جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش تیوبنکارب در خاک‌های شالیزاری آهکی

مجتبی محمودی[1]، رسول راهنمایی[2]، علی اسحاقی[3] و محمد جعفر ملکوتی[4]

1- مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران
2و4-گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس
3- موسسه تحقیقات واکسن و سرم سازی رازی
mmahmoudip@gmail.com

چکیده

در میان فرآیندهای مختلف، فرآیند جذب سطحی روی سطح ذرات خاک نقش مهمتری روی فعالیت و پایداری علف‌کش‌ها در خاک و سایر سیستم‌های طبیعی ایفا می‌کند. در این تحقیق، ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش تیوبنکارب (علف‌کش مزارع برنج) روی دو نمونه خاک شالیزارهای استان مازندران به روش تعادلی (batch) تعیین گردید. ایزوترم رهاسازی تیوبنکارب نیز در سه غلظت تعادلی آن اندازه‌گیری شد. ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب در هر دو خاک دشت‌ناز و قراخیل نشان داد که تیوبنکارب بشدت جذب سطحی ذرات خاک می‌گردد. مقدار رهاسازی تیوبنکارب از خاک‌ها بسیار کم و پسماند شدیدی بین منحنی‌های جذب سطحی و رهاسازی مشاهده شد. محاسبات نشان داد که بدلیل جذب سطحی شدید و ضریب هیدروفوبیکی بالا، تیوبنکارب علف‌کشی پایدار و غیر متحرک در خاک است.

کلمات کلیدی: **آلودگی خاک، تیوبنکارب،جذب سطحی، رهاسازی، علف‌کش.**

مقدمه

از آنجا که کشت برنج در مقایسه با سایر محصولات کشاورزی توام با مصرف بیشتر انواع مواد شیمیایی آفت‌کش است، بنابراین به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست بررسی سرنوشت آفت‌کش‌ها در شالیزارها نیاز به توجه بیشتری دارد. ورود این مواد شیمیایی به اکوسیستم‌های کشاورزی، آب رودخانه‌ها و آب چاه‌هایی که برای شرب مصرف می شوند، برای موجودات آبزی و سلامت انسان‌ها مخاطره آمیز و نگران کننده می‌باشد.

مولکولهای آفت‌کش بعد از ورود به خاک، در تعادل بین فاز محلول و فاز جامد خاک قرار می‌گیرند. ضریب توزیع آفت-کش بین فازهای جامد و مایع (K_d) بر سایر جنبه‌های رفتاری آن از جمله زمان پایداری در خاک اثر می‌گذارد. فرآیند جذب سطحی همزمان دو نقش متفاوت را به نمایش می‌گذارد: از یک طرف فعالیت زیستی و در نتیجه کارایی مصرف علف‌کش را کاهش می‌دهد که ممکن است به مصرف بیشتر علف‌کش در مزرعه منجر شود، و از طرف دیگر موجب کاهش حرکت علف‌کش‌ها به سمت سایر سیستم های طبیعی می‌شود.

علف‌کش تیوبنکارب (1-[(4-chlorophenyl)methylsulfanyl]-N,N-diethyl-formamide) از گروه کاربامو‌تیوات‌ها با نام تجاری ساترن (Saturn)، در شالیزارهای استان مازندران در سطح وسیعی مصرف می‌شود. تیوبنکارب علف‌کشی نسبتاً غیر متحرک است و بنابراین در چند سانتی متر اول خاک تجمع می‌یابد. مطالعات آزمایشگاهی و گلخانه‌ای نشان داده است که پس از شستشو با جریان غیر اشباع و اشباع به ترتیب بیش از 93 درصد و

70 درصد تیوبنکارب، در یک سانتی‌متر بالای خاک باقی می‌ماند که نشان دهنده جذب سطحی شدید تیوبنکارب می‌باشد (Doran et al. 2008).

عوامل مختلفی روی جذب سطحی یونها و مولکولها در خاک تاثیر می‌گذارند. ماده آلی خاک احتمالاً موثرترین عامل در نگهداشت مولکولهای آلی می‌باشد. مشاهدات نشان داده است که در یک مقدارمصرفی یکسان، اثر سمیت علف‌کش‌ها در خاک های با مواد آلی پایین بیشتر است که نشان دهنده پیوند این ترکیبات با مواد آلی خاک است.

ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی اطلاعات ارزشمندی در خصوص میزان نگهداشت و چگونگی رهاسازی علف‌کش‌ها ارائه می دهند. به همین دلیل در دهه‌های گذشته آزمایش‌های فراوانی برای تعیین ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی انواع علف‌کش‌ها در خاک و روی کانی‌های مختلف صورت گرفته است (Pateiro-Moure et al. 2009; Iglesias et al. 2010). اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش‌های تیوبنکارب و کلومتوکسی فن در خاک‌های مختلف نشان داده است که میزان جذب سطحی این علف‌کش‌ها با مواد آلی خاک همبستگی بالایی دارد. علاوه براین، در اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب نشان‌داده شده است که فرآیند پسماند تابعی از مقدار مواد آلی خاک است (Kawakami et al. 2007).

در این تحقیق ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب بررسی گردید. داده‌های حاصل از این تحقیق می تواند در شناخت خطرات زیست محیطی این علف‌کش و در مدیریت مصرف آن در مزرعه استفاده شود.

مواد و روشها

ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب در خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل به روش تعادلی (batch) تعیین شد. جدول 1 مشخصات خاک این دو خاک را نشان می‌دهد.

جدول- 1 ویژگی‌های خاک‌های دشت ناز و قراخیل

خاک	pH	OM	CCE	Silt	Clay	بافت
			(%)			
دشت‌ناز	7/3	3/43	20/25	37/9	39/4	Clay loam
قراخیل	7/7	5/55	60/5	41/4	39/4	Silty clay loam

بدین منظور به پنج گرم خاک هوا خشک 20 میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی صفر تا $26\ mgL^{-1}$ تیوبنکارب در محلول زمینه کلریدکلسیم 0/01 مولار اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت 48 ساعت در تاریکی در دمای $25 \pm 1^{o}C$ روی شیکر دورانی بهم‌زده شدند. پس از سانتریفوژکردن، 10 میلی‌لیتر از محلول رویی برداشت شد. این محلولها توسط 4 میلی‌لیتر ان- هگزان و در دو مرحله عصاره‌گیری شدند. حلال عصاره‌ها در دمای $50^{o}C$ به طور کامل تبخیر شد. سپس به هر یک از نمونه‌ها $200\ \mu L$ ان- هگزان اضافه و غلظت تیوبنکارب آنها با استفاده از کروماتوگراف گازی–طیف سنج جرمی اندازه‌گیری گردید.

میزان رهاسازی تیوبنکارب در تعدادی از نمونه‌ها، بلافاصله پس از آزمایش جذب سطحی، اندازه‌گیری گردید. در این نمونه‌ها بعد از سانتریفوژ کردن، 15 میلی‌لیتر از محلول رویی خارج گردید و سپس معادل حجم برداشت شده، محلول 0/01مولار کلریدکلسیم به باقیمانده سوسپانسیون اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها مجدداً به مدت 24 ساعت در درجه حرارت ثابت بهم‌زده شدند. بعد از سانتریفوژ کردن 15 میلی‌لیتر از محلول رویی برداشت و مجدداً با محلول کلرید

کلسیم جایگزین گردید. این فرآیند چهار مرتبه تکرار گردید. پس از عصاره‌گیری از نمونه‌های صاف شده به روش ذکر شده در بالا، غلظت علف‌کش در آنها اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که روند جذب سطحی تیوبنکارب در هر دو خاک مشابه است، اگرچه در غلظت‌های تعادلی پایین خاک دشت‌ناز میل ترکیبی بیشتری برای جذب سطحی تیوبنکارب نشان داده است (شکل 1 الف). بعبارت دیگر، در خاک قراخیل رفتار داده‌های جذب سطحی تیوبنکارب خطی‌تر از جذب سطحی آن در خاک دشت‌ناز است (شکل 1 ب). با افزایش غلظت تعادلی از شدت جذب سطحی تدریجاً کاسته شده است. این روند مشخصه جذب سطحی مدل فروندلیچ است.

