

ДОСЛІДЖЕННЯ МІГРАЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ У ІНЕРТНОМУ ЗЕРНИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віра Сабадаш

професор кафедри екології та збалансованого природокористування

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013, virasabadash@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6091-4053

Валерія Бахтіна

студентка кафедри екології та збалансованого природокористування

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013, valeriia.bakhtina.eo.2018@lpnu.ua

ORCID: 0000-0001-7515-968X

Розглянуто екологічні проблеми, що спричинені застосуванням пестицидів у сільському господарстві. У роботі представлено результати експериментальних досліджень міграції пестицидів у ґрунті. Дослідження стосувалися гербіциду суцільної дії гліфосат та його метаболітів: N-метил-АМФК, метилфосфонові кислоти та N-метилгліфосату. Представлено методику та схему експериментальної установки для дослідження міграції пестицидів у ґрунті. Дослідження концентрації гліфосату та його метаболітів у фільтраті проводили методом рідинної хроматографії. Встановлено закономірності дифузії гліфосату в шарі.

Розроблено математичну модель міграції пестицидів по профілю ґрунту. Математична модель побудована на основі системи диференціальних рівнянь дифузії у рідинному середовищі, рівнянь кінетики розкладу гліфосату та рівняння матеріального балансу.

Константи швидкості реакції розкладу гліфосату були такі:
 $k_1 = 5.5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_2 = 5.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_3 = 1.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_4 = 3.8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Лімітуючою стадією процесу було розкладання метилфосфонові кислоти. Одержано розв'язки математичної моделі для висококонцентрованих розчинів у шарі інертного зернистого матеріалу. Встановлено залежність швидкості процесу від напрямку фронту дифузії та розраховано коефіцієнти дифузії, кінетичні коефіцієнти процесу дифузії та швидкість фронту дифузії. Значення коефіцієнту дифузії гліфосату у модельному ґрунтовому середовищі в умовах експерименту становило $D=1.756 \cdot 10^{-12} m^2/c$.

Розроблену модель та її розв'язки використали для візуалізації процесу міграції у середовищі Comsol Multiphysics. Для візуалізації результатів було використано рівняння Річардса та закон Дарсі. Розрахунковий період становив 100 днів. Згідно з розрахунками встановлено, що протягом 50 днів розкладається близько 4/5 гліфосату та його токсичних метаболітів.

Одержані результати дослідження міграції гліфосату та його метаболітів з урахуванням механізмів дифузії та кінетики їх розкладання у навколишньому середовищі можуть бути корисними для прогнозування потенційної небезпеки від забруднення та встановлення локації джерела забруднення.

Ключові слова: дифузія, пестициди, ґрунт, підземні води, охорона навколишнього середовища.

1. Вступ

Відкриття пестицидів – хімічних речовин, які використовуються для захисту рослин і тварин від різних шкідників і хвороб – одне з найбільш значущих досягнень сучасної науки. Сьогодні у світі на 1 га використовується 300 кг хімікатів. Проте тривале використання пестицидів у сільському господарстві (боротьба зі шкідниками) майже повсюдно менш ефективне, оскільки розвиваються стійкі шкідники та поширюються «нові» проблеми, природних ворогів і конкурентів яких знищено пестицидами. Водночас дія пестицидів почала проявлятися в глобальному масштабі [1; 2].

Зі значної кількості комах шкідливими є лише 0,3%, або 5000 видів. Стійкість до пестицидів виявлена у 1250 видів. Існує також феномен перехресної резистентності, тобто підвищення стійкості до одного активного інгредієнта, що супроводжується стійкістю до діючих речовин інших класів. Із загальнобіологічної точки зору резистентністю можна вважати зміну популяцій, що виникає в результаті переходу від чутливого штаму до стійкого штаму того ж виду внаслідок селекції, викликаної пестицидами. Це явище пов'язане з генетичними, фізіологічними та біохімічними змінами організмів [3; 4]. Надмірне використання пестицидів (герби-

