بررسی رفتار جذبی علف کش متری بیوزین در برخی از خاک های ایران

محمدرضا ریگی [۱]، محسن فرح بخش [۲]
۱-عضو هیات علمی مجتمع آموزش عالی سراوان، ۲-عضو هیات علمی گروه خاکشناسی دانشگاه تهران

چکیده
مصرف بی‌رویه و نادرست آفت‌کش‌ها سبب آلودگی محیط زیست شده است. تعیین سرنوشت علف‌کش‌های مصرف شده در خاک برای به حداقل رساندن تحرک آن‌ها در خاک ضروری می‌باشد. رفتار جذبی علف‌کش‌ها در خاک یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده اثرات محیطی مانند تجزیه، انتقال و آبشویی می‌باشد. در این تحقیق برای بررسی جذب متری‌بیوزین در هشت خاک مختلف از روش تعادلی استفاده گردید. تحت شرایط آزمایشی، مقدار جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها همبستگی مثبتی با مقدار ماده آلی خاک داشت. داده‌های جذب مطابقت بهتری با مدل همدمای فروندلیچ داشتند. مقادیر تمایل جذبی فروندلیچ در دامنه ۱۶/۰ تا ۵۳/۲ لیتر در کیلوگرم قرار داشتند. مقدار کربن آلی و pH خاک عوامل اصلی موثر بر جذب می‌باشند. نتایج نشان داد که مقادیر K_f و n متری بیوزین در خاک های مورد آزمایش با pH تغییر یافت. در مقادیر pH پایین، مقدار ضریب K_f متری بیوزین بالاست و با افزایش میزان pH، مقدار این ضریب کاهش می یابد.
واژه‌های کلیدی: متری‌بیوزین، ، جذب، pH، خاک.

