach kontrolowanych w stałej temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności gleby 60% mpw (maksymalnej pojemności wodnej). 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 atrazyny o 99% czystości „Prochem” IPO, Warszawa. Pomiary stężenia atrazyny w glebie wykonano w dniu rozpoczęcia doświadczenia i po 10, 50, 100, 128 i 188 dniach. Substancję aktywną oznaczano metodą chromatografii gazowej w trzech powtórzeniach (Swarzewicz i in., 2007).

Oceny parametrów zastosowanego modelu matematycznego znaleziono numerycznie metodą nieliniowej estymacji Levenberga-Marquardta (funkcja straty: minimum sumy kwadratów reszt), dostępną w pakiecie Statistica 9.0 (StatSoft, USA). Parametry strukturalne funkcji degradacji weryfikowano testem t Studenta na poziomie istotności 0,01. Za miarę dokładności aproksymacji krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych przyjęto współczynnik determinacji R^2 , liczony jako iloraz wariancji wyjaśnionej przez model do całkowitej zmienności.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki procedury estymacji nieliniowej modelu dwuwykładniczego.

Tabela 1. Oszacowane wartości parametrów, błędy standardowe regresji oraz wartości testu t i poziom prawdopodobieństwa w modelu dwuwykładniczym

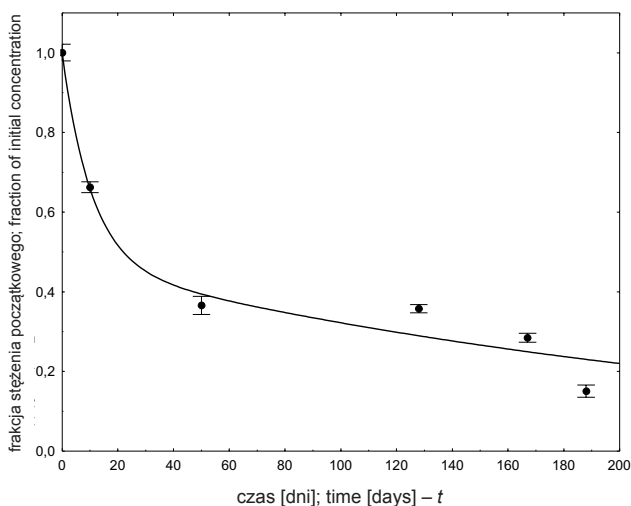
Table 1. Estimated parameters values, standard errors of regression and computed t statistic and p-level in the bi-exponential model.

Parametr Parameter	Ocena Estimate	Błąd stand. Standard error	Statystyka t t statistic	Poziom p p-level
g	0,5282	0,0609	8,669	< 0,001
k_1	0,0945	0,0223	4,235	0,00072
k_2	0,00381	0,00100	3,792	0,00176

W efekcie otrzymano – zgodnie z równaniem [7] – funkcję opisującą zanikanie atrazyny w glebie w warunkach konkretnego eksperymentu:

$$Y(t) = 0,528 \exp(-0,0945 t) + (1 - 0,528) \exp(-0,00381 t) \quad [21]$$

Wykres powyższej funkcji zanikania badanego herbicydu, na tle punktów doświadczalnych (rys. 2) świadczy ogólnie o dość dobrym dopasowaniu krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych – współczynnik determinacji $R^2 = 0,970$.



Rys. 2. Krzywa zanikania atrazyny w glebie według modelu dwuwykładniczego.

Symbole oznaczają wartości średnie z trzech powtórzeń i odchylenia standardowe

Fig. 2. Curve of degradation of atrazine in soil according to the bi-exponential model.

