تاثیر ماده آلی محلول بر جذب علف‌کش سیمازین در خاک‌های مختلف

محمدرضا ریگی
استادیار دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، مجتمع آموزش عالی سراوان

چکیده

اثرات ماده آلی محلول بدست آمده از کمپوست بر جذب سیمازین در چند خاک مختلف با استفاده از روش تعادلی مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق شش خاک با مقادیر مختلف کربن آلی انتخاب گردیدند. همدماهای جذب سیمازین در خاک‌ها با استفاده از مدل خطی بدست آمد و مقادیر ضریب توزیع در شرایط بدون حضور (K_d) و با حضور (K_d^*) ماده آلی محلول محاسبه گردیدند. در آزمایش با افزایش غلظت ماده آلی محلول در دامنه ۶۵-۰ میلی‌گرم ماده آلی محلول در لیتر در سیستم خاک- محلول، در ابتدا مقدار K_d^*/K_d افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در شرایط حضور ماده آلی محلول با غلظت-های کمتر از غلظت بحرانی ماده آلی محلول، جذب سیمازین در خاک‌ها افزایش یافته ($K_d^* > K_d$)، در حالی‌که در غلظت‌های بیشتر از غلظت بحرانی ماده آلی محلول جذب سیمازین در خاک‌ها کاهش نشان داد ($K_d^* < K_d$).

واژه های کلیدی: آفت‌کش، سیمازین، ماده آلی محلول، جذب، خاک.

مقدمه

سرنوشت آفت‌کش‌های موجود در خاک تحت تاثیر فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی می‌باشد. جذب مهمترین فرآیند بوده که سایر فرآیندها از قبیل تحرک، پایداری و تجزیه را تحت کنترل دارد (Gao and Zhu, 2003). آگاهی از سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست شرط لازم برای به حداقل رساندن آلودگی منابع آبی توسط آفت‌کش‌ها می‌باشد. مطالعه رفتار جذبی آفت‌کش‌ها در خاک در ارتباط با برقراری پیوند بین آفت‌کش با ذرات رس و مواد آلی در خاک است (Hutson and Roberts, 1990). تاکنون اثرات ماده آلی محلول بدست آمده از اصلاح کنندگان آلی به درستی شناخته نشده است. نتایج برخی تحقیقات نشان داده است که حضور ماده آلی محلول جذب هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و آفت‌کش‌های غیریونی را بهبود می‌دهد (Totsche et al., 1997). ماده آلی محلول ممکن است از طریق ایجاد تعامل بین ترکیب آلی- ماده آلی محلول در آب خاک یا از طریق رقابت با مولکول‌های آلی برای مکان‌های جذبی روی سطح خاک، آب‌گریزی را کاهش دهد (Kogel-Knabner et al., 2000).

سیمازین علف‌کشی از خانواده اس-تریازین با فرمول مولکولی $C_7H_{12}ClN_5$ می‌باشد (Vencill, 2002). این علف‌کش برای مبارزه با گراس‌های یک‌ساله و تعداد زیادی از پهن‌برگ‌ها در کشت زراعی و باغات مصرف می‌شود. مقدار مصرف ۴-۱ کیلوگرم ماده موثره در هکتار است (Cremlyn, 1990). تمایل جذبی علف‌کش با افزایش میزان ماده آلی، افزایش می‌یابد به طوری که حتی در مقادیر کم نیز سبب جذب علف‌کش بر روی سطح ذرات می‌گردد (Rigi et al., 2015). سلیس و همکاران (۱۹۹۸) گزارش کردند که کربن آلی استخراج شده از لجن فاضلاب جذب آترازین بر روی خاک را کاهش داد اما لجن کمپوست‌شده جذب آترازین بر روی خاک را تشدید نمود که دلیل احتمالی آن جذب آترازین بر روی کربن آلی جذب شده بر سطح خاک گزارش شد. تاکنون مطالعه محدودی برای بررسی جذب سیمازین و اثرات ماده آلی محلول بر جذب این علف‌کش در خاک صورت گرفته است. لذا این پژوهش با هدف بررسی اثرات ماده آلی محلول بر جذب سیمازین در چند خاک با خصوصیات مختلف انجام گرفت. همچنین نقش اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول بر جذب سیمازین مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