цидів, інсектицидів, дефоліантів) впливає на якість ґрунту. У цьому контексті інтенсивно вивчається доля пестицидів у ґрунтах та можливість їх знищення хімічними та біологічними засобами. Важливо виробляти та використовувати тільки активні інгредієнти з коротким терміном придатності, який вимірюється тижнями або місяцями. У цьому випадку вже досягнуто певного прогресу, вводяться агенти з високою швидкістю руйнування, але проблема ще не вирішена [5; 6]. Шляхи деградації гліфосату (Раундап) у навколишньому середовищі та рослинах включають фотохімічне та хімічне розкладання та руйнування мікроорганізмами. У разі застосування препаратів на основі гліфосату не відбувається забруднення повітря внаслідок випаровування діючої речовини з поверхні ґрунту, рослин або води завдяки низькій летючості хімічної речовини (тиск пари $1,31 \cdot 10^{-2}$ МПа при 25°C) [7, с. 2]. Низьке значення константи гліфосату Генрі ($E = 2,1 \cdot 10^{-7}$ Па·м³/моль) свідчить про можливість міграції гліфосату з повітря у воду та швидкої адсорбції гліфосату на частинках ґрунту. Гліфосат має високу розчинність у воді (12 г/л при 25°C) і дуже низький коефіцієнт розподілу у системі н-октанол-вода ($\log P < -3,2$ при рН 2-5; 20°C). Розчинність гліфосату у воді становить 105 г/л при рН 19; 20°C ; амонійної солі – (144 ± 19) г/л при рН 32; [3] ізопропіламінової солі – 1050 г/л при рН 4,3; 25°C . Гліфосат хімічно стійкий у воді і спричиняє забруднення підземних вод цим гербіцидом. Основна маса гліфосату, що міститься в поверхневих джерелах води, є результатом вимивання з поверхні оброблених рослин, зносу під час застосування гербіцидів у сільському чи лісовому господарстві та навмисної або ненавмисної безпосередньої обробки джерел води для знищення водних бур'янів. Гліфосат може транспортуватися на кілька кілометрів вниз за течією потоком води від місця обробки у вигляді зважених твердих частинок у разі нанесення безпосередньо на джерела води [8, с. 5]. Зменшення кількості гліфосату та первинного метаболіту пов'язане переважно з адсорбцією речовини шляхом осадження та розкладання мікроорганізмами. Швидкість розкладання гліфосату у воді зазвичай менша, ніж у ґрунті. У воді набагато менше мікроорганізмів, ніж у більшості типів ґрунту. Хоча гліфосат досить добре розчинний у воді, він, на відміну від більшості водорозчинних гербіцидів, має надзвичайно високу здатність зв'язувати частинки ґрунту. Ця здатність збільшується зі збільшенням вмісту глинистого ґрунту, а здатність ґрунту до катіонного обміну зменшує рН та фосфат [9, с. 2]. Основним

фактором, що визначає кількість гліфосату, виділеного частинками ґрунту, є концентрація сполук фосфору у ґрунті, що призводить до зв'язування молекул гербіциду. Гліфосат конкурує з неорганічним фосфатом за центри зв'язування ґрунту, і ступінь його зв'язування залежить від наявності вакантних активних центрів. У адсорбованому стані гліфосат не проявляє гербіцидної активності [10; 11; 12]. Залежно від типу ґрунту період напіврозпаду гліфосату в ґрунті, визначений US EPA, становить від 3 до 130 днів. Таким чином, створює загрозу для навколишнього середовища.

Метою роботи є вивчення механізму дифузії пестицидів та їх метаболітів у ґрунтового середовища та визначення коефіцієнта дифузії компонента в дисперсній системі тверде тіло–рідина в усталеному стані.