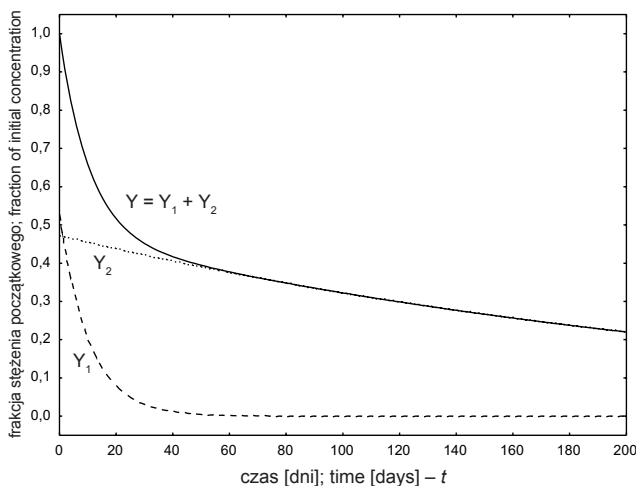
Symbols represent the means of three replications and standard deviations.

Funkcja [21] jest sumą dwóch składowych funkcji eksponencjalnych $Y = Y_1 + Y_2$:

$$Y_1 = 0,528 \exp(-0,0945 t) \quad [22]$$

$$Y_2 = 0,472 \exp(-0,00381 t) \quad [23]$$

Wykresy tych funkcji przedstawia rysunek 3. Z tego rysunku wynika, że krzywa Y_1 jest bardziej stroma niż krzywa Y_2 , czyli że w środowisku 1 rozkład herbicydu następuje o wiele szybciej niż w środowisku 2. Od około 50. dnia trwania doświadczenia krzywe Y i Y_2 praktycznie pokrywają się, ponieważ wtedy wartości funkcji Y_1 ustabilizowały się na poziomie zerowym.



Rys. 3. Krzywe kinetyczne zanikania atrazyny w glebie według modelu dwuwykładniczego

Fig. 3. Kinetic curves of atrazine degradation in soil according to the bi-exponential model.

Kluczowe w kinetyce zanikania substancji wartości czasowych punktów końcowych obliczono na podstawie wzorów [8-11]. Równania [10] i [11] rozwiązano iteracyjną metodą Newtona, wykorzystując pakiet matematyczny Derive 5.0 (Texas Instruments, USA) oraz przyjmując dokładność przybliżenia $\varepsilon = 10^{-5}$. Zaokrąglone wyniki obliczeń zawiera tabela 2.

Tabela 2. Obliczone czasy rozpadu (DT) atrazyny w glebie w środowiskach 1 i 2 oraz w całym układzie

Table 2. Calculated degradation times (DT) of atrazine in soil in compartments 1 and 2 and in all system.

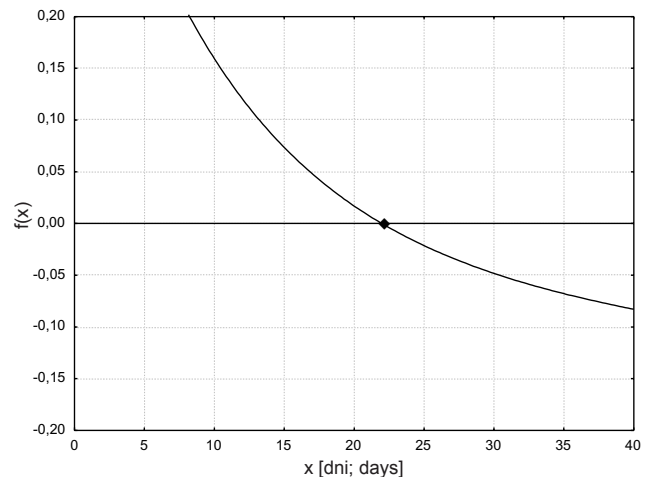
$DT_{50}(1)$	$DT_{50}(2)$	DT_{50}	DT_{90}	DT_{100}
Dni; Days				
7,3	181,9	22,0	407,3	∞

Obliczone wartości DT potwierdzają wnioski wynikające z analizy rysunku 3. Atrazyna początkowo rozkłada się w glebie szybko, a ok. 50. dnia trwania doświadczenia następuje wyraźne spowolnienie tego procesu. Teoretycznie 90% substancji czynnej zaniknie dopiero po ok. 407 dniach.

