

تأثیر ماده آلی محلول بر جذب علفکش متربیوزین

محمد رضا ریگی^۱، محسن فرح بخش^۲

۱- عضو هیات علمی مجتمع آموزش عالی سراوان، ۲- عضو هیات علمی گروه خاکشناسی، دانشگاه تهران

چکیده

در سالیان اخیر آلودگی محیط زیست توسط آفت کش ها مشکل جدی به حساب می آید. تعداد زیادی از این ترکیبات در آب های سطحی و زیرزمینی پایدار بوده و لذا قابلیت خطر برای حیات موجودات و آلودگی آب آشامیدنی را دارند. در این تحقیق برای بررسی اثر ماده آلی حل شده و pH بر جذب متربیوزین از روش تعادلی استفاده شد. ازماش نشان داد که ماده آلی حل شده بر روی خاک ها جذب گردیدند و داده های جذبی با مدل فرونولیچ مطابقت داشت. اثرات ماده آلی حل شده بر جذب متربیوزین به خصوصیات خاک ها و غلظت ماده آلی حل شده دارد. در تیمار عدم حضور ماده آلی حل شده، جذب متربیوزین در خاک های ۱ و ۲ کاهش یافت. همچنین در تیمار عدم حضور ماده آلی حل شده، مقدار متربیوزین جذب شده با افزایش pH، کاهش یافت.

واژه های کلیدی: متربیوزین، ماده آلی محلول، سرنوشت، خاک

مقدمه

ماده آلی محلول یکی از پر تحرک ترین و واکنش پذیرترین اجزای ماده آلی می باشد لذا نقش موثری در کنترل برخی از فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی در محیط های آبی و خاکی دارد. آفت کش های وارد شده به آب و خاک تمایل به جذب بر روی ماده آلی محلول داشته و این ذرات نقش تسهیل کننده برای انتقال باقی مانده آفت کش ها به آب زیرزمینی دارند (Kalbitz & Kaiser, ۲۰۰۳). ماده آلی محلول می تواند بر سطح خاک جذب شده و مقدار ماده آلی خاک را افزایش دهد. ماده آلی جذب شده می تواند سبب افزایش ظرفیت جذبی خاک برای ترکیبات آلی گردد (Kaiser & Guggenberger, ۲۰۰۰). تشکیل کمپلکس های محلول بین آفت کش ها و ماده آلی محلول می تواند عامل اصلی برای انتقال آلتینده ها به منابع آبی گردد. سیول و لی (۲۰۰۰) اثر همراهی آنزامین و پرومترین را با عصاره های مختلف ماده آلی محلول و هیومیک اسید را بر جذب آن ها در دو خاک مورد مطالعه قرار دادند. مقدار ضریب ماده آلی نرمال شده همراهی آفت کش با ماده آلی محلول از ۱۰۰۰ لیتر در کیلوگرم می باشد. جذب ماده آلی محلول توسط خاک در دامنه ۱۰-۱۵ لیتر در کیلوگرم بدست آمد.

با توجه به مصرف بی رویه و رو به افزایش علفکش متربیوزین در خاک های زراعی کشور و نبود اطلاعات کافی در مورد سرنوشت آن در خاک و قابلیت بالقوه آن در آلوده سازی منابع آبی شایسته است، مطالعات دقیقی در رابطه با سرنوشت متربیوزین در خاک و امکان آلوده سازی آب های سطحی و زیرزمینی توسط این علفکش صورت پذیرد. از آنجایی که تاکنون در کشور مطالعه ای در خصوص رفتار جذبی این علفکش در حضور ماده آلی محلول خاک صورت نگرفته است در این تحقیق با توجه به مسایل فوق مطالعه اثرات ماده آلی محلول pH بر جذب متربیوزین توسط خاک مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی و خاک های مورد مطالعه

دونمه خاک سطحی (از عمق ۰-۲۰ سانتی متری) لوم و لوم سیلتی با ویژگی های مختلف انتخاب گردید. نمونه های خاک، هوا خشک شده و از الک ۰/۲۵ میلی متری عمور داده شد و ویژگی های آن ها با استفاده از روش های استاندارد اندازه گیری گردید. برخی از ویژگی های خاک های مورد مطالعه در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه

شماره خاک	بافت خاک	pH	کربن الی رس (%)	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار بر کیلوگرم)
۱	لوم	۲۰/۷	۰/۱۲	۴۳/۲۲	۶۹/۳۶	۸۸/۴۰	۵۲/۲۰
۲	لوم سیلتی	۹۳/۶	۶۸/۰	۲۴/۲۴	۶۵/۶۴	۱۱/۱۱	۲۷/۲۰

تهیه محلول ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف

برای این منظور محلول غلظتی از هیومیک اسید تهیه گردید و جهت استخراج ماده آلی محلول به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر رفت و برگشتی بهم زده شد و سپس در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید و محلول رویی از فیلتر ۴۵/۰ میکرون عبور داده شد. میزان pH (۰/۹) و هدایت الکتریکی (۲۲۶۴) میکروموس بر سانتی‌متر) عصاره بdest آمده یا همان ماده آلی محلول اندازه گیری شدند. جهت جلوگیری از فعلیت‌های میکروبی از سدیم ازید با غلظت ۱۰۰ مولار استفاده گردید. میزان ماده آلی محلول بعنوان معیاری از غلظت کربن آلی با استفاده از دستگاه TOC Analyzer (TOC-Apollo ۹۰۰۰) اندازه گیری شد.

آزمایش بررسی جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

در این آزمایش، جذب ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف در دو خاک در شرایط آزمایشگاهی و در دمای $22 \pm 2/0$ سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. سایر محلول‌های مورد نیاز در این آزمایش (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم کربن آلی در لیتر) در ۱/۰ مولار کلرید کلسیم، میزان pH محلول‌ها در مقدار ۹ با استفاده از اسید کلریدریک ۱/۰ مولار یا هیدروکسید کلسیم ۱/۰ مولار تنظیم شدند. قدار یک گرم از نمونه‌های خاک را در لوله‌های شیشه‌ای ۱۵ میلی‌لیتری ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر از هر محلول ماده آلی به آن اضافه می‌کنیم. یک نمونه شاهد با افودن ۱۰ میلی‌لیتر از محلول خود ۱۰ مولار کلرید کلسیم و نیز عصاره ماده آلی محلول خود نمونه‌های خاک (که به روش شیک، سانتریفیوژ و صاف کاری مقایسه مورد اندازه گیری قرار گرفتند). آزمایشات در دو تکرار انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۴۰ دور در دقیقه بهم زده شده و در پایان زمان تعادل، نمونه‌ها در ۴۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. غلظت ماده آلی محلول با استفاده از دستگاه TOC Analyzer اندازه گیری شدند. کربن آلی جذب شده از اختلاف بین مقدار کربن آلی محلول مورد استفاده در ابتدای آزمایش و محلول تعادلی با خاک (مقدار ماده آلی محلول مربوط به نمونه خاک هوا خشک نیز کسر گردید) محاسبه گردید.

آزمایش بررسی جذب علف‌کش متري‌بيوزين در خاک‌ها مورد مطالعه

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ماده آلی با غلظت‌های مختلف (۰، ۱۰، ۴۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم در لیتر) به لوله‌های شیشه‌ای حاوی یک گرم از نمونه‌های خاک، اضافه شدند. مقدار مناسبی از محلول استاندارد غلظت متري‌بيوزين در استونیتریل طوری به نمونه‌ها اضافه شد که غلظت علف‌کش در نمونه‌های خاک $5/1$ ، $5/2$ ، $4/3$ و $6/4$ میلی‌گرم در کیلوگرم گردید. برای جلوگیری از اثر حلال همراه، غلظت استونیتریل همیشه کمتر از ۱۰٪ از کل حجم محلول بوده است. تمامی محلول‌های ماده آلی، در محلول ۱/۰ مولار کلرید کلسیم تهیه و جهت غیر فعال نمودن فعالیت میکروبی از محلول ۱/۰ مولار سدیم ازید استفاده گردید. میزان pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های ۱/۰ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم در مقدار ۹ تنظیم گردید. لوله‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۴۰ دور در دقیقه و دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد بهم زده شدند. سپس در ۴۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ و مقدار یک میلی‌لیتر از محلول رویی جهت استخراج برداشته، و سپس مقدار pH محلول رویی نیز اندازه گیری شد. این آزمایش در دو تکرار انجام گرفت. از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی علف‌کش در محلول، مقدار متري‌بيوزين جذب شده به دست آمد.