2. Експериментальне дослідження

Методика дослідження міграції пестицидів у ґрунтового середовища

Для дослідження міграції пестицидів у навколишньому середовищі проводимо дослідження на прикладі гліфосату. Для створення середовища вивільнення вимірювальну комірку площею $F=0.023$ м² заповнювали піском (пористість 0,4). Висота шару зернистого матеріалу становила $h=0,2$ м. Гліфосат розпилювали по поверхні модельного ґрунту у кількості $3,45 \cdot 10^{-6}$ л, що відповідає нормі внесення 1,5 л/га.

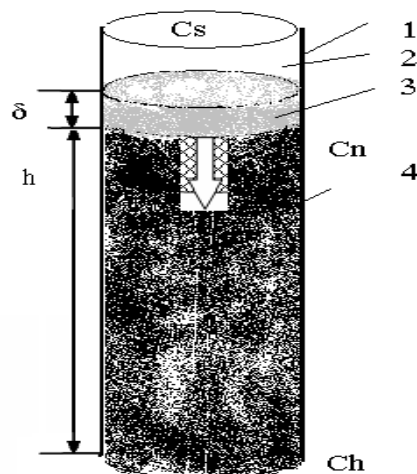


Рис. 1. Експериментальна установка для дослідження міграції добрив,

де 1 – корпус комірки; 2 – насичений розчин; 3 – джерело забруднення; 4 – ґрунт C_s – концентрація насичення; C_n – концентрація на поверхні контакту з джерелом забруднення; C_h – концентрація на віддалі h від джерела забруднення.

Концентрацію гліфосату та його метаболітів у ґрунті визначали методом рідинної хроматографії.

Математична модель розподілу пестицидів у ґрунті

Основним завданням була розробка математичної моделі пестицидів на землі.

У разі складання математичної моделі розглядається частинка сферичної форми.

Математична модель міграції гліфосату в ґрунтовому розчині включає рівняння матеріального балансу та систему кінетичних рівнянь, що описують масові потоки у середині капсули, крізь полімерну оболонку та в інертному вологовому середовищі.

Рівняння матеріального балансу в будь-який момент τ :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_T + \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3) \frac{(C_s + C_h)}{2} + W\varepsilon \bar{C}_1 \quad (1)$$

Напишіть вираз для масових витрат у ґрунті:

$$-\frac{dM}{d\tau} \frac{1}{F} \frac{R-r}{D_3} = C_s - C_h \quad (2)$$

У ґрунтовому розчині:

$$-\frac{dM}{d\tau} \frac{1}{F} \frac{\delta}{D_2} = C_h - C_{II} \quad (3)$$

і в навколишньому середовищі:

$$-\frac{dM}{d\tau} \frac{1}{F} \frac{l}{D_1} = C_{II} - C_1 \quad (4)$$

Розв'язком цієї системи буде рівняння:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{\frac{R-r}{D_3} + \frac{\delta}{D_2} + \frac{l}{D_1}} F(C_s - C_1)$$

причому $C_1 = \bar{C}_1$, де \bar{C}_1 , середня концентрація вивільненого компонента у інертному середовищі, буде рівна:

$$\bar{C}_1 = \frac{\int_0^l C_1 dl}{l - R}$$

$$\frac{dM}{d\tau} \frac{1}{F} \left(\frac{R-r}{D_3} + \frac{\delta}{D_2} + \frac{l}{D_1} \right) = C_s - \bar{C}_1 \quad (5),$$

Щоб описати процес міграції, прирівняємо рівняння масових потоків (2) і (3).

Підсумовуючи систему рівнянь, отримуємо:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{\frac{R-r}{D_3} + \frac{\delta}{D_2}} F(C_s - C_{II}) \quad (6)$$

Масова витрата компонента, що виділяється в навколишнє середовище:

$$\frac{dM}{d\tau} = -D_1 \varepsilon F \frac{dC_1}{dl} \quad (7)$$

де F – площа, через яку елемент дифундує в ґрунтовому середовищі.