نمونه‌های خاک از شش منطقه از عمق مناسب (۳۰-۰ سانتی‌متر) و از مکان‌هایی که تحت تیمار سیمازین نبوده، نمونه-برداری 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. در خاک‌های نمونه‌برداری شده برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, 1962)، pH عصاره اشباع و درصد کربن آلی (Nelson and Sommers, 1996) اندازه‌گیری گردیدند. نمونه‌ها به گونه‌ای برگزیده شدند که از نظر مقدار ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی موثر در جذب سطحی آفت‌کش‌ها نظیر مقدار رس و کربن آلی تفاوت داشته باشند (جدول ۱). علف‌کش سیمازین مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص ۹۸٪ < بود. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از حلال‌های آلی با خلوص کروماتوگرافی استفاده گردید.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	کلاس بافت خاک	pH	ماده آلی (٪)	رس (٪)	شن (٪)	سیلت (٪)
۱	رس سیلتی	۷/۷۸	۲/۰۶	۴۳/۹۴	۱۶/۳۴	۳۹/۷۲
۲	لوم رسی	۷/۶۲	۱/۴۱	۳۲/۹۴	۳۵/۳۴	۳۱/۷۲
۳	لوم	۷/۷۳	۱/۱۳	۲۶/۹۴	۳۹/۳۴	۳۳/۷۲
۴	لوم رسی	۷/۳۶	۰/۹۷	۲۸/۹۴	۳۲/۳۴	۳۸/۷۲
۵	لوم شنی	۷/۵۴	۰/۷۳	۱۷/۹۴	۵۴/۳۴	۲۳/۷۲
۶	لوم	۷/۴۰	۰/۴۶	۱۲/۹۴	۵۰/۳۴	۳۶/۷۲

نمونه کمپوست بعنوان منبع ماده آلی محلول مورد استفاده قرار گرفت. نمونه کاملا یکنواخت گردید و ۱۰۰ گرم از آن وزن و توسط آب دو بار تقطیر به نسبت جامد/ مایع ۱ به ۵ (وزنی/وزنی) به مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه روی تکان دهنده رفت و برگشتی بهم زده شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۱۵ دقیقه در ۱۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید و محلول رویی از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. مقدار pH و قابلیت هدایت الکتریکی عصاره به ترتیب ۸/۵ و ۲/۳ میلی-موس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. جهت جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی از تیمول با غلظت ۰/۰۱ مولار استفاده گردید. میزان ماده آلی محلول با استفاده از دستگاه TOC Analyzer (TOC-Apollo 9000) اندازه‌گیری شد.

آزمایشات جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از ماده آلی محلول با غلظت‌های اولیه مختلف به یک گرم خاک افزوده شد. محلول‌های ماده آلی برای ثابت ماندن قدرت یونی در محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم تهیه گردیدند و میزان pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در مقدار ۸/۵ تنظیم شدند. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای۰/۲±۲۲ درجه سانتی‌گراد تکان داده شد و سپس در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. کربن آلی جذب شده از اختلاف بین غلظت اولیه و تعادلی مقدار کربن آلی در هر کدام از محلول‌های ماده آلی بدست آمد.

جذب سیمازین در حضور ماده آلی محلول در خاک‌ها

مقدار مناسبی از محلول علف‌کش سیمازین به لوله‌های شیشه‌ای (با درب پلی اتیلنی) حاوی یک گرم از نمونه‌های خاک و ۱۰ میلی‌لیتر از ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۳۵ و ۶۵ میلی‌گرم در لیتر)، اضافه شد. غلظت اولیه علف-کش افزوده شده به نمونه‌های خاک ۰، ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ و ۴/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین گردید. برای جلوگیری از اثر حلال همراه، غلظت متانول همیشه کمتر از ۰/۱ درصد از کل حجم محلول بود. تمامی غلظت‌های ماده آلی محلول، در محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم تهیه و جهت غیر فعال نمودن فعالیت میکروبی از محلول ۰/۰۱ مولار تیمول استفاده گردید. میزان pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در مقدار ۸/۵ تنظیم گردید. لوله‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای ۰/۲±۲۲ درجه سانتی‌گراد تکان داده شد. سپس در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ و مقدار یک میلی‌لیتر از محلول رویی جهت استخراج علف‌کش برداشته شد. این آزمایش در سه تکرار انجام گرفت. از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی علف‌کش در محلول، مقدار سیمازین جذب شده به دست آمد. بررسی‌های مقدماتی نشان داد که مقدار تجزیه فتوشیمیایی، تصعید و جذب بر روی لوله ناچیز می‌باشد.