آزمایش بررسی اثر pH محلول بر جذب علف‌کش متري‌بيوزين در خاک‌ها

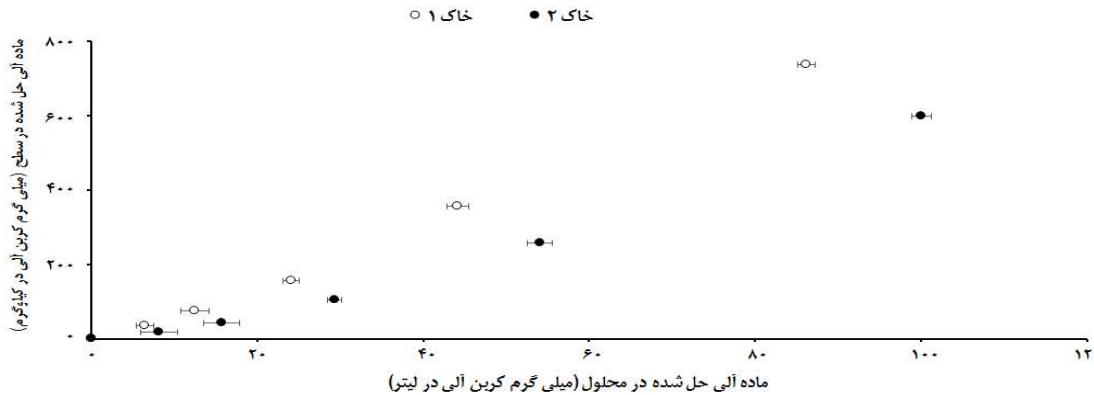
این آزمایش به منظور بررسی اثر اسیدیته محلول ماده آلی بر جذب علف‌کش متري‌بيوزين با غلظت پنج میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت. مقادیر pH محلول‌های ماده آلی (در دو وضعیت صفر و ۱۶۰ میلی‌گرم کربن آلی در لیتر در محلول ۱/۰ مولار کلرید کلسیم) در چهار مقدار (۰، ۷، ۵/۵ و ۵/۹) با استفاده از محلول ۱/۰ مولار اسید کلریدریک یا هیدروکسید کلسیم تنظیم گردیدند. این آزمایش در دو نوع خاک و در دو تکرار انجام گرفت. در پایان زمان تعادل، میزان pH محلول رویی با استفاده از الکترود شیشه‌ای اندازه گیری گردید. در این شرایط آزمایشات جذب علف‌کش آزمایش بررسی جذب مشابه آزمایش بررسی جذب علف‌کش متري‌بيوزين در خاک‌ها، انجام گرفت. جهت استخراج نمونه محلول، یک میلی‌لیتر از محلول عبور داده شده از فیلتر ۴۵/۰ میکرون برداشته و دو میلی‌لیتر اتیل استرات به آن اضافه شده و به مدت یک دقیقه بهم زده شد. بعد از اتمام زمان شیک، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه به حال خود رها شده و یک میلی‌لیتر از محلول رویی برداشته و به میکروتیوب انتقال داده شد. به منظور حذف بقاپایار رطوبت در نمونه مقدار کمی سولفات سدیم خشک به هر نمونه اضافه گردید. غلظت متري‌بيوزين در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کرومتوگرافی گازی ایجینلت مدل N-۶۸۰ مجهز به آشکار ساز جرمی مدل ۵۹۷۳-HP و ستون ۵-۵% فنیل متیل تعیین گردید.

نتایج و بحث

جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

همدماهای جذب ماده آلی محلول در دو خاک در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در خاک یک مقدار بیشتری از ماده آلی محلول، در سطح خاک قرار گرفته است. اختلاف بین مقدار ماده آلی محلول در سطح خاک‌های یک و دو در غلظت‌های بالاتر، بیشتر می‌شود.

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه



شکل ۱- همدماهای جذب ماده آلی محلول در دو خاک ۱ و ۲

بررسی همدماهای غیرخطی نشان داد که مدل فروندلیج مطابقت بهتری ($R^2 = 0.999$) با جذب کربن آلی در این دو خاک دارد. مقادیر K_f در دو خاک یک و دو به ترتیب در دامنه $82/3$ و $95/0$ لیتر در کیلوگرم می‌باشند که نشان می‌دهد خاک یک دارای ظرفت جذبی بالاتری از خاک دو می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که جذب تابع غلظت کربن آلی می‌باشد.

