

Temaøvelsesopgave 4

NEDBRYDNING AF PESTICIDER



1 Introduktion

Pesticider sprøjtes i enorme mængder på markerne over hele verden. Den primære skæbne af disse meget giftige kemikalier er nedbrydning (metabolisme) af mikroorganismer i jorden. Men denne process ender ikke nødvendigvis i fuldstændig mineralisering (dvs. kuldioxid) eftersom datterprodukter og ”bundne restkoncentrationer” kan dannes. Disse restprodukter kan også være giftige, og udgøre en risiko for mennesker og dyreliv.

Denne opgave handler om at modellere den metaboliske kæde af et pesticid i jorden. Det anbefales, at du først læser artiklen af Matthies et al. (2008) ”Determination of soil biodegradation half-lives from simulation testing under aerobic laboratory conditions: A kinetic model approach” [?].

Data for nedbrydning af pesticid blev i artiklen simuleret ved et system af lineære differentiaalligninger. Din opgave er at arbejde med systemer af lineære differentiaalligninger og at gentage hovedtræk af undersøgelsen i artiklen.

Den overordnede modelstruktur er vist i figur 1. Stamproduktet P er nedbrudt til metabolit M eller til den ikke-ekstraherbare (”bundne”) rest N , der ikke kan identificeres kemisk. Metabolit M er endvidere nedbrudt til den flygtige metabolit V .

Ligningernes struktur er givet i næste afsnit. Alle relationer er antaget lineære, beskrevet ved hastighedskonstanter k_{ij} . Dette betyder konkret, at hastigheden af en reaktion fra i til j er proportional med k_{ij} , se ligning (2.1)-(2.4).

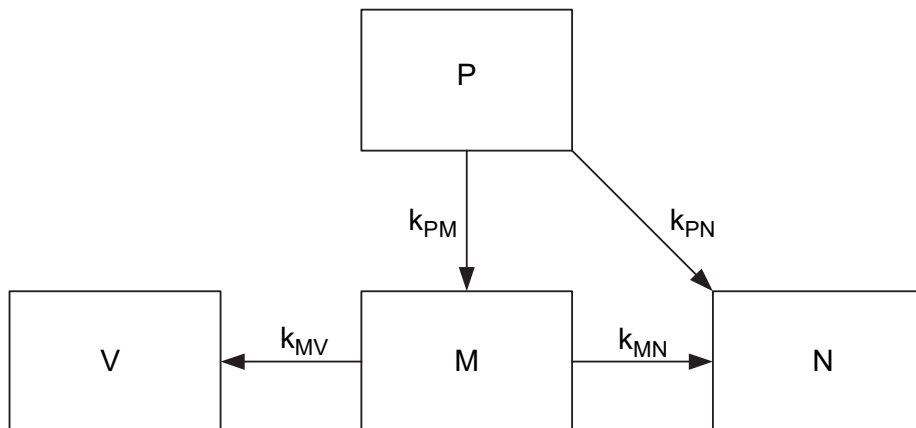


Figure 1: Model struktur med P =stamprodukt (pesticid), N =ikke-ekstraherbare rester, V =flygtige rester ($^{14}\text{CO}_2$), M =metabolitter og k_{ij} =første-ordens hastighedskonstanter for reaktioner fra i til j . Figur fra [?].

2 Model

Nedbrydningen antages at følge første-ordens kinetik. Den metaboliske kæde for pesticid kan da udtrykkes ved et system af lineære differentiaalligninger for stamproduktet P og metabolit M ,

$$P'(t) = -(k_{PM} + k_{PN})P(t) \quad (2.1)$$

$$M'(t) = k_{PM}P(t) - (k_{MN} + k_{MV})M(t) \quad (2.2)$$

og for restprodukter N og V som,

$$N'(t) = k_{PN}P(t) + k_{MN}M(t) \quad (2.3)$$

$$V'(t) = k_{MV}M(t) \quad (2.4)$$

Hvor k_{ij} er hastighedskonstanten for reaktion fra i til j , f.eks. er k_{PM} hastighedskonstanten for reaktionen fra P til M . I den følgende opgaver skal vi se, hvordan disse ligningssystemer kan opstilles på matrixform, og hvilken betydning egenverdier af denne matrix har.