برای برازش داده‌های جذب سطحی تیوبنکارب روی خاک دشت‌ناز و قراخیل مدل‌های تجربی متفاوتی مورد آزمون قرار گرفت. در خاک دشت‌ناز معادله فروندلیچ (معادله 1) توانست بخوبی داده‌ها را توصیف و پیش‌بینی صحیحی از مقدار جذب سطحی در غلظت‌های تعادلی مختلف ارائه نماید. چگونگی پیش بینی داده‌های جذب سطحی تیوبنکارب در خاک دشت ناز بوسیله معادله فروندلیچ در شکل 1 الف ارائه شده است.

$$\Gamma = 96.01 \times c^{0.70} \qquad R^2 = 0.99 \qquad (1)$$

مقدار K_F یا ضریب فروندلیچ برای خاک دشت‌ناز $96/01\ L\ Kg^{-1}$ برآورد شد. این ضریب بیان کننده میل ترکیبی تیوبنکارب برای خاک می‌باشد. مقدار بالای K_F نشان می دهد که تیوبنکارب به شدت جذب سطحی ذرات خاک شده است و بنابراین تحرک آن در خاک کم است. جذب سطحی موجب کاهش حرکت تیوبنکارب در پروفیل خاک و کاهش تجزیه میکربی آن می شود. افزایش مقاومت تیوبنکارب در برابر میکروارگانیزمها موجب افزایش نیمه عمر آن می‌شود.

یکی از دلایل جذب شدید تیوبنکارب در خاک خاصیت غیر قطبی ($\log K_{ow} = 3/42$) آن است که موجب می‌شود به سادگی از فاز آبی خارج و بر روی ذرات خاک جذب گردد. در بین اجزای تشکیل دهنده خاک، مواد آلی میل ترکیبی بزرگتری برای پیوند با ترکیبات آلی نظیر تیوبنکارب دارند. بنابراین میل ترکیبی زیاد مواد آلی و ضریبKow بزرگ تیوبنکارب موجب بزرگتر شدن ضریب جذب سطحی (kF) آن می‌شود.

همانطور که شکل 1 ب نشان می‌دهد ایزوترم جذب سطحی تیوبنکارب در خاک قراخیل خطی‌تر از داده‌های جذب سطحی خاک دشت‌ناز است. پیش بینی این داده‌ها بوسیله معادله فروندلیچ و مقایسه ضریب n آن (0/89) با ضریب n داده‌های خاک دشت‌ناز (0/70) نیز این رفتار جذب سطحی تیوبنکارب در خاک قراخیل را نشان می‌دهد. ضرایب محاسبه شده معادله فروندلیچ برای خاک قراخیل در معادله 2 و پیش بینی آن از داده‌های جذب سطحی در شکل 1 ب ارائه شده است.

$$\Gamma = 109.75 \times c^{0.89} \qquad R^2 = 0.99 \qquad (2)$$

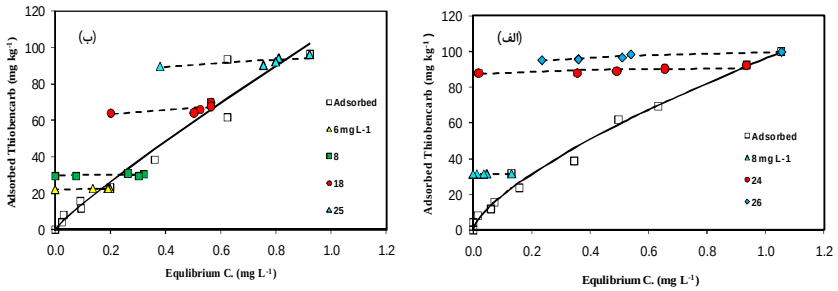
کاواکامی و همکاران (2007) جذب سطحی تیوبنکارب بر روی رسوبات خاکی را اندازه‌گیری و $K_F = 17\ L\ kg^{-1}$ را برای این رسوبات گزارش کرده‌اند. اختلاف زیاد در ضریب فروندلیچ کاواکامی و همکاران (2007) با نتایج این تحقیق احتمالاً ناشی از اختلاف در مقدار ماده آلی است. مقدار کربن آلی موجود در نمونه رسوب کاواکامی و همکاران (2007) به ترتیب در حدود سه و پنج برابر کمتر از خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل بوده است. همچنین میزان رس موجود در رسوب مطالعه شده نیز 5/2 برابر کمتر از خاک‌های دشت ناز و قراخیل بوده است.

