دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

کینتیک تجزیه علف‌کش‌های تیوبنکارب و اگزادیارژیل در خاک‌های شالیزاری

مجتبی محمودی[1]، رسول راهنمایی[2]، علی اسحاقی[3]، محمد جعفر ملکوتی[4] و محبوبه جلالی[5]

1- **مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران**
2،4 و 5-**گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس**
3- **موسسه تحقیقات واکسن و سرم سازی رازی**
mmahmoudip@gmail.com

چکیده

علف‌کش‌ها، از جمله آلاینده‌های مهم منابع آب و خاک هستند. بررسی سرنوشت و واکنش‌های آنها در اکوسیستم‌های طبیعی ضروری می‌باشد. در این تحقیق، کینتیک تجزیه علف‌کش‌های تیوبنکارب و اگزادیارژیل در دو ایستگاه تحقیقات کشاورزی بررسی شد. تیمارهای مزرعه‌ای علاوه بر شاهد، شامل تیوبنکارب با غلظت‌های 3/16 و 6/33 و اگزادیارژیل با غلظت‌های 0/15 و 0/3 کیلوگرم ماده موثر در هکتار بود که در سه تکرار اعمال گردید. از آنالیز داده‌های آزمایشی با معادله کینتیک مرتبه اول، نیمه عمر تیوبنکارب در خاک دشت ناز و قراخیل به ترتیب 94 و114و نیمه عمر اگزادیارژیل به ترتیب 170 و 88/6 روز محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: **آلودگی خاک، اگزادیارژیل، تجزیه، تیوبنکارب، نیمه عمر.**

مقدمه

کشت برنج در مقایسه با سایر محصولات کشاورزی توام با مصرف بیشتر انواع مواد شیمیایی آفت‌کش است. در اراضی کشاورزی استان مازندران، سالانه حدود 5500 تن آفت‌کش مصرف می‌شود که از این مقدار حدود 60 درصد در سطح حدود 240هزار هکتار اراضی شالیزاری مصرف می شود. 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 (Quayle et al. 2006; De Wilde et al. 2009).

در فرآیند تجزیه (Degradation)، علف کش‌ها از طریق واکنش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و نوری شکسته می‌شوند. تجزیه شیمیایی از طریق واکنش‌های فتولیز، هیدرولیز و اکسیداسیون و احیا صورت می پذیرد (Kodaka et al. 2003). مقدار ماده آلی، pH خاک، دما و رطوبت عوامل عمده‌ای هستند که روی تجزیه شیمیایی و میکروبی اثر می‌گذارند (Maheswari and Ramesh 2007).

علف کش تیوبنکارب از گروه کارباموتیوات‌ها با نام تجاری ساترن (Saturn)، در شالیزارهای استان مازندران در سطح وسیعی مصرف می‌شود. تیوبنکارب علف‌کشی سیستمیک است و بصورت پیش رویشی (pre-emergence) برای مبارزه با علف‌های هرز پهن برگ و جگن‌ها بکار می‌رود. علف‌کش اگزادیارژیل با نام تجاری تاپ استار(Topstar)

به گروه اگزادیازول‌ها تعلق دارد و در زراعت برنج بصورت پیش رویشی و بعد از رویش برای مبارزه با علف های هرز نازک برگ و پهن برگ استفاده می‌شود.

از شاخص‌های مهم اتلاف علف‌کش‌ها در محیط‌های طبیعی نیمه عمر آنها می‌باشد. این شاخص در مدیریت مصرف علف‌کش و نیز مدیریت آبیاری مزرعه کاربرد فراوان دارد. نیمه عمر تیوبنکارب در خاک‌های غرقاب استرالیا بین100 تا 200 روز ، در خاک‌های غرقاب ژاپن 100روز، و در خاک‌های غرقاب آمریکا حدود200 روز تعیین شده است (Quayle et al. 2006). مطالعات دیگر که در شرایط هوازی انجام شده است نشان می‌دهد که نیمه‌عمر تیوبنکارب بین 10 تا 77 روز تغییر می کند. این دامنه نسبتاً طولانی اثر شرایط محیطی را نشان می‌دهد (Braverman et al. 1990; Quayle et al. 2006). نیمه عمر علف‌کش اگزادیازون (هم‌خانواده اگزادیارژیل) در حدود 45 روز تعیین شده‌است (Chakraborty et al. 1999).

با توجه به مصرف بالای تیوبنکارب در اراضی شالیزاری استان مازندران و اثر احتمالی آن بر آلودگی منابع خاک، در این تحقیق کینتیک تجزیه تیوبنکارب و اگزادیارژیل در خاک اراضی شالیزاری این استان در شرایط مزرعه‌ای بررسی گردید.