Opgave 1 (Generelle betragtninger)

Vi antager nu, at k_{ij} er ukendte hastighedskonstanter.

(a) Opskriv den generelle løsning for $P(t)$, givet at $P(t)$ opfylder differentiaalligningen (2.1).

(b) Vis at systemet af differentiaalligninger givet ved ligning (2.1)-(2.4) kan skrives på matrixform som

$$\mathbf{x}'(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t), \quad (2.5)$$

hvor $\mathbf{x}(t) = \begin{bmatrix} P(t) \\ M(t) \\ N(t) \\ V(t) \end{bmatrix}$ og \mathbf{A} er en 4×4 matrix. Opskriv matrixen \mathbf{A} udtrykt ved konstanterne k_{ij} .

3 Løsning af differentiallyigninger

Vi har set, at de processer vi vil studere, er beskrevet ved ligning (2.5). Det er derfor på sin plads at undersøge hvad de grundlæggende egenskaber er for løsninger til denne ligning i et simpelt tilfælde.

Opgave 2 (Numerisk løsning)

Vi antager, at koncentrationen P til tiden $t = 0$ opfylder $P(0) = C > 0$, og at der til at starte med ikke er metabolit M tilstede: $M(0) = 0$.

Antag $k_{MN} = 0, k_{PN} = 1, k_{PM} = 1, k_{MV} = 0.1$.

(a) Brug *dsolve* i Maple til at løse ligningssystemet (2.5) med disse værdier. **Her og i resten af opgaven anbefales det, at man skriver decimaltal i Maple som brøker, f.eks. $0.1 = 1/10$ osv.**

(b) Plot koncentrationen $P(t)$ i et passende tidsinterval. Lav plots for forskellige værdier af startkoncentrationen C , der f.eks. kan gå fra 1 til 2 med spring på 0.1. Kombiner de forskellige plots i en graf så man kan sammenligne dem direkte. Gør det samme for koncentrationen $M(t)$.

(c) Bestem egenverdier og egenvektorer for \mathbf{A} med givne værdier af k_{ij} . Hvad har de med den fundne løsning at gøre, og hvordan skal vi fortolke dem med hensyn til plottene?

(d) Antag, at der er metabolit tilstede til $t = 0$. F.eks. $M(0) = P(0)/2$. Gentag opgave (b) i denne situation.

Opgave 3 (Løsning ved diagonalisering)

I denne opgave går vi tilbage til at betragte situationen med ukendte hastighedskonstanter. Begyndelsesbetingelsen er, $P(0) = C$, og $M(0) = N(0) = V(0) = 0$. I denne opgave skal du løse ligningssystemet (2.5) ved at diagonalisere matrixen \mathbf{A} .

(a) Anvend egenverdier og egenvektorer for matrix \mathbf{A} til at diagonalisere den ved en similartransformation, altså $\mathbf{D} = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{V}$, hvor \mathbf{D} er en diagonalmatrix og \mathbf{V} er en kvadratisk matrix, der er bestemt ved egenvektorerne for \mathbf{A} .

(b) Sæt $\mathbf{x}(t) = \mathbf{V}\mathbf{u}(t)$, dvs $\mathbf{u}(t) = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{x}(t)$ og \mathbf{u} er en søjlematrix $u = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix}$. Vis, at den homogene differentiallyigning (2.5) for $\mathbf{x}(t)$ er ensbetydende med at $\mathbf{u}(t)$ opfylder differentiallyigningen,

$$\mathbf{u}'(t) = \mathbf{D}\mathbf{u}(t), \quad \text{hvor } \mathbf{u}(0) = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{x}(0). \quad (3.6)$$

(c) Opskriv de fire tilhørende differentiallyigninger for u_1, u_2, u_3, u_4 og løs dem. Brug derefter $\mathbf{x}(t) = \mathbf{V}\mathbf{u}(t)$ til at finde den fuldstændige løsning til det oprindelige ligningssystem (2.5).