مقدمه
استفاده از آفت‌کش‌ها در کشاورزی برای تامین کیفیت و کمیت محصولات کشاورزی امری اجتناب ناپذیر است. مصرف بی‌رویه و رو به افزایش آفت‌کش‌ها باعث نگرانی‌های زیست محیطی به ویژه آلودگی منابع آب و خاک گردیده است و بررسی اثرات جانبی کاربرد آن‌ها بر محیط زیست امری اجتناب ناپذیر می‌باشد. تعیین سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست نیازمند مطالعه رفتار جذبی آن‌ها در خاک می‌باشد (Hutson & Roberts, ۱۹۹۰). جذب سطحی، تعیین کننده‌ی مقدار عناصر غذایی مورد نیاز گیاه، فلزات، سموم و آفت‌کش‌ها و سایر ترکیبات شیمیایی نگهداری شده در خاک بوده و بنابراین یکی از فرآیندهای اصلی و موثر در انتقال عناصر غذایی و آلاینده‌ها در خاک می‌باشد (Stumm, ۱۹۹۲). لاگات و همکاران (۲۰۱۱) در یک آزمایش تعادلی در خاک‌لوم نشان داده شد که در بین متری‌بیوزین و متابولیت‌های آن، دای‌کتو متری‌بیوزین گونه‌ای با بیشترین شدت جذب می‌باشد.این ممکن است بعلت وجود انواع مختلفی از مکان‌های جذبی در خاک‌های به شدت رسی باشد. جذب متری‌بیوزین با pH همبستگی منفی دارد. لیچون و همکاران (۱۹۹۷) نشان دادند که مدل فروندلیچ به خوبی با داده‌ها برازش داده شده است و شیب معادله خطی فروندلیچ در دامنه ۶۷/۰ تا ۸۴/۰ و ضریب کربن آلی نرمال شده بین ۲۷ تا ۳۸ لیتر در کیلوگرم بدست آمد. بررسی جذب متری بیوزین در دو خاک نشان داد ثابت جذب فروندلیچ در دو خاک لوم شنی و رسی به ترتیب ۲/۰ و ۰۲/۱ می‌باشد که بیانگر جذب ضعیف این علف‌کش در خاک می‌باشد. همچنین اظهار داشتند که ماده آلی عامل اصلی در جذب متری‌بیوزین است. (Khoury et al., ۲۰۰۳).
با توجه به این‌که طی سالیان متمادی علف‌کش متری‌بیوزین در مزارع سیب زمینی، نیشکر، یونجه و ... در ایران استفاده شده و عملا علی‌رغم مصرف مقادیر بالایی از این علف‌کش، تاثیر قابل توجهی بر حذف علف‌های هرز این مزارع نداشته است. در این رابطه مطالعه همدمای جذب این علف‌کش در خاک، اطلاعات سودمندی را در مورد تاثیر ویژگی‌های خاک بر سرنوشت متری‌بیوزین می تواند در اختیار ما قرار دهد. از آن‌جایی‌که تاکنون در کشور مطالعه‌ای در خصوص رفتار جذبی این علف کش در خاک صورت نگرفته است در این تحقیق با توجه به مسایل فوق مطالعه ای در این خصوص در برخی از خاک‌های کشور مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها
نمونه‌های خاک هشت منطقه از استان های البرز، قزوین، همدان، خراسان رضوی و کرمان با توجه به نوع آزمایش طراحی شده از عمق مناسب (۲۵-۰ سانتی‌متر) و از مکان‌هایی که تحت تیمار متری‌بیوزین نبوده، نمونه‌برداری شدند. جهت آماده‌سازی، نمونه‌ها را در دمای اتاق هوا خشک کرده و پس از کوبیدن و عبور از الک دو میلی‌متری در کیسه‌های پلاستیکی ریخته و تا زمان مصرف در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری گردیدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری گردیدند (جدول ۱). علف‌کش متری‌بیوزین مورد استفاده در این مطالعه دارای خلوص ۹/۹۹ % بود. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از حلال‌های آلی با خلوص کروماتوگرافی استفاده گردید.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	بافت خاک	pH	کربن آلی	رس (گرم (درکیلوگرم	شن	سیلت	ظرفیت تبادل کاتیونی سانتی مول بار در) (کیلوگرم	سطح ویژه مترمربع در) (گرم
۱	لوم	۷۳/۷	۳/۲۳	۲۵۴	۶/۴۰۹	۴/۳۳۶	۱۵/۲۳	۴۵/۵۲
۲	لوم	۰۱/۸	۷۵/۴	۲۳۴	۶/۳۸۹	۴/۳۷۶	۲۳/۲۲	۸۵/۴۶
۳	لوم رسی	۸۲/۷	۲/۶	۳۷۴	۶/۳۶۹	۴/۲۵۶	۳۵/۳۰	۳۲/۱۰۳
۴	لوم رسی	۶۴/۷	۸/۱۳	۲۹۴	۶/۳۲۹	۴/۳۷۶	۳۶/۲۵	۵۱/۴۷
۵	رس سیلتی	۷۸/۷	۶/۷	۴۵۴	۶/۱۴۹	۴/۳۹۶	۹۷/۳۴	۴۱/۱۱۹
۶	لوم رسی	۹۶/۷	۷۵/۴	۳۱۴	۶/۳۶۹	۴/۳۱۶	۴۸/۱۷	۵۷/۵۱
۷	لوم	۶۰/۷	۷۵/۴	۱۳۴	۶/۵۰۹	۴/۳۵۶	۷۷/۱۲	۵۵/۲۲
۸	لوم شنی	۹۷/۷	۲/۶	۱۹۴	۶/۵۸۹	۴/۲۱۶	۶۲/۲۰	۳۸/۴۰

آزمایش جذب سطحی متری‌بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه

آزمایشات جذب با استفاده از روش تعادلی انجام گرفت. جذب متری‌بیوزین در نمونه‌های خاک (خاک‌های شماره ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸) در شرایط آزمایشگاهی و در دمای ۲۵±۲/۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. از این محلول پایه، غلظت‌های ۰۷/۰، ۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۷/۰ و ۱ میکروگرم در میلی‌لیتر در محلول ۰۱/۰ مولار کلرید کلسیم تهیه گردید. محلول ۰۱/۰ مولار کلرید کلسیمبعنواناالکترولیت زمینه انتخاب شده که قدرت یونی محلول خاک را ثابت نگه داشته و سبب سهولت در هماوری ذرات می‌گردد. سدیم آزید با غلظت ۰۱/۰ مولار نیز به محلول الکترولیت برای جلوگیری از تجزیه میکروبی اضافه گردید. مقدار پنج گرم از نمونه‌های خاک را در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از هر محلول متری‌بیوزین با آن اضافه کردیم (نسبت خاک به محلول کلرید کلسیم ۵: ۱ می‌باشد). یک نمونه شاهد با افزودن ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰۱/۰ مولار کلرید کلسیم نیز به خاک اضافه کرده و برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات در دو تکرار انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در تاریکی، شیک شده و در پایان زمان تعادل، نمونه ها در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. محلول رویی بدون بهم‌خوردگی خاک از فیلتر ۴۵/۰میکرون عبور داده و غلظت علف‌کش متری‌بیوزین را در آن با استفاده از کروماتوگرافی اندازه‌گیری می‌کنیم. از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت آفت کش در محلول، مقدار متری‌بیوزین جذب شده بدست می‌آید.

