

کینتیک تجزیه و ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب در خاک‌های شالیزاری

مجتبی محمودی^۱ - رسول راهنمایی^{۲*} - علی اسحاقی^۳ - محمد جعفر ملکوتی^۴ - محبوبه جلالی^۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۲۶

تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۲/۱۵

چکیده

علف‌کش‌ها، آلاینده‌های اصلی منابع آب و خاک اراضی شالیزاری هستند. انتقال علف‌کش‌ها به آبهای سطحی و زیرزمینی برای سلامتی انسان و محیط زیست زیان‌آور است، بنابراین بررسی سرنوشت و واکنش‌های آنها در اکوسیستم‌های طبیعی ضروری می‌باشد. بدین منظور، کینتیک تجزیه علف‌کش تیوبنکارب در آب و خاک شالیزارهای دو ایستگاه تحقیقات کشاورزی دشت‌ناز و قراخیل مازندران اندازه‌گیری گردید. همچنین ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی آن روی نمونه‌های خاک این دو ایستگاه تعیین گردید. از آب‌کرت‌های آزمایشی (محلول خاک) در یک دوره ۶۰ روزه و از خاک در یک دوره ۳۱۵ روزه نمونه برداری و غلظت تیوبنکارب در آنها اندازه‌گیری شد. ایزوترم جذب سطحی تیوبنکارب روی نمونه‌های خاک در دامنه غلظت تعادلی صفر تا ۲۶ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری گردید. ایزوترم رهاسازی تیوبنکارب نیز در سه غلظت تعادلی آن تعیین گردید. نتایج آزمایش مزرعه‌ای نشان داد که غلظت تیوبنکارب در آب شالیزارها با گذشت زمان بسرعت کاهش می‌یابد و پس از حدود ۳۰ روز به تعادل نسبی می‌رسد. داده‌های آزمایشی با معادله کینتیک مرتبه اول توصیف گردیدند. از آنالیز داده‌های آزمایشی، نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار دشت‌ناز و قراخیل به ترتیب ۷ و ۱۰ روز بدست آمد. غلظت تیوبنکارب در خاک در اوایل دوره اندازه‌گیری در هر دو ایستگاه نسبتاً متغیر بود. این تغییرات با قطع آبیاری کرت‌ها کاهش یافت. غلظت تیوبنکارب در خاک شالیزارها مشابه با آب آن، با گذشت زمان تدریجاً کاهش یافت و پس از حدود ۱۱۰ روز غلظت آن نسبتاً ثابت گردید. معادله کینتیک مرتبه اول توصیف صحیحی از کاهش غلظت تیوبنکارب در خاک‌ها ارائه کرد. نیمه عمر تیوبنکارب در خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل به ترتیب ۹۴ و ۱۱۴ روز محاسبه گردید. 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 هیدروفوبیک بالا، تیوبنکارب علف‌کشی پایدار و غیر متحرک در خاک است.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب و خاک، تیوبنکارب، تجزیه، ایزوترم جذب و رهاسازی

مقدمه

۲۴۰ هزار هکتار اراضی شالیزاری مصرف می‌شود (آمار منتشر نشده سازمان جهاد کشاورزی مازندران، ۱۳۸۷). ورود این مواد شیمیایی به اکوسیستم‌های کشاورزی، آب رودخانه‌ها و آب چاه‌هایی که برای شرب مصرف می‌شوند، برای موجودات آبی و سلامت انسان‌ها مخاطره آمیز و نگران کننده می‌باشد (۱۷ و ۴۰).

مولکول‌های آفت‌کش بعد از ورود به خاک، در تعادل بین فاز محلول و فاز جامد خاک قرار می‌گیرند. ضریب توزیع آفت‌کش بین فازهای جامد و مایع (K_d) بر سایر جنبه‌های رفتاری آن از جمله زمان پایداری در خاک اثر می‌گذارد. مدت زمانی که یک علف‌کش در محیط خاک پایدار و فعال می‌ماند از دیدگاه کشاورزی و زیست-محیطی اهمیت فراوانی دارد. پایداری علف‌کش‌ها در خاک برای کنترل علف‌های هرز تا حدودی مناسب است، اما باقیمانده آنها ممکن است خطر زیست محیطی داشته باشد و یا روی محصول تناوبی اثر