پارامترهای همدمای جذب بر اساس مدل خطی با استفاده از رابطه (۱) برای سیمازین محاسبه گردید:

$$X/M = K_d \times C \quad (۱)$$

که X/M (میلی‌گرم در کیلوگرم) مقدار سیمازین جذب شده (X) در کیلوگرم خاک (M)، C (میلی‌گرم در لیتر) غلظت سیمازین در محلول تعادلی و K_d ثابت توزیع سیمازین بین خاک و آب می‌باشد. همچنین K_{OC} ثابت توزیع کربن آلی خاک نرمال شده و f_{OC} مقدار کربن آلی خاک است (رابطه ۲). بنابراین:

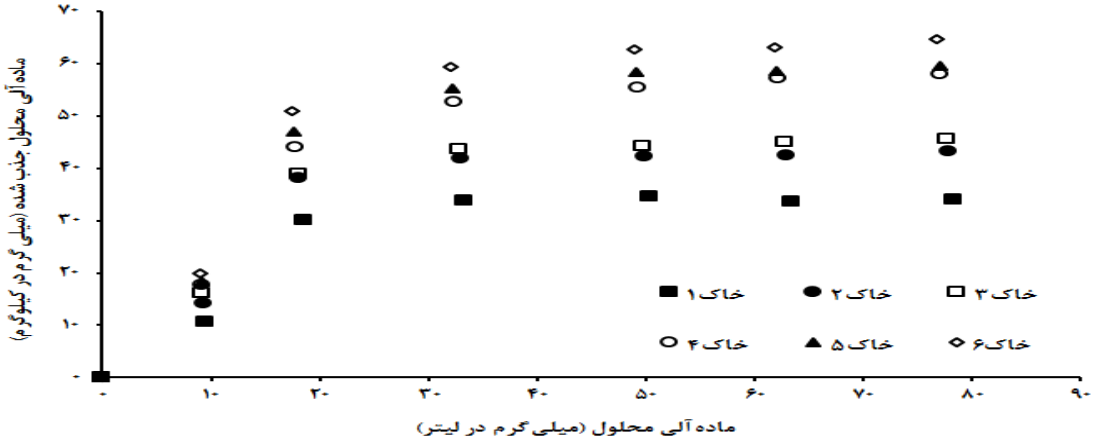
$$K_{OC} = K_d \times 100 / f_{OC} \quad (۲)$$

در حضور ماده آلی محلول، K_d^* و K_{OC}^* به ترتیب نشان دهنده ثابت توزیع ظاهری و ثابت توزیع ظاهری کربن آلی نرمال شده، می‌باشند.

نتایج و بحث

جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

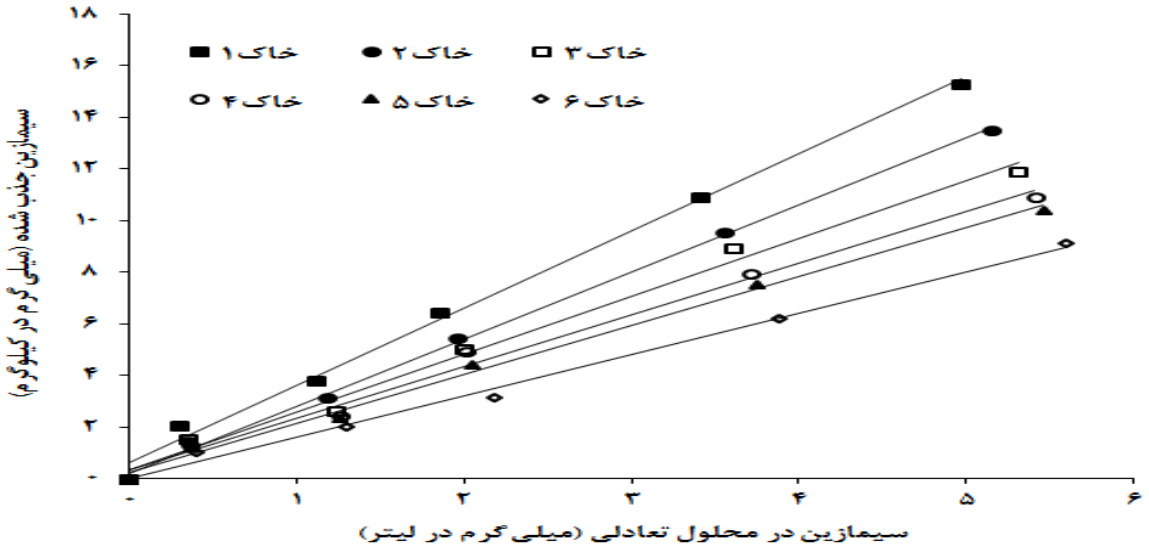
همدماهای جذب ماده آلی محلول در خاک‌های مورد مطالعه در شکل (۱) نشان داده شده است که به خوبی با مدل لانگ-مویر مطابقت داشت. با افزایش غلظت ماده آلی محلول، جذب آن‌ها در خاک‌ها افزایش یافت. حداکثر مقدار ماده آلی جذب شده (X_{max}) در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب خاک ۶ (۶۴/۷۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۵ (۵۹/۵۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۴ (۵۷/۹۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۳ (۴۵/۷۳ میلی-گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۲ (۴۳/۳۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۱ (۳۴/۱۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) می‌باشد. حداکثر مقدار جذب با مقدار ماده آلی خاک، همبستگی منفی نشان داد که این مفهوم را می‌رساند که ماده آلی خاک، جذب ماده آلی محلول را کاهش داده و لذا بخش معدنی خاک نقش مهمی را در جذب ماده آلی محلول در سیستم آب- خاک ایفا می‌کند. کیسر و گاگن‌برگر (۲۰۰۰) اظهار داشتند که جذب ماده آلی محلول در فاز معدنی خاک بیشتر می‌باشد. همچنین جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها با pH خاک همبستگی داشت. ظرفیت جذبی پایین برای ماده آلی محلول در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ نتنها به علت مقادیر زیاد ماده آلی خاک بلکه در ارتباط با مقادیر بیشتر pH نیز می‌باشد.