بررسی اثر pH بر جذب سطحی متری‌بیوزین در خاک

این آزمایش به منظور بررسی اثر اسیدیته محلول خاک بر جذب متری‌بیوزین انجام گرفت. مقادیر pH محلول‌های متری‌بیوزین (با شش غلظت: ۰۷/۰، ۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۷/۰ و ۱ میکروگرم در میلی‌لیتر در محلول ۰۱/۰ مولار کلرید کلسیم) در سه مقدار (۵/۴، ۵/۶ و ۵/۸) با استفاده از اسید کلریدریک یا هیدروکسید کلسیم تنظیم گردیدند. سه نوع خاک که دارای اختلاف در ماده آلی، pHو بافت می‌باشند، برای این آزمایش انتخاب شدند. در این شرایط، آزمایشات جذب آزمایش جذب متری بیوزین در حضور و عدم حضور ماده آلی محلول انجام گرفت.

استخراج نمونه محلول و اندازه گیری متری‌بیوزین

یک میلی‌لیتر از محلول رویی برداشته و دو میلی‌لیتر اتیل‌استات به‌آن اضافه شده و به مدت یک دقیقه بهم‌زده شد. بعد از اتمام زمان شیک، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه به حال خود رها شده و یک میلی‌لیتر از لایه بالایی (اتیل‌استات) برداشته و به میکروتیوب انتقال داده شد. به منظور حذف رطوبت باقی‌مانده در نمونه یک گرم سولفات سدیم بدون آب به هر نمونه اضافه گردید. نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری با دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز جذب الکترون در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شدند. غلظت‌های متری‌بیوزین در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل ۷۸۹۰A مجهز به آشکارساز جذب الکترون با ستون HP-۵ تعیین گردیدند.

داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS آنالیز گردیدند و برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل استفاده شد. آنالیز رگرسیون مرحله‌ای برای تعیین همبستگی بین جذب متری‌بیوزین و ویژگی‌های فیزیکی‌شیمیایی خاک‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

همدماهای جذب متری‌بیوزین

مقادیر پارامترهای فروندلیچ و لنگ‌موير در جدول (۲) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ضرایب تبیین و ثابت‌های لنگ‌موير (K, b) بیشتر خاک‌ها معنی‌دار می‌باشند در حالی‌که در مورد فروندلیچ تمامی ضرایب تبیین و ثابت‌های معادله (K, n) معنی‌دار می‌باشند.

نتایج نشان می‌دهد که همدمای فروندلیچ مطابقت بیشتری با داده‌های جذب دارد. جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها با افزایش غلظت علف‌کش، افزایش یافت که نشانگر این موضوع می‌باشد که مکان‌های جذبی با غلظت‌های مورد استفاده در این مطالعه اشباع نشده اند (به جز خاک ۱ و ۷). افزایش جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه به این ترتیب می باشد:

خاک ۱ > خاک ۸ > خاک ۴> خاک ۵ > خاک ۳ > خاک ۶ > خاک ۲ > خاک ۷

بنابراین می‌توان به این نتیجه دست یافت که خاک‌های ۱، ۸ و ۴ دارای تمایل جذبی قوی به متری‌بیوزین می‌باشند و خاک‌های ۲، ۶ و ۷ دارای تمایل جذبی ضعیف‌تری می‌باشند. قوی‌ترین تمایل جذبی (K_f=۲.۵۳) که مربوط به خاک یک می‌باشد، ۱۶ برابر ضعیف‌ترین تمایل جذبی (K_f= ۰.۱۶) (مربوط به خاک ۷) می‌باشد. مقادیر بدست آمده برای k_f با نتایج لاگات و همکاران (۲۰۱۱) مطابقت داشت.