Отже, рівняння (5) матиме вигляд:

$$\frac{dM}{d\tau} = -D_1 \varepsilon 4\pi l^2 \frac{dC_1}{dl} \quad (8)$$

Щоб знайти концентрацію компонента, що виділяється в інертному середовищі, прирівняємо рівняння (8) до рівняння матеріального балансу (6), отримаємо:

$$-D_1 \varepsilon 4\pi l^2 \frac{dC_1}{dl} = k_1 F (C_s - C_{II}) \quad (9)$$

$$\text{Де } k_1 = \frac{1}{\frac{R-r}{D_3} + \frac{\delta}{D_2}} \quad (10)$$

За умови, що $СП = \text{const}$, що відповідає стаціонарним умовам процесу, рівняння (4.8) можемо проінтегрувати у границях $l=R$ $C_1=C_{II}$ і $l=l$ $C_1=C_1$

$$\int_{C_{II}}^{C_1} dC_1 = \frac{k_1 F (C_s - C_{II})}{4\varepsilon \pi D_1} \int_{l=R}^l \frac{dl}{l^2} \quad (11)$$

$$C_1 = C_{II} - \frac{k_1 F (C_s - C_{II})}{4\varepsilon \pi D_1} (l - R) \quad (12)$$

Рівняння (12) включає концентрацію насичення C_{II} , яку можна визначити, прирівнявши масові витрати (2) і (3):

$$\frac{D_3}{R-r} (C_s - C_h) = \frac{D_2}{\delta} (C_h - C_{II}), \quad (13)$$

з якого знаходимо C_{II} :

$$C_{II} = C_h - \frac{D_3}{D_2} \frac{\delta}{R-r} (C_s - C_h) \quad (14)$$

Реакцію розкладу гліфосату опишемо таким рівнянням:

$$\frac{dC_{\text{glyphosate}}}{d} = -k_1 C_{\text{glyphosate}} \quad (15)$$

Реакцію утворення метаболітів гліфосату опишемо таким чином:

$$\frac{dC_{\text{AMPA}}}{d} = k_2 C_{\text{glyphosate}} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{\text{N-methyl-AMPA}}}{d} = k_3 C_{\text{AMPA}} \quad (17)$$

$$\frac{dC_{\text{methylglyphosate}}}{d} = k_4 C_{\text{AMPA}} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{Sum of most toxic spices} &= \frac{dC_{\text{AMPA}}}{d} + \\ &+ \frac{dC_{\text{N-methyl-AMPA}}}{d} + \frac{dC_{\text{glyphosate}}}{d} \end{aligned} \quad (19)$$

Константи швидкості реакції були такі:

$$k_1 = 5.5 \cdot 10^{-3} s^{-1}; k_2 = 5.1 \cdot 10^{-3} s^{-1};$$

$$k_3 = 1.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}; k_4 = 3.8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

3. Результати та їх інтерпретація

Для дослідження міграції пестицидів забезпечувалася постійна концентрація гліфосату на поверхні ґрунту. Розподіл пестицидів по профілю ґрунту змінюється у часі. За початковий момент часу приймали $\tau_0=0$; кінцевий час експерименту – $\tau_i \rightarrow \infty$. Фронт розподілу змінювався у часі вздовж лінійної висоти l нерухомого шару. Таким чином, фронт дифузії компонента рухається в часі по всьому шарі інертного середовища. При цьому концентрація вивільненого компонента по мірі віддалення від частинки плавно зменшується. Результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків приведено у вигляді графічної залежності

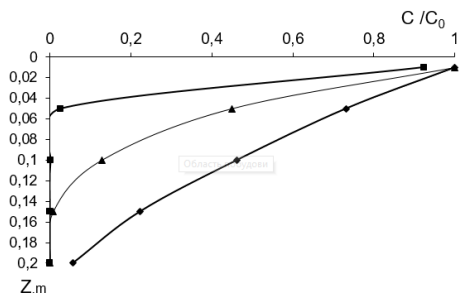


Рис. 2. Розподіл концентрації гліфосату у ґрунті через проміжки часу τ

де ▲ – 1 день; ■ – 3 дні; • – 8 днів

Середнє значення коефіцієнту дифузії, який було розраховано для візуалізації моделі, становило $1,755 \cdot 10^{-12} m^2/c$.