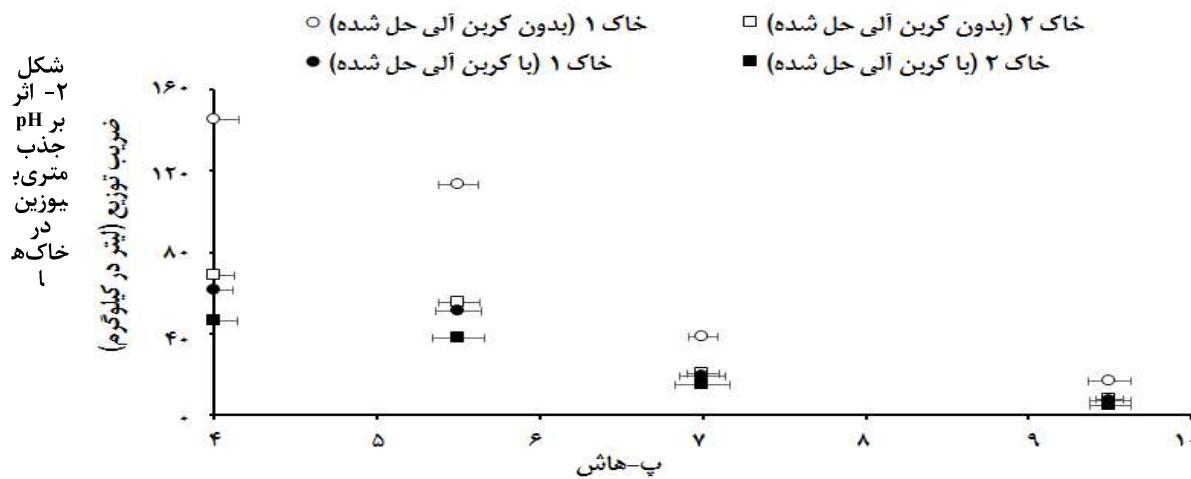
جذب علفکش متري بيوزين در خاک‌های مورد مطالعه

مقادیر متري بيوزين جذب شده نشان می‌باشد که با افزایش غلظت متري بيوزين در محلول مقدار متري بيوزين جذب شده در سطح افزایش می‌یابد به طوری که، دامنه مقدار متري بيوزين جذب شده در خاک یک و در تیمار صفر میلي‌گرم کربن آلی در لیتر از $10/1$ تا $19/38$ میلي‌گرم متري بيوزين در کیلوگرم می‌باشد. همچنین افزایش غلظت ماده آلی محلول، سبب کاهش جذب متري بيوزين بر روی دو خاک گردید. بيشترین مقدار جذب متري بيوزين در هر دو خاک یک و دو در تیمار بدون حضور کربن آلی به ترتیب $19/38$ و $11/29$ میلي‌گرم در کیلوگرم و کمترین میزان در تیمار 160 میلي‌گرم کربن آلی در لیتر به ترتیب $42/5$ و $75/7$ میلي‌گرم در کیلوگرم بدست آمد. نتایج نشان داد که همدماهی فروندلیج مطابقت بهتری با داده‌های جذب متري بيوزين در تیمارهای مختلف ماده آلی محلول، دارد. پارامترهای مدل فروندلیج و ضرایب تبیین تیمارهای مختلف ($R^2 = 0.981$) در جدول (۲) ارائه شده است. در شرایط عدم وجود ماده آلی محلول، مقدار K_f برای خاک‌های یک و دو به ترتیب برابر با $52/18$ و $11/10$ لیتر در کیلوگرم می‌باشند که نشان می‌دهد متري بيوزين تمايل کمی برای جذب در این خاک‌ها دارد هرچندکه مقدار ظرفيت جذب در خاک یک بيشتر از خاک دو می‌باشد. در حضور ماده آلی محلول، با افزایش غلظت ماده آلی محلول در هر دو خاک، مقدار ظرفيت جذب کاهش نشان داد. جدول ۱۴-۴- ضرایب فروندلیج جذب متري بيوزين در خاک‌های مختلف های مختلط ماده آلی محلول. مقادیر نشان دهنده میانگین دو تکرار می‌باشند (انحراف معیار \pm میانگین).