Wartości DT można dość dokładnie oszacować, jeżeli na podstawie równań [10] i [11] wykona się wykresy funkcji nieliniowych i znajdzie ich miejsca zerowe. Przykładowo, na rysunku 4 wykreślono funkcję $f(x)$, charakteryzującą zanikanie atrazyny, której miejsce zerowe odpowiada wartości DT_{50} .

$$f(x) = 0,528 \exp(-0,0945 x) + (1 - 0,528) \exp(-0,00381 x) - 0,5 \quad [24]$$

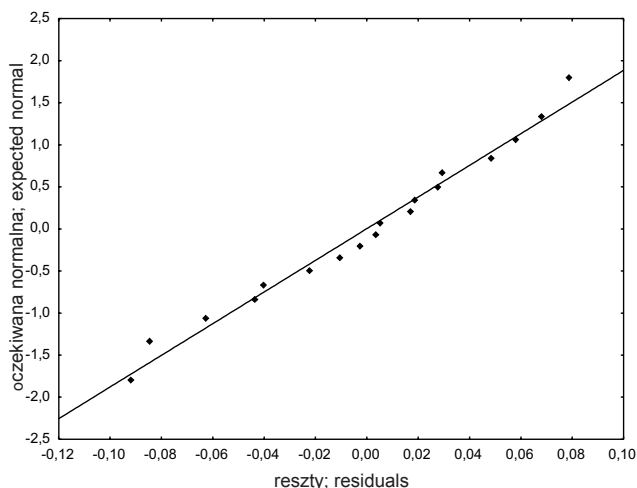
Miejsce zerowe tej funkcji jest równe odciętej punktu przecięcia krzywej $f(x)$ z osią OX. Na rysunku 4 można zobaczyć, że $DT_{50} = x \approx 22$ dni, co potwierdza poprawność rozwiązania numerycznego.



Rys. 4. Wyznaczenie okresu półzaniku DT_{50} atrazyny metodą graficzną

Fig. 4. Determination of half-life time of atrazine using the graphic method.

Po wykonaniu podstawowych obliczeń należy sprawdzić założenia zastosowanej metody najmniejszych kwadratów, czyli dokonać tzw. analizy reszt, a także poddać statystycznej weryfikacji otrzymane rezultaty (FOCUS 2006; Kucharski i Sadowski, 2009). Resztami nazywa się różnice między wartościami obliczonymi z funkcji regresji a wartościami obserwowanymi ($C - O$). Minimum sumy kwadratów reszt RSS (ang. residual squared sum) – jako funkcja straty – jest kryterium metody najmniejszych kwadratów. Wynik testu Shapiro-Wilka ($W = 0,969$, $p = 0,769$) nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej o normalności rozkładu reszt; również wizualnie w omawianym

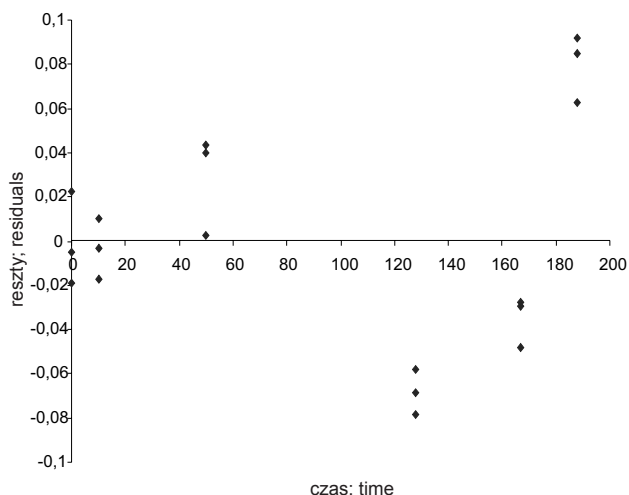


Rys. 5. Wykres normalności reszt
Fig. 5. Plot of normality residuals.

doświadczeniu rozkład reszt nie odbiega znacznie od rozkładu normalnego (rys. 5).

Założenie homoscedastyczności, czyli równości wariancji reszt dla wszystkich obserwacji, także wydaje się spełnione, gdyż wykres rozrzutu reszt (rys. 6) nie daje przesłanek do wniosku o jego naruszeniu; reszty rozkładają się mniej więcej równomiernie po obu stronach osi czasu, chociaż zastanowienie budzi zróżnicowanie wartości końcowych punktów pomiarowych.