Розв’язок системи диференціальних рівнянь може описати міграцію компонента в ґрунті з граничними умовами, представленими у (15)–(19):

Для візуалізації моделі у середовищі Comsol multiphysics припустимо, що гліфосат переміщається з поверхні ґрунту. У ґрунті гліфосат розкладається за механізмом, показаним на рис. 3. Крім того, пестицид і продукти його розпаду транспортуються конвекцією, диспергуванням, сорбцією та випаровуванням.

На рис. 3 показані профілі концентрації гліфосату та всіх продуктів його розпаду за 100 днів і сума трьох найбільш токсичних видів – N-метил-АМФК, метилфосфонової кислоти та N-метилгліфосату. Через десять днів залишається лише невелика кількість гліфосату. З урахуванням загального внеску забруднення

залишається високим навіть через кілька місяців. Наступні результати ґрунтуються на параметрах моделі, що залежать від простору та часу.

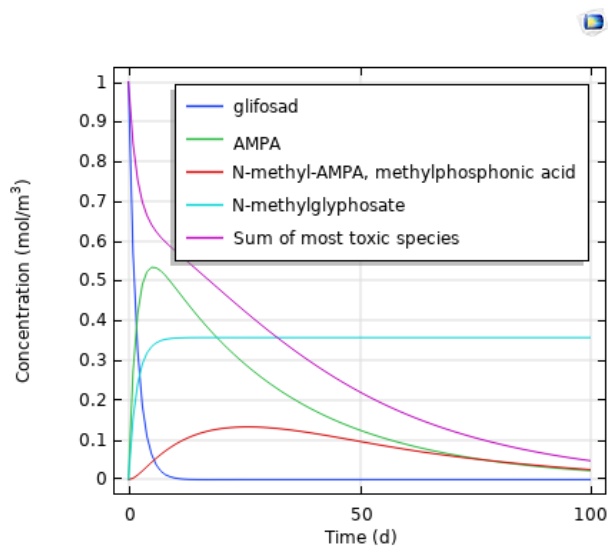


Рис. 3. Динаміка зміни концентрації пестициду гліфосату та продуктів його розпаду

Щоб поєднати граничні умови та джерела з формулюванням закону Дарсі, COMSOL Multiphysics перетворює рівняння Річардса в одиницю СІ та дозволяє розрахувати значення тиску (одиниця СІ: Па). Згідно з рис. 4, гідравлічний напір, H , напір, H_p і висота D пов’язані з тиском p .

ЛІТЕРАТУРА

1. Rajmohan K.S., Chandrasekaran R., & Varjani S. A review of occurrence of pesticides in the environment and current technologies for their remediation and management. *Indian Journal of Microbiology*, 2020. 60(2), 125–138.
2. Jiang M., Chattopadhyay A. N., Geng Y., & Rotello V. M. An array-based nanosensor for detecting cellular responses in macrophages induced by femtomolar levels of pesticides. *Chemical Communications*, 2022. 58(17), 2890–2893.
3. Lopes-Ferreira M., Maleski A.L.A., Balan-Lima L., Bernardo J.T.G., Hipolito L.M., Seni-Silva A.C., ... & Lima C. Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. *International journal of environmental research and public health*, 2022. 19(6), 3198.
4. Kang D., Yu X., & Ge M. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO2 for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 330, 36–43.
5. Borgohain X., Boruah A., Sarma G.K., & Rashid M.H. Rapid and highly high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. 305, 112799.

6. Wongmaneepratip W., Gao X., & Yang H. Effect of food processing on reduction and degradation pathway of pyrethroid pesticides in mackerel fillet (*Scomberomorus commerson*). *Food Chemistry*, 2022. 384, 132523.

7. Arias-Estévez M., López-Periago E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J., Mejuto J.C., & García-Río

L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, ecosystems & environment*, 2008. 123(4), 247–260.

8. Hyvlud A., Sabadash V., Gumnitsky J., & Ripak N. Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 1 (13), 2019, (1), 95–100.