جدول ۲- ثابت‌های جذب و ضریب تبیین متری‌بیوزین در هشت خاک بر اساس معادلات فروندلیچ و لنگ‌موير

شماره خاک	لنگ‌موير			فروندلیچ			
	R^2	b	K	K_{OC} (Lkg^{-1})	R^2	$1/n_{f\text{-}ads}$	$K_{f\text{-}ads}$ (Lkg^{-1})
۱	۶۷۳/۰*	۴۰۷/۷*b	۴۴۵/۰**	۵۸۴/۱۰۸	۹۹۷/۰**	۹۰۸/۰**	۵۳/۲**a
۲	۸۶۱/۰**	۲۷۴/۰**	۷۲۱/۱**	۸۹۵/۳۷	۹۸۹/۰**	۶۰۹/۰**	۱۸/۰**
۳	۹۱۹/۰**	۸۷۴/۰**	۳۹۱/۱**	۹۳۵/۹۱	۹۹۱/۰**	۷۲۷/۰**	۵۷/۰**
۴	۸۴/۰**	۱۵۵/۲**	۸۵۳/۰**	۲۶۱/۷۸	۹۹۷/۰**	۸۰۴/۰**	۰۸/۱**
۵	۶۸۵/۰*	۱۱۵/۴*	۳۵۱/۰**	۶۸۴/۹۸	۹۸۹/۰**	۷۴۱/۰**	۷۵/۰**
۶	۸۹۵/۰**	۵۰۴/۰**	۴۵۲/۱**	۳۶۸/۶۷	۹۹۷/۰**	۶۷۸/۰**	۳۲/۰**
۷	۸۱۷/۰	۶۶۷/۰	۴۹۷/۱**	۶۸۴/۳۳	۹۸۲/۰**	۸۹۵/۰**	۱۶/۰**
۸	۸۹۵/۰**	۳۴۸/۴**	۵۹۷/۰**	۹۳۵/۲۹۱	۹۹۹/۰**	۸۷۳/۰**	۸۱/۱**

(a)** همبستگی در سطح ۰۱/۰ معنی‌دار می‌باشد. (b)* همبستگی در سطح ۰۵/۰ معنی‌دار می‌باشد.

ضرایب همبستگی بین ویژگی‌های خاک و پارامترهای جذب فروندلیچ (K, n) برای متری‌بیوزین در جدول (۳) خلاصه شده است. رابطه معنی‌دار مثبتی بین K_f و مقدار کربن آلی (r= ۰.۸۰۹, p<۰.۰۱)، و رابطه منفی بین مقدار n و مقدار کربن آلی (r= ۰.۵۰) مشاهده گردید. جذب تریازین‌ها بر روی کربن آلی در اثر پیوندهای هیدروژنی و انتقال پروتون بین تریازین‌ها و گروه‌های اسیدی مواد هیومیکی صورت می‌گیرد (Garcia-Valcarcel&Tadeo,۱۹۹۹). مقادیر ضریب کربن آلی نرمال شده متری‌بیوزین در هشت خاک در دامنه بین ۶۸۴/۳۳ تا ۹۳۵/۲۹۱ لیتر در کیلوگرم می‌باشند (جدول ۲). مقادیر ضریب کربن آلی نرمال شده نسبتا" بالای خاک‌های ۸، ۱ و ۵ نشان‌دهنده نقش و تاثیر اجزای معدنی همانند کربن آلی خاک در این ارتباط می‌باشد.

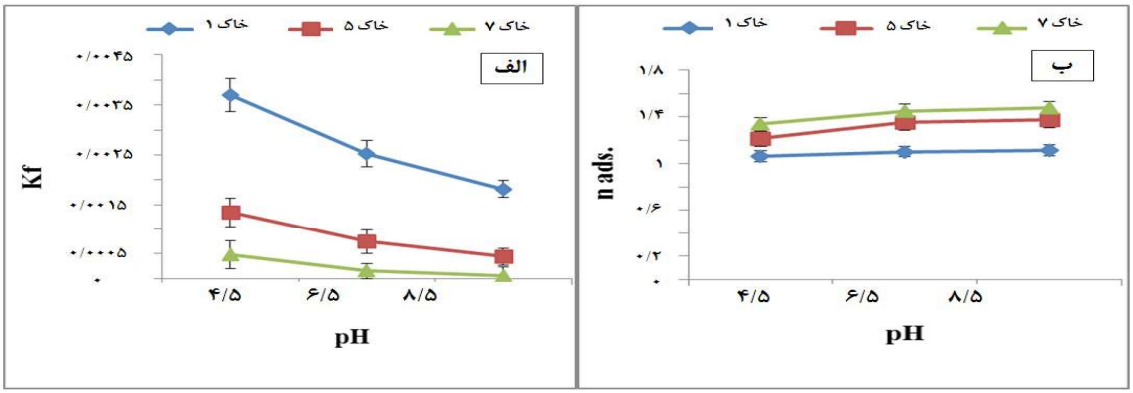
جدول ۳- همبستگی دومتغییره بین K_f، n و ویژگی‌های خاک (N=۸)

	کربن آلی	pH	رس	شن	سیلت	ظرفیت تبادل کاتیونی
K_f	۸۰۹/۰**a	۰۹۹/۰-	۰۸۹/۰-	۲۱۹/۰	۳۰۵/۰-	۱۳۴/۰
n	۵۰۰/۰-	۶۴۰/۰*b	۳۷۲/۰	۴۰۸/۰-	۲۳۹/۰	۲۱۲/۰

(a)** همبستگی در سطح ۰۱/۰ معنی‌دار می‌باشد. (b)* همبستگی در سطح ۰۵/۰ معنی‌دار می‌باشد.