شکل ۱- همدماهای لانگ‌مویر برای جذب ماده آلی محلول در شش خاک مورد مطالعه

جذب سیمازین در خاک‌ها

شکل (۲) جذب سیمازین را در شش خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. جذب سیمازین با مدل خطی به خوبی مطابقت داشت (r^2> 0.9)، و ضرایب توزیع (K_d)، در شش خاک در دامنه ۴/۰۴- ۱/۷۵ قرار داشت. ترتیب مقادیر ضریب توزیع خاک-های مورد مطالعه شامل خاک ۱> خاک ۲> خاک ۳> خاک ۴> خاک ۵> خاک ۶ می‌باشد که تقریبا همان ترتیب مقادیر ماده آلی خاک می‌باشد. همبستگی مثبت بین ضریب توزیع و ماده آلی خاک نشان می‌دهد که ماده آلی خاک نقش مهمی در توزیع سیمازین بر روی خاک‌ها دارد. دامنه ضرایب توزیع نرمال شده کربن آلی (K_{OC}) در شش خاک بین ۳۳۹/۱۶ تا ۶۵۶/۹۱ می‌باشد و بیشترین و کمترین این مقادیر به ترتیب در خاک‌های ۶ و ۱ مشاهده گردید. همچنین تغییرات مقادیر K_{OC} توسط اسپارک و سویفت (۲۰۰۲) گزارش شده و اظهار داشتند که جذب آفت‌کش‌ها بر روی خاک‌ها نتنها به مقدار کل ماده آلی خاک بستگی داشته بلکه در ارتباط با خصوصیات و منشاء ماده آلی خاک نیز می‌باشد.