زراعت برنج در استان مازندران از نظر اقتصادی در مقیاس منطقه ای و ملی حایز اهمیت فراوانی است. 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. در اراضی کشاورزی استان مازندران، سالانه حدود ۵۵۰۰ تن آفت‌کش مصرف می‌شود که از این مقدار حدود ۶۰ درصد در سطح حدود

۱، ۲، ۴، ۵ - به ترتیب دانشجوی سابق دکتری، استادیار، استاد و دانشجوی سابق

کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس،

تهران

(*) - نویسنده مسئول (Email: rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir)

۳ - استادیار موسسه تحقیقات واکنس و سرم سازی رازی، کرج

در شرایط هوایی انجام شده است نشان می‌دهد که نیمه‌عمر تیوبنکارب بین ۱۰ تا ۷۷ روز تغییر می‌کند. این دامنه نسبتاً طولانی اثر شرایط محیطی را نشان می‌دهد (۷، ۲۰، ۲۷، ۳۸ و ۴۰).

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 مقدار مصرفی یکسان، اثر سمیت علف‌کش‌ها در خاک‌های با مواد آلی پایین بیشتر است که نشان دهنده پیوند این ترکیبات با مواد آلی خاک است (۱۳). توانایی بیشتر مواد آلی در جذب سطحی علف‌کش‌ها احتمالاً ناشی از خاصیت هیدروفوبیک بیشتر این ذرات در مقایسه با سایر اجزای خاک است (۲).

ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی اطلاعات ارزشمندی در خصوص میزان نگهداشت و چگونگی رهاسازی علف‌کش‌ها ارائه می‌دهند. 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 (۹، ۱۸، ۲۱، ۲۵، ۲۸، ۲۹ و ۴۲).

اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش‌های بوتاکلر، تیوبنکارب و کلومتوکسی فن در خاک‌های مختلف نشان داده است که میزان جذب سطحی این علف‌کش‌ها با مواد آلی خاک همبستگی بالایی دارد، اما با pH، میزان رس و CEC رابطه معنی‌داری ندارد (۱۳ و ۲۹). در بعضی موارد جذب سطحی علف‌کش‌ها با ماده آلی خاک رابطه منفی نشان داده است (۲۰). علاوه بر این، در اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی سیمترین، پری‌تیلاکلر، دی‌متامترین، اسپروکارب و تیوبنکارب نشان داده شده است که فرآیند پسماند تابعی از مقدار مواد آلی خاک است (۲۶).

با توجه به مصرف بالای تیوبنکارب در اراضی شالیزاری استان مازندران و اثر احتمالی آن بر آلودگی منابع آب و خاک و اثر پسماند آن بر روی گیاهان تناوبی، در این تحقیق کینتیک تجزیه تیوبنکارب در آب و خاک اراضی شالیزاری این استان در شرایط مزرعه‌ای و نیز ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی آن بررسی گردید. داده‌های حاصل از این تحقیق می‌تواند در شناخت خطرات زیست محیطی این علف‌کش و در مدیریت مصرف آن در مزرعه استفاده شود. علاوه بر این با توجه به تنوع و تغییر مداوم ترکیب شیمیایی علف‌کش‌ها، نتایج این تحقیق می‌تواند راهنمایی کلی در شناخت رفتار سایر علف‌کش‌ها در محیط آب و خاک باشد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

در این تحقیق از مواد شیمیایی دارای درجه خلوص آزمایشگاهی

بگذارد. در میان فرآیندهای مختلف، جذب سطحی روی سطوح ذرات خاک و تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی نقش مهمتری روی فعالیت و پایداری علف‌کش‌ها در آب، خاک و سایر سیستم‌های طبیعی ایفا می‌کنند.

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 سیستم‌های طبیعی می‌شود (۱۵).

در فرآیند تجزیه (Degradation)، علف‌کش‌ها از طریق واکنش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و نوری شکسته می‌شوند. تجزیه شیمیایی از طریق واکنش‌های فتولیز، هیدرولیز و اکسیداسیون و احیا صورت می‌پذیرد (۵ و ۳۰). مقدار ماده آلی، pH خاک، دما و رطوبت عوامل عمده‌ای هستند که روی تجزیه شیمیایی و میکروبی اثر می‌گذارند (۱ و ۳۴).