شماره خاک	غلظت ماده آلی محلول (میلی گرم در لیتر) (LKg^{-1})	K_f	n/1	R ^r	pH
۱	۰	۵۲/۱۸۰۳/۰±	۹۶/۰۰۱/۰±	۹۹۳/۰	۸۶/۶۰۱/۰±
۱۰	۱۰	۰۱/۱۵±۰۱/۰	۹۷/۰±۰۲/۰	۹۹۷/۰	۹۸/۶۰۲/۰±
۴۰	۴۰	۰۴/۱۲±۰۰/۵	۰۱/۱±۰۰/۲	۹۹۷/۰	۱۲/۷۰۱/۰±
۱۶۰	۱۶۰	۶۸/۹±۰۰/۳	۰۰/۱±۰۰/۱	۹۸۱/۰	۳۱/۷۰۳/۰±
۰	۰	۰۱/۱۰±۰۰/۲	۹۹/۰±۰۰/۱	۹۹۵/۰	۸۱/۶۰۱/۰±
۱۰	۱۰	۱۱/۸±۰۰/۴	۹۹/۰±۰۰/۲	۹۹۹/۰	۹۵/۶۰۲/۰±
۴۰	۴۰	۶۸/۶±۱۱/۰	۹۷/۰±۰۰/۱	۹۹۸/۰	۰۴/۷۰۲/۰±
۱۶۰	۱۶۰	۵۹/۵±۰۰/۲	۹۴/۰±۰۰/۲	۹۹۹/۰	۲۸/۷۰۴/۰±

جذب متري بيوzin در خاک يك و دو، در تيمار حضور ماده آلی محلول در مقاييسه با عدم حضور ماده آلی محلول، كاهش يافت و مقدار جذب شده با افرايش غلظت ماده آلی محلول، كاهش نشا داد.

اثر pH محلول بر جذب علف‌کش متري بيوzin در خاک
 اثرات pH بر جذب متري بيوzin در خاک‌ها در شكل (۲) نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش pH از ۴ تا ۹ مقدار جذب متري بيوzin در هر خاک و در تيمار عدم حضور ماده آلی محلول کاهش يافت. در هر دو تيمار حضور عدم حضور ماده آلی محلول، بيشترین ميزان جذب متري بيوzin در هر دو خاک در دامنه ۴ pH تا ۵/۵ رخ داد. اما مقادير جذب در تيمار عدم حضور ماده آلی محلول بيشتر از تيمار مصرف ۱۶۰ ميلى گرم كربن آلی در لیتر بدست آمد. به طوری که متوسط جذب متري بيوzin در دامنه ۵/۵-۴ pH در خاک يك و دو، در تيمار عدم حضور كربن آلی به ترتيب ۲۳/۶ و ۵۴/۸ درصد بيشتر از تيمار حضور كربن آلی محاسبه گردید. نتایج مشابه‌اي در ارتباط با اثر افزایش pH بر کاهش ظرفیت جذب ترکیبات آلی قابل یونیزه در خاک و رسوبات گزارش شده است (Li et al., ۲۰۰۷). در pH يكسان، مقدار متري بيوzin جذب شده توسط خاک دو كمتر از مقدار جذب شده توسط خاک يك می‌باشد که دليل احتمالي آن تفاوت در مقدار كربن آلی خاک‌ها است.





چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

Kaiser K. and Guggenberger G. ۲۰۰۰. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.*, ۳۱(۷-۸): ۷۱۱-۷۲۵.

Kalbitz K. and Kaiser K. ۲۰۰۳. Ecological aspects of dissolved organic matter in soils: Preface. *Geoderma*, ۱۱۳: ۱۷۷-۱۷۸.

Li J.H., Zhou B.X., Shao J.H., Yang Q.F., Liu Y.Q. and Cai W.M. ۲۰۰۷. Influence of the presence of heavy metals and surface-active compounds on the sorption of bisphenol A to sediment. *Chemosphere*, 68(7): 1298-1303.

Seol Y. and Lee L.S. ۲۰۰۰. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64(6): 1976-1983.

Abstract

Environmental pollution by pesticides has recently become a serious problem. Many of the compounds are present in surface and ground waters and have to be considered as a potential risk for marine life as well as drinking water quality. In this study, the batch equilibrium method was used to conduct effect of Dissolved Organic Matter (DOM) and pH on metribuzin adsorption. DOM was observed to be sorbed on the soils and the isotherms could be fitted by the Freundlich model. The effects of DOM on metribuzin sorption were dependent on the characteristics of soils and the concentrations of DOM present. Metribuzin sorption by soil ۱ and soil ۲ was inhibited in the presence of DOM. It was also found that the amount of metribuzinsorbed decreased with the increase in the solution pH value in the absence of DOM.