Opgave 4 (Løsning i konkret model A)

Vi antager nu, at hastighedskonstanterne har bestemte værdier. De anvendte hastighedskonstanter for to konkrete pesticider (G og F) er angivet i tabel 2 (fra [?]). $P(0)$ i udgangsstoffet skal være 100%, mens alle andre koncentrationer er lig med nul.

Table 2
Fitted rate constants and statistical parameters of studies with compounds G and F from Fig. 2

Parameter	Compound G	Compound F
k_{PM} (day ⁻¹)	0.00621	0.00578
k_{PN} (day ⁻¹)	0.00224	0.00177
k_{MN} (day ⁻¹)	0.00268	0.00000
k_{MV} (day ⁻¹)	0.00101	0.03498

(a) Beregn koncentrationen i % af P , M , N og V for forbindelse F og G for $t = 210$ dage og $t = 360$ dage. Plot koncentrationerne som funktion af antal dage (fra 0 til 360 d) for F og G .

(b) Sammenlign resultaterne for forbindelserne F og G , og sammenlign resultaterne med dem, der er fundet i Matthies et al. [?]. Skriv et par forklarende linjer for hver sammenligning. Hvori består den største forskel mellem pesticid F og G ?

(c) Hvilken betydning har det for miljørisikoen af pesticider, at ikke-ekstraherbare (og dermed ikke-målelige!) bundne restkoncentrationer dannes? Til dette anbefales det, at man beregner koncentrationerne efter 10 år. Anvend hastighedskonstanterne i tabel 2, men antag derudover et tab fra jorden (fordampning til luft) på 0.001 pr. dag for den flygtige metabolit V).

Opgave 5 (Løsning i konkret model B)

Nu vil vi ændre lidt på situationen og dermed modellen. Som ovenfor skal $P(0)$ i udgangsstoffet være 100%, alle andre koncentrationer er lig med nul. Forestil dig, at den bundne rest (N) af forbindelse F ikke altid forbliver bundet, men derimod nedbrydes ved lav hastighed til metabolit X . Nedbrydningshastigheden af den ikke-ekstraherbare rest N skal være $k_{NX} = 1.58 \times 10^{-7}$ pr. dag. Nedbrydningshastigheden for metabolit X er $k = 7.91 \times 10^{-6}$ pr. dag.

(a) Opskriv de tre differentialligninger for P , N og X i denne situation. Bestem den fuldstændige løsning ($P(t), N(t), X(t)$) til dette ligningssystem med vilkårlige konstanter k_{ij} .

(Vink: Diagonaliser systemet af differentialligninger for $P(t), N(t), X(t)$ ved at bruge metoden ovenfor).

(b) Hvad er koncentrationen af N og X efter 1 år, 500 år, og efter 10.000 år?

Opgave 6 (Løsning i konkret model C)

Forestil dig, at den ikke-ekstraherbare, bundne rest af forbindelse G ikke altid forblive bundet, men derimod reagerer tilbage til den oprindelige forbindelse P . Som ovenfor skal $P(0)$ i udgangsstoffet være 100%, alle andre er lig med nul.

(a) Opskriv de fire differentialligninger for P , M , N og V i denne situation og bestem dermed den nye tilhørende 4×4 matrix \mathbf{A} .

(b) Hvad er konsekvenserne af en tilbage-reaktion for koncentrationen af stamproduktet P , metabolit M og den ikke-ekstraherbare metabolit N ? Hvilken koncentration ændrer sig mest, når du øger hastigheden af tilbage-reaktionen k_{NP} fra 0.01 til 0.2 pr. dag? Forklar dette umiddelbart ikke-intuitive resultat.

(Vink: Plot de fire koncentrationer som funktion af antal dage i begge tilfælde).

(e) Diskuter konsekvenserne af sådan en baglæns reaktion for den miljømæssige risiko af pesticider (sammenlign med opgave 4(c)).

References

- [1] Matthies, M., Witt, J., & Klasmeier, J., *Determination of soil biodegradation half-lives from simulation testing under aerobic laboratory conditions: A kinetic model approach*, Environmental Pollution, 156(1), 99-105 (2008).