علف‌کش تیوبنکارب (4-)-[1-(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 سیستمیک است و بصورت پیش‌رویشی (pre-emergence) برای مبارزه با علف‌های هرز پهن برگ و جگن‌ها بکار می‌رود. این علف‌کش توسط ریشه‌ها و اندام‌های هوایی جذب و سپس به سمت نقاط انتهایی ساقه منتقل و مانع تقسیم و بزرگ شدن سلول‌ها می‌شود (۱۰). تیوبنکارب علف‌کشی نسبتاً غیر متحرک است و بنابراین در چند سانتی‌متر 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 ۹۳ درصد و ۷۰ درصد تیوبنکارب، در یک سانتی‌متر بالای خاک باقی می‌ماند که نشان دهنده جذب سطحی شدید تیوبنکارب می‌باشد (۸ و ۱۹). جذب سطحی علف‌کش‌ها روی ذرات خاک می‌تواند آنها را از تجزیه و اتلاف (Dissipation) در محیط آب در امان نگه دارد و باعث افزایش نیمه عمر آنها شود.

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 آب‌های مزارع شالیزاری کالیفرنیا ۵ تا ۹ روز (۳۲)، در اسپانیا ۱۲ روز (۳۹)، و در استرالیا ۱۶ تا ۲۱ روز بدست آمده است (۳۸). مطالعات نشان داده است که در مجاورت خاک نیمه عمر تیوبنکارب بشدت افزایش می‌یابد. نیمه عمر تیوبنکارب در خاک‌های غرقاب استرالیا بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ روز، در خاک‌های غرقاب ژاپن ۱۰۰ روز، و در خاک‌های غرقاب آمریکا حدود ۲۰۰ روز تعیین شده است (۳۸). مطالعات دیگر که

علف‌کش)، ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ روز پس از مصرف علف‌کش، از داخل این لوله‌ها نمونه آب تهیه گردید. قبل از نمونه برداری، ابتدا آب داخل لوله توسط سرنگ تخلیه گردید. در هر مرحله نمونه‌برداری حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در حال تعادل با خاک برداشت و داخل ظروف پلاستیکی ریخته شد. نمونه‌ها بلافاصله در داخل کلمن حاوی یخ قرار داده شد. نمونه‌ها در آزمایشگاه توسط کاغذ صافی صاف و سپس در دمای 20°C - نگهداری شدند.

از خاک مزارع نیز در زمان‌های صفر (یک ساعت پس از مصرف علف‌کش)، ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۱۰، ۱۶۰، ۲۲۰، ۲۸۰ و ۳۱۵ روز پس از مصرف علف‌کش نمونه مرکب تهیه گردید. نمونه‌های خاک در محیط کاملاً تاریک هوا خشک شدند. سپس نمونه‌ها کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. نمونه‌های الک شده در محیط تاریک و خنک نگهداری شدند.

عصاره‌گیری و اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در نمونه‌های آب

به منظور عصاره‌گیری از نمونه‌های آب از روش کاواکامی و همکاران استفاده شد (۲۶). بدین ترتیب که به ۲۰ mL نمونه آب در دو مرحله و هر بار ۵ mL آن - هگزان اضافه و به مدت ۳۰ s شدت با دست تکان داده شد. محلول‌های رویی در ظرف جداگانه‌ای جمع آوری و حلال در دستگاه تبخیرکننده چرخان در دمای 45°C به طور کامل تبخیر گردید. جهت تبخیر حلال از دستگاه تبخیرکننده چرخان (Rotary Evaporator) مدل Heidolph 4000 efficient Laborota استفاده شد. نمونه‌های خشک شده دوباره توسط $200\ \mu\text{L}$ آن - هگزان به صورت محلول درآمدند و توسط میکرو پیپت به لوله آزمایشگاهی $1/5$ میلی‌لیتری که در آن لوله شیشه‌ای 200 میکرولیتری جاسازی شده بود منتقل شدند. آن - هگزان در این مرحله نسبت به اگزادبارژیل به عنوان استاندارد داخلی $5\ \text{mg L}^{-1}$ بود تا خطای مربوط به حجم تزریق تصحیح گردد. آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی انجام شد.