Opracowanie grupy FOCUS (2006) zaleca do weryfikacji statystycznej modeli kinetycznych test χ^2 , oparty na teście dobroci dopasowania (ang. goodness of fit



Rys. 6. Wykres rozrzutu reszt względem czasu (w dniach)
Fig. 6. Scatterplot of residuals versus time (in days).

test). W tym celu należy obliczyć tzw. procentowy błąd pomiaru MEP (ang. measurement error percentage) dany wzorem:

$$MEP = 100 \sqrt{\frac{1}{\chi_{\text{tab}}^2} \sum \frac{(C - O)^2}{(\bar{O})^2}} \quad [25]$$

gdzie:

- C – wartości estymowane,
- O – wartości obserwowane,
- \bar{O} – wartość średnia ze wszystkich obserwacji,
- χ_{tab}^2 – wartość tabelaryczna testu dla założonego poziomu istotności α i liczby stopni swobody df, równej liczbie pomiarów minus liczba parametrów modelu.

Następnie oblicza się wartość statystyki testowej:

$$\chi^2 = \sum \frac{(C - O)^2}{(MEP/100 \cdot \bar{O})^2} \quad [26]$$

gdzie: $MEP/100 \cdot \bar{O}$ – minimalny błąd skalowany (ang. scaled error), i porównuje z wartością tabelaryczną. Jeżeli wartość obliczona testu jest równa lub mniejsza od wartości tabelarycznej, model można przyjąć za statystycznie adekwatny.

W badaniach własnych – posługując się arkuszem kalkulacyjnym Excel (Microsoft, USA) – uzyskano sumę kwadratów reszt $RSS = 0,0425$, procentowy błąd pomiaru $MEP = 8,77\%$, minimalny błąd skalowany równy $0,0412$ oraz wartość statystyki testowej $\chi_{\text{obl}}^2 = 24,99$.

W tablicach znaleziono wartość testu χ^2 dla $df = 18 - 3 = 15$ stopni swobody oraz poziomu istotności $\alpha = 0,05$: $\chi_{15; 0,05}^2 = \chi_{\text{tab}}^2 = 24,99$. Ponieważ $\chi_{\text{obl}}^2 = \chi_{\text{tab}}^2$, na poziomie istotności $0,05$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej.

Ogólnie zalecany jest model o najmniejszym procentowym błędzie (niepewności) pomiaru, ponieważ taka funkcja najlepiej aproksymuje dane eksperymentalne. Błąd procentowy pomiaru na poziomie nawet 15% nie dyskwalifikuje modelu matematycznego, jednak w takich przypadkach trzeba dokonać krytycznej wizualnej oceny danych pierwotnych (Beulke i in., 2005). Zastosowany model DFOP dość dobrze spełnia kryteria statystyczne, ale należy zwrócić uwagę na gorsze dopasowanie ostatnich trzech punktów pomiarowych do krzywej estymowanej (rys. 2) i rozważyć przyjęcie jako funkcji straty minimum ważonej sumy kwadratów reszt.

PODSUMOWANIE

Opis zjawiska rozkładu aktywnych związków organicznych w glebie jest procesem trudnym ze względu na skomplikowany ekosystem, jaki stanowi gleba, oraz wpływ czynników abiotycznych i biotycznych na układ gleba – roślina – atmosfera. Wprowadzenie modelowania matematycznego do nauk biologicznych i rolniczych spowodowało znaczny postęp również w badaniach procesów