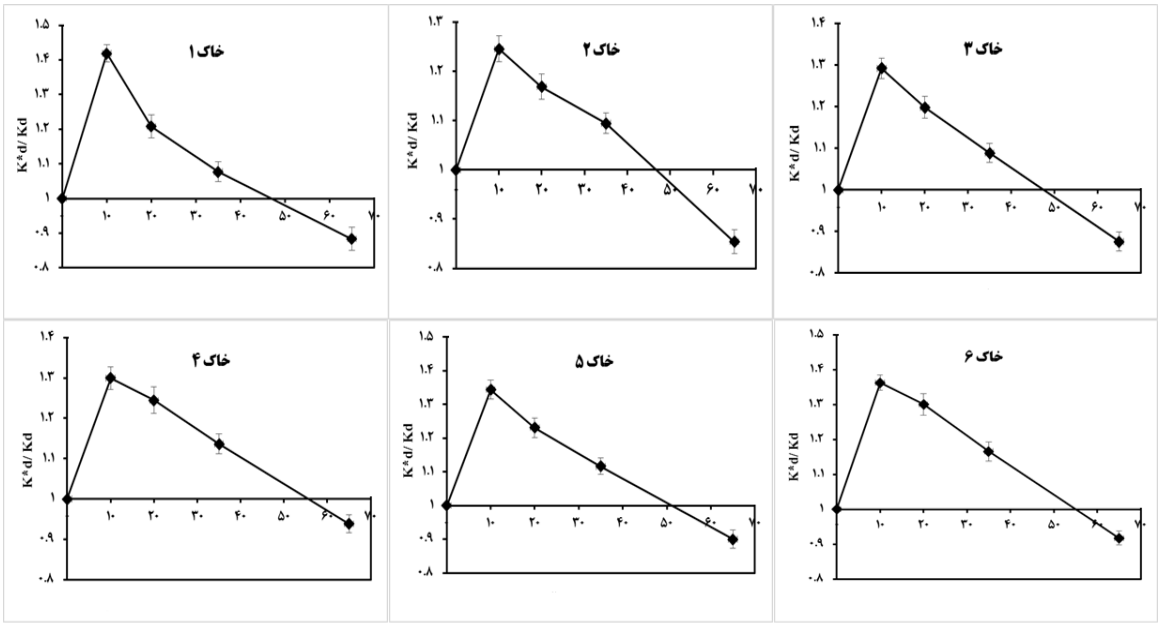


شکل ۲- همدماهای خطی جذب علف‌کش سیمازین در شش خاک مورد مطالعه

اثرات ماده آلی محلول بر جذب سیمازین در خاک‌ها

در این آزمایش یک سیستم سه فازی (خاک، محلول و علف‌کش) برای بررسی توزیع سیمازین در حضور ماده آلی محلول مورد مطالعه قرار گرفت. همدماهای مدل خطی مطابقتی خوبی با نتایج جذبی سیمازین در خاک‌ها داشت. نتایج نشان داد که

جذب سیمازین در خاک‌ها به غلظت ماده آلی محلول بستگی دارد. در این آزمایش ضریب توزیع ظاهری جذب سیمازین در حضور ماده آلی محلول (K_d^*) محاسبه گردید و نمودار K_d^*/K_d بعنوان تابعی از غلظت‌های ماده آلی محلول در شکل (۳) نشان داده شده است. در مورد هر کدام از خاک‌های مورد مطالعه، در ابتدا نسبت K_d^*/K_d از مقدار یک تا مقادیر بیشتر از یک افزایش یافته و با افزایش غلظت ماده آلی محلول این نسبت به مقادیر کمتر از یک نیز کاهش یافت. لذا یک غلظت بحرانی برای ماده آلی محلول (DOM_{np}) در سیستم سه فازی مورد مطالعه وجود داشت. در غلظت بحرانی ماده آلی محلول مقدار K_d^* با K_d برابر می‌شود. در صورتی‌که غلظت ماده آلی محلول بیش از غلظت بحرانی ماده آلی محلول گردد، جذب سیمازین توسط ماده آلی محلول کاهش می‌یابد. درحالی‌که با کاهش غلظت ماده آلی محلول به کمتر از غلظت بحرانی ماده آلی محلول، حضور ماده آلی محلول به طور قابل ملاحظه‌ای جذب سیمازین در خاک‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد که غلظت بحرانی ماده آلی محلول با مقدار ماده آلی خاک همبستگی منفی دارد.



شکل ۳- نسبت K_d^*/K_d سیمازین به‌عنوان تابعی از غلظت ماده آلی محلول در شش خاک مورد مطالعه

سلیس و همکاران (۱۹۹۹) اظهار داشتند که جذب آترازین و سیمازین بر روی هر کدام از اجزای خاک به تنهایی (مونت-مری‌لونیت، آهن آب‌دار و اسید هیومیک) ارتباط مستقیمی به جذب آفت‌کش‌ها در پیوندهای دو یا چندتایی با این اجزا خاک ندارد. تعداد و خصوصیات نقاط جذبی آفت‌کش‌ها به‌علت پیوندهای بین اجزای خاک، ممکن است تغییر نماید. دلیل منطقی و درست برای افزایش اولیه جذب سیمازین و به دنبال آن کاهش جذب با افزایش غلظت ماده آلی محلول در سیستم‌های آب-خاک می‌تواند شامل: الف) مقدار معینی از ماده آلی محلول بر روی سطح ذرات معدنی جذب شده و ذرات پوشیده شده با ماده آلی محلول می‌توانند بعنوان سطوح جذبی موثر برای جذب بیشتر سیمازین در مقادیر کم ماده آلی محلول ایفای نقش نمایند. ب) در مقادیر بالای ماده آلی محلول که سطوح جذبی ذرات معدنی با پوشش ماده آلی محلول کاملا اشباع شده، مقادیر زیاد ماده آلی محلول جذب نشده موجود در آب، انحلال سیمازین را افزایش می‌دهد.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که، جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها با مدل لانگ‌مویر مطابقت داشت. جذب سیمازین در خاک‌ها در حضور ماده آلی محلول، بستگی به غلظت ماده آلی محلول و ماده آلی خاک دارد. به‌طور کلی جذب سیمازین در حضور ماده آلی محلول با غلظت‌های کم، افزایش یافته است و برعکس در غلظت‌های بالای ماده آلی محلول جذب کاهش می-