برای آنالیز نمونه‌ها از کروماتوگراف گازی Agilent 6890 مجهز به آشکار ساز طیف سنج جرمی Agilent 5975C و محفظه تزریق انشعابی / بدون انشعاب استفاده شد. تزریق نمونه‌ها به صورت خودکار توسط سیستم نمونه‌گیر خودکار مایع (PAL) انجام شد. حجم نمونه تزریق $2\ \mu\text{L}$ و دمای محفظه تزریق 250°C بود و تزریق به شیوه بدون انشعاب انجام شد و پس از دو دقیقه شیر انشعاب باز شد. جداسازی با استفاده از ستون موئینه HP-5 MS با طول $30\ \text{m}$ متر و قطر $250\ \mu\text{m}$ و ضخامت فاز ساکن $0.25\ \mu\text{m}$ انجام شد. هلیوم به عنوان فاز متحرک و با جریان ثابت $1\ \text{mL min}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت.

(Merck, pa) و حلال‌های با درجه گاز کروماتوگرافی استفاده شد. محلول‌های استاندارد تیوبنکارب با درجه خلوص ۹۹/۹۶ درصد از شرکت Ihara chemical industry ژاپن تهیه شد. برای مصرف در مزرعه، تیوبنکارب تجاری از شرکت تولید سموم علف‌کش خریداری گردید. این علف‌کش بصورت مایع امولسیون شونده و حاوی ۵۰ درصد ماده موثر بود.

ویژگی‌های مناطق مورد مطالعه

آزمایش‌های مزرعه‌ای در دو ایستگاه تحقیقات کشاورزی دشت ناز و قراخیل در استان مازندران در سال زراعی ۱۳۸۸-۱۳۸۷ انجام شد. ایستگاه دشت‌ناز در عرض جغرافیایی $36^{\circ} 42'$ و طول جغرافیایی $53^{\circ} 12'$ و ایستگاه قراخیل در عرض جغرافیایی $36^{\circ} 29'$ و طول جغرافیایی $52^{\circ} 46'$ واقع شده است. جدول ۱ مشخصات خاک این دو ایستگاه را نشان می‌دهد. بافت خاک به روش هیدرومتری، کربنات کلیسم معادل به روش تیتراسیون و کربن آلی به روش واکلی - بلک اندازه‌گیری شد. در این دو ایستگاه از حداقل سه سال قبل از انجام آزمایش، علف‌کش تیوبنکارب مصرف نشده بود.

روش آزمایش مزرعه‌ای

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 ۳۰ سانتی متر (بین ردیف‌ها) و ۲۵ سانتی متر (داخل ردیف‌ها) انجام گردید. تیمارهای آزمایشی شامل شاهد ($T_0=0$) و تیوبنکارب در غلظت‌های $3/162$ $T_1=$ و $6/325$ $T_2=$ کیلوگرم ماده موثر در هکتار بود. 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.

نمونه‌برداری از خاک و محلول آن

برای نمونه برداری از محلول خاک (آب در حال تعادل با فاز جامد خاک)، از لوله‌های پلیکا با قطر داخلی $2/7$ سانتی‌متر و طول ۴۰ سانتی‌متر استفاده گردید. پس از مسدود کردن یک سمت لوله، سوراخ‌هایی به قطر یک میلی‌متر در 20 سانتی‌متر انتهایی لوله‌ها ایجاد گردید تا آب داخل لوله‌ها در حال تعادل با آب خارج از آن قرار گیرد. قسمت مشبک شده توسط پشم شیشه پوشانده شد تا از ورود گل و لای به داخل لوله جلوگیری شود. در هر کرت ۳ عدد از این لوله‌ها جایگذاری و در زمان‌های صفر (یک ساعت پس از مصرف