degradacji herbicydów w warunkach laboratoryjnych i polowych. Skomplikowany układ rzeczywisty próbuje się zastąpić modelem, tzn. układem podobnym do realnego, lecz od niego prostszym. Najprostszym modelem kinetycznym rozkładu substancji aktywnej jest funkcja wykładnicza, wyprowadzona z równania różniczkowego reakcji I rzędu, SFO (ang. Simple First Order). W praktyce kinetyczna teoria reakcji I rzędu rzadko się sprawdza (Beulke, Brown, 2001; Swarczewicz i in., 2011), stanowi jednak dobry punkt wyjściowy do oszacowania stałej szybkości reakcji chemicznej w innych modelach, a ponadto współczynniki strukturalne tej funkcji można – po uprzedniej transformacji logarytmicznej – obliczyć analitycznie. Z powodu wad teorii SFO poszukuje się nowych modeli zanikania herbicydów w środowisku (Swarzewicz, Gregorczyk, 2011) lub stosuje zaawansowane metody, na przykład symulacyjną metodę Monte Carlo (Beulke i in., 2006). Przede wszystkim jednak wykorzystuje się modele dwuśrodowiskowe, w tym model dwueksponencjalny (Beulke, Brown, 2001; Henriksen i in., 2004). Obecnie, w dobie rozpowszechnienia komputerowych pakietów matematycznych i statystycznych (np. Derive, Statistica, Excel), konieczność stosowania metod numerycznych do tworzenia tego modelu nie powinna być istotną przeszkodą, na co w niniejszym opracowaniu zwrócono szczególną uwagę.

PIŚMIENNICTWO

- Beulke S., Brown C.D., 2001.** Evaluation of methods to drive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol. Fertil. Soils*, 33: 558-564.
- Beulke S., Brown C.D., Dubus I.G., 2006.** User subjectivity in Monte Carlo modeling of pesticide exposure. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25(8): 2227-2236.
- 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.
- Cserhádi T., Forgács E., Deyl Z., Miksik I., Eckhardt A., 2004.** Chromatographic determination of herbicide residues in various matrices. *Biomed. Chromatogr.*, 18: 350-359.
- 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 ss.
- Henriksen T., Svensmark B., Juhler R.K., 2004.** Degradation and sorption on metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.*, 33: 619-627.
- Kah M., Beulke S., Brown C.D., 2007.** Factors influencing degradation of pesticide in soil. *J. Agric. Food Chem.*, 55(1): 4487-4492.
- Kucharski M., Sadowski J., 2009.** Influence of adjuvants on behavior of phenmedipham in plant and soil. *Pol. J. Agron.*, 1: 32-36.
- Meyer B., Paillet J.Y., Guignard C., Hoffmann L., Krein A., 2011.** Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals in a small river in Luxembourg. *Environ. Monit. Assess.*, 180: 127-146.
- 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.
- Swarzewicz M., Skórska E., Paździoch W., 2007.** Effect of At-polan 80 EC on atrazine residues in soil. *Pol. J. Chem. Technol.*, 9(3): 5-8.
- Swarzewicz M., Gregorczyk A., 2011.** The effects of pesticide mixtures on degradation of pendimethalin in soils. *Environ. Monit. Assess.* DOI 10.1007/s10661-011-2172-x. (w druku)
- Swarzewicz M., Gregorczyk A., Sobczak J., 2011.** Evaluation of selected mathematical models to describe of pesticide degradation in soil. *Pol. J. Agron.* (w druku)

A. Gregorczyk, M. Swarczewicz

USE OF BI-EXPONENTIAL MODEL FOR DESCRIPTION OF HERBICIDE DEGRADATION IN SOIL

Summary

The aim of the methodological study was an accurate analysis of the bi-exponential function (DFOP) with the presentation of major equations and the explanation of their solutions. In this work, the practical use of the bi-exponential model was explained with a laboratory experiment on degradation of atrazine in soil being used as the case model. The estimates of function parameters were found using the nonlinear numerical Levenberg-Marquardt method. The atrazine half-life time (DT_{50}) was calculated by iterative procedure of Newton and verified by the graphic method.

The statistical verification of this model for the degradation of atrazine was done using the χ^2 test. The DFOP model under investigation was found to meet the statistical criteria as the error of measurement was 8.77% and the determination coefficient $R^2 = 0.970$. In conclusion, the generally available computer packages such as: Statistica, Derive, Excel can be sufficient for the practical use of the bi-exponential model for the description of herbicide degradation in soil.

key words: mathematical modelling, numerical methods, herbicides, degradation, soil