RESEARCH OF PESTICIDE MIGRATION IN INERT GRANULAR ENVIRONMENT

Vira Sabadash

Professor of the Department of Ecology and Sustainable Environmental Management,

Lviv Polytechnic National University, str. S. Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, virasabadash@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6091-4053

Valeria Bahtina

Student at the Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

Lviv Polytechnic National University, str. S. Bandery, 12, Lviv, Ukraine, 79013, valerii.bakhtina.eo.2018@lpnu.ua

ORCID: 0000-0001-7515-968X

Summary.

Environmental problems caused by the use of pesticides in agriculture are considered. The paper presents the results of experimental studies of pesticide migration in the soil. The research concerned the continuous action herbicide glyphosate and its metabolites: N-methyl-AMPK, methylphosphonic acid and N-methylglyphosate. The methodology and scheme of the experimental setup for studying the migration of pesticides in the soil are presented. The study of the concentration of glyphosate and its metabolites in the filtrate was carried out by liquid chromatography. The patterns of glyphosate diffusion in the layer have been established.

A mathematical model of pesticide migration along the soil profile has been developed. The mathematical model is built on the basis of a system of differential equations of diffusion in a liquid medium, equations of the kinetics of glyphosate decomposition, and the equation of the material balance.

The reaction rate constants of glyphosate decomposition were as follows : $k_1 = 5.5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_2 = 5.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_3 = 1.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $k_4 = 3.8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

The limiting stage of the process was the decomposition of methylphosphonic acid. Solutions of the mathematical model for highly concentrated solutions in a layer of inert granular material were obtained. The dependence of the speed of the process on the direction of the diffusion front was established and the diffusion coefficients, kinetic coefficients of the diffusion process and the speed of the diffusion front were calculated. The value of the diffusion coefficient of glyphosate in the model soil environment under the experimental conditions was $D = 1.756 \cdot 10^{-12} m^2/c$.

The developed model and its solutions were used to visualize the migration process in the Comsol Multiphysics environment. The Richards equation and Darcy's law were used to visualize the results. The calculation period was 100 days. According to calculations, it was found that about 4/5 of glyphosate and its toxic metabolites decompose within 50 days.

The obtained results of the study of the migration of glyphosate and its metabolites, taking into account the mechanisms of diffusion and the kinetics of their decomposition in the environment, can be useful for predicting the potential danger from pollution and establishing the location of the source of pollution.

Key words: diffusion, pesticides, soil, groundwater, environmental protection.

REFERENCES

1. Rajmohan, K.S., Chandrasekaran, R., & Varjani, S. (2020). A review of occurrence of pesticides in the environment and current technologies for their remediation and management. *Indian Journal of Microbiology*, 60(2), 125–138.

2. Jiang, M., Chattopadhyay, A.N., Geng, Y., & Rotello, V.M. (2022). An array-based nanosensor for detecting

cellular responses in macrophages induced by femtomolar levels of pesticides. *Chemical Communications*, 58(17), 2890–2893.

3. Lopes-Ferreira, M., Maleski, A.L.A., Balan-Lima, L., Bernardo, J.T.G., Hipolito, L.M., Seni-Silva, A.C., ... & Lima, C. (2022). Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. *International journal of environmental research and public health*, 19(6), 3198.

4. Kang, D., Yu, X., & Ge, M. (2017). Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 330, 36–43.

5. Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G.K., & Rashid, M.H. (2020). Rapid and highly high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112799.

6. Wongmaneepratip, W., Gao, X., & Yang, H. (2022). Effect of food processing on reduction and degradation pathway of pyrethroid pesticides in mackerel fillet

(*Scomberomorus commerson*). *Food Chemistry*, 384, 132523.

7. Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, ecosystems & environment*, 123(4), 247–260.

8. Hyvlud, A., Sabadash, V., Gumnitsky, J., & Ripak, N. (2019). Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 1 (13), (1), 95–100.

Стаття надійшла 17.05.2022