جدول ۱- ویژگی‌های خاک‌های مزارع در دو ایستگاه تحقیقاتی دشت ناز و قراخیل

ایستگاه	سری	طبقه‌بندی	pH	OM (%)	CCE (%)	Silt (%)	Clay (%)	بافت
دشت‌ناز	ورندان	Typic Calcixerolls	۷/۳	۳/۴۳	۲۰/۲۵	۳۷/۹	۳۹/۴	Clay loam
قراخیل	گنج‌افروز	Typic Calciaquolls	۷/۷	۵/۵۵	۶۰/۵	۴۱/۴	۳۹/۴	Silty clay loam

غلظت تیوبنکارب آنها با استفاده از کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های جذب سطحی و رهاسازی

ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب در خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل به روش تعادلی (batch) تعیین شد (۲۶). بدین منظور به پنج گرم خاک هوا خشک ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی صفر تا ۱۰۰ mg/L ۲۶ تیوبنکارب در محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه گردید. آزمایش‌ها در ظروف شیشه‌ای با درب پیچی سیتومدار انجام گردید. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در تاریکی در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ روی شیکر دورانی بهم‌زده شدند. پس از سانتریفوژ کردن ۱۰ میلی‌لیتر از محلول رویی برداشت شد. این محلول‌ها توسط ۴ میلی‌لیتر آن-هگزان و در دو مرحله عصاره‌گیری شدند. حلال عصاره‌ها در دمای 50°C به طور کامل تبخیر شد. سپس به هر یک از نمونه‌ها $200 \mu\text{L}$ آن-هگزان (حاوی استاندارد داخلی اگزادیارژیل) اضافه و غلظت تیوبنکارب آنها با استفاده از کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی اندازه‌گیری گردید.

میزان رهاسازی تیوبنکارب (۲۶) در تعدادی از نمونه‌ها، بلافاصله پس از آزمایش جذب سطحی، اندازه‌گیری گردید. در این نمونه‌ها بعد از سانتریفوژ کردن، ۱۵ میلی‌لیتر از محلول رویی خارج گردید و سپس معادل حجم برداشت شده، محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم به باقیمانده سوسپانسیون اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها مجدداً به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت ثابت بهم‌زده شدند. بعد از سانتریفوژ کردن ۱۵ 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 تیوبنکارب در آنها اندازه‌گیری شد.

مقدار تیوبنکارب جذب سطحی شده از تفاضل غلظت اولیه و غلظت تعادلی محاسبه شد. در آزمایش‌های رهاسازی غلظت تیوبنکارب نگاه‌داشته شده توسط خاک بعد از هر مرحله رهاسازی از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\Gamma_i = \Gamma_{i-1} - (c_i - c_{i-1} / n) / w \quad (1)$$

در این رابطه Γ_i و Γ_{i-1} غلظت تیوبنکارب نگاه‌داشته شده در خاک در پایان مراحل i و $i-1$ (mg Kg^{-1})؛ c_i و c_{i-1} غلظت تیوبنکارب

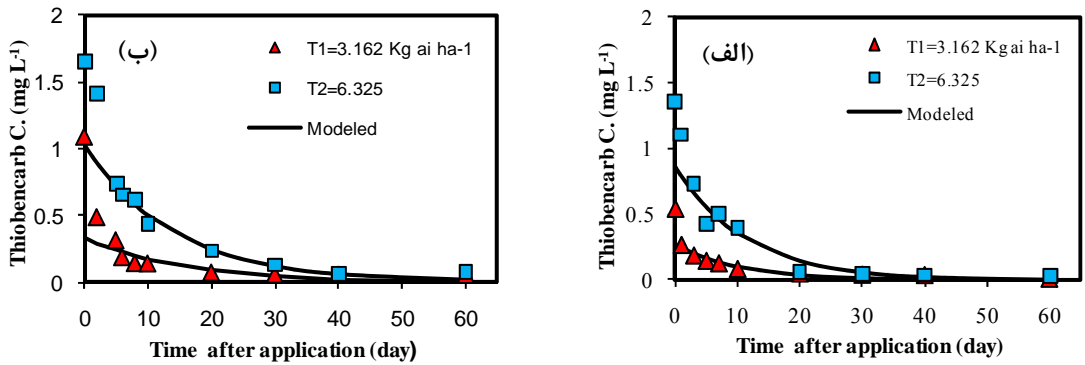
دمای آون در ابتدا به مدت دو دقیقه در 70°C باقی ماند. سپس با سرعت $20^\circ\text{C min}^{-1}$ تا 250°C افزایش داده شد و در این دما به مدت پنج دقیقه باقی ماند. زمان کل اجرا ۱۶ دقیقه بود. دمای حدواسط کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی 280°C و دماهای منبع یونش و آنالیزر چهار قطبی به ترتیب در 230°C و 150°C تنظیم شدند. به منظور جلوگیری از کاهش طول عمر فیلامنت، منبع یونش در ۱۰ دقیقه ابتدایی اجرا خاموش نگه داشته شد. آشکار سازی یونها به شیوه یون انتخاب شده انجام شد و به ترتیب یونهای با نسبت جرم به بار ۷۲، ۱۰۰ و ۲۵۷ برای تیوبنکارب و ۱۵۰، ۲۱۳ و ۳۴۰ برای اگزادیارژیل انتخاب شدند.