اثر pH بر جذب متری‌بیوزین

جذب متری‌بیوزین در سه خاک (خاک‌های ۱، ۵ و ۷) مورد مطالعه در این آزمایش، تحت تاثیر تغییرات pH محلول قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر K_f و n متری‌بیوزین مطابق با مقادیر pH در خاک‌های انتخابی تغییر نمودند (شکل ۳). در pH پایین، ضریب K_f جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها نسبتا" بالا می‌باشد و با افزایش مقادیر pH سوسپانسیون، کاهش می‌یابد (شکل ۳ الف). همانطور که در شکل (۳ ب) نشان داده شده، دامنه پارامتر n از مقادیر کم، در pH برابر ۵/۴ تا مقادیر بیشتر، در pH برابر ۵/۸ می‌باشد که نشان‌دهنده تمایل جذبی بالا در pH های کم و تمایل پایین در pH بالا، در جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که قابلیت دسترسی مولکول‌های متری‌بیوزین به مکان‌های جذبی با افزایش pH، کاهش می‌یابد. افزایش pH محلول سبب افزایش گونه‌های متری‌بیوزین دارای بار مثبت کمتر می‌گردد. بنابراین جذب علف‌کش کاهش می‌یابد. گاوو و همکاران (۱۹۹۸) نتایج مشابه‌ای را برای علف‌کش‌های تریازین گزارش کردند.



شکل ۳- اثر مقادیر pH (ثابت‌های جذب معادله فروندلیچ می باشند $n_{ads.}$ و K_f) بر جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها

منابع

Gao J.P., Maguhn J., Spitzauer P. and KettrupA. ۱۹۹۸. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany) I. Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Water Res., ۳۲(۵):۱۶۶۲-۱۶۷۲.

Garcia-Valcarcel A. and TadeoJ. ۱۹۹۹. In uence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. J. Agr. Food Chem.,۴۷(۹):۳۸۹۵-۳۹۰۰.

Hutson D.H. and Roberts T.R. ۱۹۹۰. Environmental Fate of Pesticides. John Wiley & Sons Ltd., Chi Chester.

Khoury R., Geahchan A., Coste C.M., Cooper J.F. andBobe A. ۲۰۰۳. Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon. Weed Research, ۴۳: ۲۵۲-۲۵۹.

Lagat S.C., Lalah J.O., KowenjeC.O. andGeteng Z.M. ۲۰۱۱. Metribuzin mobility in soil column as affected by environmental and physico-chemical parameters in Mumias sugarcane zone, Kenya. Journal of Agricultural and Biological Science, ۶(۳): ۲۷-۳۳.

Lechon Y., Garcia-Valcarcel A.I., Matienzo T., Sanchez-Brunete C. andTadeo J.L. ۱۹۹۷. Comparison of analytical procedures for determination of soil sorption coefficients of some triazine herbicides. Commun. Soil Sci. Plant Anal., ۲۸(۱۹&۲۰): ۱۸۳۵-۱۸۴۴.

Stumm W. ۱۹۹۲. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons. Inc., New York.

Abstract

The environment is contaminated through intensive or inappropriate use of pesticides. Quantifying the fate of applied herbicides in the soil is essential for minimizing their mobility in the soil environment. The adsorption-desorption behavior of a soil-applied herbicides is one of the most important factors governing its environmental

impacts such as degradation, transition and leaching.In this study, the batch equilibrium method was used to conduct metribuzin adsorption experiments with the eight different soils. Under the experimental conditions, the adsorption amount of metribuzin on soils was positively correlated with the content of soil organic matter. Freundlich adsorption isotherm provided the best t for all adsorption data. The values of $K_{f\text{-}ads}$, adsorption affinity, ranging from ۰.۱۶ to ۲.۵۳. Soil organic carbon content and pH were the main factors in uencing adsorption. The results showed that the K_f values and nfor metribuzin were changed in dependence of pH values in the three selected soils. The K_f coefficient of metribuzin adsorption on soils was rather high at low pH values and decreased with the increasing pH values of the suspension