مواد و روشها

آزمایش‌های مزرعه‌ای در دو ایستگاه تحقیقات کشاورزی دشت ناز و قراخیل در استان مازندران در سال زراعی 1388-1387 انجام شد. در این دو ایستگاه از حداقل سه سال قبل از انجام آزمایش، علف کش تیوبنکارب مصرف نشده بود. آزمایش در کرت‌های آزمایشی با ابعاد 4×5 متر با یک متر فاصله بین کرت‌ها و دو متر فاصله بین بلوک‌ها در سه تکرار انجام شد. مرز حاشیه کرتها توسط پوشش پلاستیکی پوشانده شد. ورودی آب و خروجی زه آب کاملاً جدا از یکدیگر در نظر گرفته شد تا اختلاطی بین تیمارها صورت نگیرد. نشاء برنج در فواصل 30 سانتی متر (بین ردیف ها) و 25 سانتی متر (داخل ردیف ها) انجام گردید. تیمارهای آزمایشی شامل شاهد (C=0) و تیوبنکارب در غلظت‌هایT_1= 3/62 و T_2= 6/325 کیلوگرم ماده موثر در هکتار و اگزادیارژیل در غلظت‌های $O_{1=}$0/15 0 و $O_{2=}$ 0/3 کیلوگرم ماده موثر در هکتار (5 روز بعد از نشاء) بودند. شش روز بعد از نشاء و زمانی که ارتفاع آب داخل کرت‌ها حدود پنج سانتی‌متر بود، علف‌کش توسط سم پاش پشتی تلمبه‌ای به طور یکنواخت مصرف شد.

از خاک مزارع در زمان‌های صفر (یک ساعت پس از مصرف علف‌کش)، 1، 3 ، 5، 7، 10، 20، 30، 40، 60، 80، 110، 160، 220، 280، و 315 روز پس از مصرف علف‌کش‌ها نمونه مرکب تهیه گردید. نمونه‌های خاک در محیط کاملاً تاریک هوا خشک شدند. سپس نمونه‌ها کوبیده و از الک 2 میلی‌متری عبور داده شدند.

برای اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در خاک از روش فونگ و همکاران استفاده شد (Phong et al. 2006). برای اندازه‌گیری غلظت اگزادیارژیل در خاک از روش QuECheRS استفاده شد (Pinto et al. 2010). غلظت تیوبنکارب و اگزادیارژیل در عصاره خاک با دستگاه کروماتوگراف گازی – طیف سنج جرمی(GC-Mass) اندازه‌گیری شد.

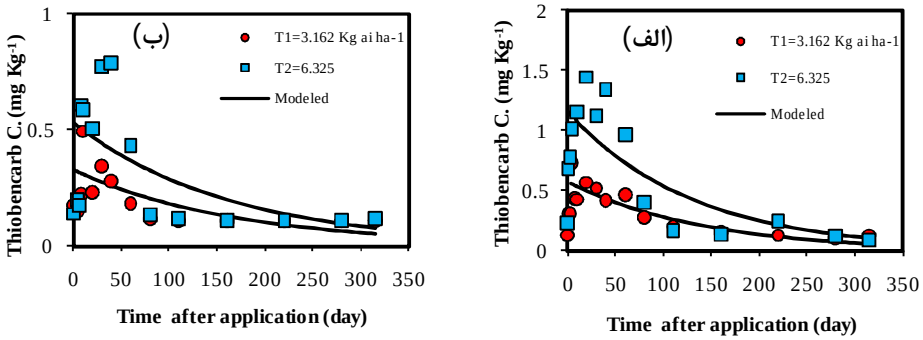
نتیجه گیری

الف- کینتیک تجزیه تیوبنکارب درخاک شالیزار

داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که در مراحل اولیه اندازه‌گیری (تا حدود 60 روز) نوسانات شدیدی در غلظت تیوبنکارب خاک وجود دارد (شکل 1). این تغییرات احتمالاً به شرایط آبیاری مزرعه مربوط می‌شود. در مراحل

آخر رشد برنج، زمانی که آبیاری متوقف شد، نوسانات غلظتی نیز کاهش یافت. معادله کینتیک مرتبه اول توانست به نحو مطلوبی تغییرات غلظت تیوبنکارب را با زمان پیش‌بینی نماید (شکل 1و جدول 1).

در خاک دشت‌ناز، متوسط k معادله مرتبه اول برای دو مقدار مصرفی T_1 و T_2، 0/0074 بدست آمد. بنابراین نیمه عمر تیوبنکارب در خاک دشت‌ناز به‌طور متوسط 94 روز محاسبه گردید. در خاک قراخیل نیز متوسط مقدار k



شکل 1- کینتیک تجزیه تیوبنکارب در خاک الف) دشت‌ناز و ب) قراخیل در دو دوز اولیه T_1 و T_2. نقاط مقادیر اندازه‌گیری شده و خطوط پیش‌بینی مدل را نشان می دهند.

معادله مرتبه اول برای دو دوز مصرفی تیوبنکارب 0/006 بدست آمد (جدول 1). در نتیجه نیمه عمر این علف‌کش در خاک قراخیل 114 روز محاسبه گردید.