بر اساس K_F و مقدار کربن آلی خاک، ضریب Koc برای خاک دشت‌ناز و قراخیل به ترتیب 4800 و 3401 محاسبه گردید (معادله 3 و 4). در این معادله K_F ضریب فروندلیچ یا ضریب توزیع، Foc کسر کربن آلی خاک و Koc ضریب جذب کربن آلی خاک برای تیوبنکارب می‌باشد.

$$K_{oc} = \frac{K_F}{F_{oc}} = \frac{96.01}{0.02} = 4800 \quad (3)$$

$$K_{oc} = \frac{K_F}{F_{oc}} = \frac{109.75}{0.032} = 3401 \quad (4)$$

مقدار Koc معیاری از تحرک بالقوه تیوبنکارب در پروفیل خاک را ارائه می‌دهد و بنابراین می‌توان از آن در پیش‌بینی توزیع تیوبنکارب در سیستم‌های خاک و آب از طریق محاسبه شاخص‌های مختلف استفاده کرد(Chen et al. 2002).



شکل- 1 ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب الف) خاک دشت‌ناز. ب) خاک قراخیل. نقاط سفید داده‌های جـذب سطحی و خط ممتد پیش‌بینی آنها بوسیله معادله فروندلیچ را نشان می‌دهد. نقاط تیره و خطهای شکسته نیز داده‌های رهاسازی و پیش‌بینی آنها بوسیله معادله فروندلیچ را نشان می‌دهد.

اگرچه ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب اطلاعات با ارزشی در مورد رفتار جذب سطحی آن در خاک ارائه می‌دهد ولی از روی این داده‌ها نمی‌توان چگونگی رهاسازی آن در محیط آبی و احتمالاً انتقال آن به آبهای سطحی و زیرزمینی را تجزیه و تحلیل کرد. اما اندازه‌گیری ایزوترم‌های رهاسازی می‌تواند رفتار این علف‌کش پس از جذب شدن روی ذرات خاک را توضیح دهد. ایزوترم‌های رهاسازی تیوبنکارب در حداقل سه غلظت تعادلی تیوبنکارب اندازه‌گیری گردید (شکل- 1 الف و ب).

پسماند شدیدی بین مقدار جذب سطحی شده و رهاسازی شده تیوبنکارب وجود دارد. محاسبه درصد رهاسازی تیوبنکارب نشان داد که در هر سه غلظت اولیه، کمتر از پنج درصد از تیوبنکارب جذب سطحی شده در طی چهار مرحله رهاسازی، آزاد گردیده است. درجه پایین رهاسازی ناشی از پیوند قوی تیوبنکارب با ذرات خاک و خاصیت هیدروفوبیک آن می باشد که تمایلی به پراکنده شدن در حلال آبی ندارد. داده‌های آزمایشی خاک قراخیل نشان دهنده رهاسازی بیشتر تیوبنکارب در خاک قراخیل نسبت به خاک دشت‌ناز می‌باشد. در این خاک نیز با افزایش غلظت اولیه مقدار رهاسازی اندکی بیشتر شد. در بیشترین حالت تنها نه درصد از تیوبنکارب جذب شده رها شد.

منابع

Chen, W. L., P. Hertl, S. M. Chen and D. Tierney 2002. A pesticide surface water mobility index and its relationship with concentrations in agricultural drainage watersheds. Environmental Toxicology and Chemistry 212: 298-308.

Doran, G., P. Eberbach and S. Helliwell 2008. The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 436: 490-497.

Iglesias, A., R. Lṕez, D. Gondar, J. Antelo, S. Fiol and F. Arce 2010. Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite. Chemosphere 7811: 1403-1408.

Kawakami, T., H. Eun, M. Ishizaka, S. Endo, K. Tamura and T. Higashi 2007.

Adsorption and Desorption Characteristics of Several Herbicides on Sediment. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes 421: 1-8.

Pateiro-Moure, M., C. Pérez-Novo, M. Arias-Estévez, R. Rial-Otero and J. s. Simal-Gandara 2009. Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils. Journal of Colloid and Interface Science 3332: 431-438.