یابد. مقدار K_d* سیمازین در خاک‌ها در ابتدا افزایش یافته و در ادامه با افزایش غلظت ماده آلی محلول، کاهش می‌یابد. برهمکنش‌های سطوح خاک با ماده آلی محلول و اجزای آن فرآیند اصلی در تعیین جذب سیمازین در خاک‌ها می‌باشد. نتایج بدست آمده در این پژوهش می‌تواند در درک بهتر اثرات ماده آلی محلول در توزیع آلاینده در سیستم آب- خاک کمک نماید. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش ماده آلی محلول در غلظت‌های کم برای پایداری آفت‌کش‌های غیریونی در فاز جامد مناسب بوده و نتیجه آن افزایش جذب این ترکیبات می‌باشد. درحالی‌که در غلظت‌های نسبتا بالای ماده آلی محلول، غلظت آلاینده آلی در محلول خاک افزایش می‌یابد و ممکن است قابلیت استفاده زیستی آن را در سیستم محلول خاک افزایش دهد.

منابع مورد استفاده

Bouyoucos C.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. Agronomy Journal, 54: 464-465.

Celis R., Barriuso E. and Houot S. 1998. Effect of liquid sewage addition on atrazine sorption and desorption by soil. Chemosphere, 37 (6): 1091-1107.

Celis R., Hermosin M.C. and Cox L. 1999. Sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacelic acid by model soil particles simulating naturally occurring soil colloids. Environmental Science Technology, 33: 1200-1206.

Cremlyn R.J. 1990. Agrochemicals; Preparation and mode of action. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK.

Gao Y.Z. and Zhu L.Z. 2003. Phytoremediation and its models for organic contaminated soils. Journal of Environmental Science, 15: 302-310.

Hutson D.H. and Roberts T.R. 1990. Environmental fate of pesticides. John Wiley and Sons Ltd., Chi Chester.

Kaiser K. and Guggenberger G. 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. Organic Geochemistry, 31: 711-725.

Kogel-Knabner I., Totsche K.U. and Raber B. 2000. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil in the presence of dissolved organic matter effect of solution, composition and aging. Environmental Science Technology, 29: 906-916.

Nelson D.W. and Sommers L.E. 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter: Loss-on Ignition Method. P. 1004. In D.L. Sparks et al., (Eds.), Methods of Soil Analysis Part 3. 3rd ed. American Society of Agronomy, Madison, WI.

Rigi M.R., Farahbakhsh M. and Rezaei K. 2015. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. Journal of Agricultural Science and Technology, 3 (17): 777-787.

Spark K.M. and Swift R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. Science of the Total Environment, 298: 147-151.

Totsche K.U., Danzer J. and Kogel-Knabner I. 1997. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. Journal of Environmental Quality 26: 1090-1100.

Vencill W.K. 2002. Herbicide Handbook, 8th ed. Weed Science Society of America, Lawrence, KS.

Effect of Dissolved Organic Matter on the Simazine Sorption in Different Soils

M. R. Rigi

Assistant Professor of Higher Educational Complex of Saravan

Abstract

The effects of dissolved organic matter (DOM), derived from compost, on the sorption of simazine by soils were studied using a batch equilibrium technique. Six soils, chosen so as to have different organic carbon contents, were experimented in this investigation. Simazine sorption isotherms on soils were described by the linear equation, and the distribution coefficients without DOM (K_d) or with DOM (K_d*) were obtained. Generally, the values of K_d*/K_d initially increased and decreased thereafter with increasing DOM concentrations of 0-65 mg DOC·L in soil-solution system form. The presence of DOM with concentrations lower than DOM_{np} promoted simazine sorption on soils (K_d* > K_d), whereas the presence of DOM with concentrations higher than DOM_{np} tended to inhibit simazie sorption (K_d* < K_d).

Kew words: Pesticide, Simazine, Dissolved Organic Matter, Sorption, Soil.