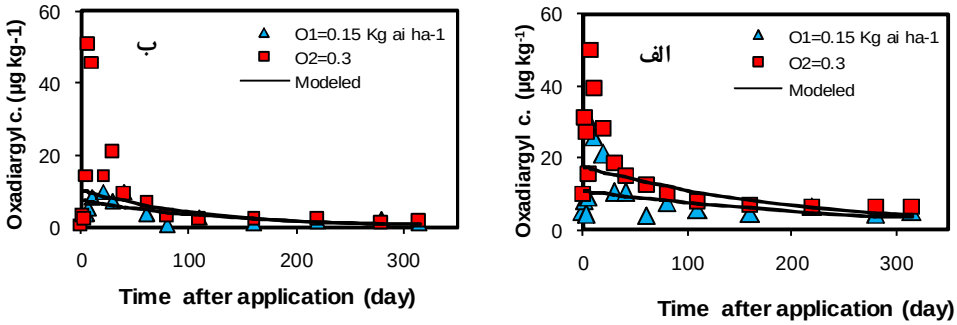
جدول 1- ضرایب معادله کینتیک مرتبه اول برازش داده شده روی داده‌های اندازه‌گیری شده در خاک ایستگاههای دشت‌ناز و قراخیل

RMSE	R^2	DT50 (day)	k	c_0 (mg kg^{-1})	تیمار	ایستگاه
0/008	0/82	98/3	0/0071	0/58	T_1	دشت‌ناز
0/089	0/64	89/8	0/0077	1/17	T_2	
0/008	0/52	115/5	0/0060	0/33	T_1	قراخیل
0/040	0/51	113/2	0/0061	0/53	T_2	
7/6	0/4	192/6	0/004	10/8	O_1	دشت‌ناز
4/7	0/8	147/7	0/005	17/6	O_2	
5/8	0/62	94/4	0/0073	7/5	O_1	قراخیل
37/5	0/55	82/7	0/0084	10/3	O_2	

ب- کینتیک تجزیه اگزادیارژیل درخاک شالیزار

وجود مقادیر قابل اندازه‌گیری اگزادیارژیل (همانند تیوبنکارب) بعد از گذشت 315 روز از زمان مصرف، نشان دهنده جذب سطحی شدید تیوبنکارب بوسیله اجزای خاک می‌باشد که این فرآیند از تجزیه یا اتلاف تیوبنکارب جلوگیری کرده است.

معادله کینتیک مرتبه اول توانست به نحو مطلوبی میانگین تغییرات غلظت اگزادیارژیل در سه تکرار آزمایشی را با زمان پیش‌بینی نماید (شکل 2). در خاک دشت‌ناز، متوسط k معادله مرتبه اول برای دو دوز مصرفی O_1 و O_2 0/0045 بدست آمد. بنابراین نیمه عمر اگزادیارژیل در خاک دشت‌ناز به‌طور متوسط 170 روز محاسبه گردید. در خاک قراخیل نیز متوسط مقدار k معادله مرتبه اول برای دو دوز مصرفی اگزادیارژیل 0/0078 بدست آمد در نتیجه نیمه عمر این علف‌کش در خاک قراخیل 88/6 روز محاسبه گردید (جدول 4-2).



شکل 2- کینتیک تجزیه اگزادیارژیل در خاک شالیزار الف) دشت‌ناز و ب) قراخیل در دو دوز اولیه O_1 و O_2.

منابع

Braverman, M. P., J. A. Dusky, S. J. Locascio and A. G. Hornsby (1990). Sorption and Degradation of Thiobencarb in 3 Florida Soils. Weed Science 38(6): 583-588.

Chakraborty, S. K., A. Bhattacharya and A. Chowdhury (1999). Degradation of oxadiazon in Kalyani alluvial soil. Pesticide Science 55: 943-948.

De Wilde, T., P. Spanoghe, J. Ryckeboer, P. Jaeken and D. Springael (2009). Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. Chemosphere 75(1): 100-108.

Kodaka, R., T. Sugano, T. Katagi and Y. Takimoto (2003). Clay-catalyzed nitration of a carbarnate fungicide diethofencarb. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51(26): 7730-7737.

Maheswari, S. T. and A. Ramesh (2007). Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils. Environmental Monitoring and Assessment 127(1-3): 97-103.

Phong, T. K., M. H. T. Nguyen, S. Komany, S. H. Vu and H. Watanabe (2006). Alternative water management for controlling simetryn and thiobencarb runoff from paddy fields. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 77(3): 375-382.

Pinto, C. G., M. E. F. Laespada, S. H. Martín, A. M. C. Ferreira, J. L. P. Pavón and B. M. Cordero (2010). Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples. Talanta 81(1-2): 385-391.

Quayle, W. C., D. P. Oliver and S. Zrna (2006). Field dissipation and environmental hazard assessment of clomazone, molinate, and thiobencarb in Australian rice culture. J. Agric. Food Chem 54(19): 7213-7220.