عصاره‌گیری، خالص‌سازی و اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در نمونه‌های خاک

برای اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در خاک از روش فونگ و همکاران با اعمال تغییراتی استفاده شد (۳۵). در این تحقیق، از کربن فعال بجای ستون‌های فلورسیل (Florisil) برای حذف مواد آلی مزاحم استفاده گردید. برای بهینه سازی این روش، در آزمایش‌های اولیه غلظت مناسب کربن فعال تعیین گردید و اثر احتمالی آن در جذب سطحی تیوبنکارب بررسی شد.

به پنج گرم نمونه خاک ۲۵ میلی‌لیتر استون و یک میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و به مدت سه ساعت توسط شیکر دورانی بهم‌زده شد. پس از سانتریفوژ کردن سوسپانسیون، محلول رویی جدا و در یک بالون ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به خاک باقیمانده دو بار و هر بار پنج میلی‌لیتر استون اضافه گردید. پس از پنج دقیقه بهم زدن و سانتریفوژ کردن، محلول رویی به بالون اضافه گردید. به این محلول‌ها ۰/۰۵ گرم کربن فعال اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر چرخشی بهم‌زده و سپس توسط کاغذ صافی صاف شدند. با تبخیر حلال حجم عصاره حاصل به حدود ۲/۵ میلی‌لیتر کاهش داده شد. به باقیمانده عصاره ۷/۵ میلی‌لیتر محلول NaCl ده درصد اضافه و دو بار با ۷/۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان عصاره‌گیری شد. سپس توسط یک قیف جدا کننده فاز آلی (دی‌کلرو متان) از فاز آبی جدا گردید. پس از تبخیر دی‌کلرو متان در دمای 35°C ، به هر نمونه $200 \mu\text{L}$ آن-هگزان (حاوی استاندارد داخلی اگزادیارژیل، oxadiargyl) اضافه و

در محلول در پایان مراحل i و $i-1$ ؛ n فاکتور رقت؛ و w غلظت فاز جامد در سوسپانسیون (kg L^{-1}) می‌باشد.



شکل ۱- کینتیک تجزیه تیوبنکارب در آب شالیزار در دو مقدار مصرف شده T_1 و T_2 در دو ایستگاه: الف) دشت‌ناز (DN) و ب) قراخیل (GH). نقاط میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده و خطوط پیش‌بینی مدل (کینتیک مرتبه اول) را نشان می‌دهند.

نتایج و بحث

کینتیک تجزیه تیوبنکارب در آب شالیزار

نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در نمونه‌های آب شالیزار از زمان مصرف تا ۶۰ روز پس از اعمال تیمارها به تفکیک دو ایستگاه تحقیقاتی دشت‌ناز و قراخیل و در دو سطح T_1 و T_2 در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل هر یک از نقاط، میانگین غلظت تیوبنکارب در سه تکرار نمونه‌برداری می‌باشد.

همان‌طور که داده‌های آزمایشی ایستگاه دشت‌ناز (شکل ۱ الف) نشان می‌دهد غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار در نخستین مرحله نمونه برداری در تیمارهای T_1 و T_2 به ترتیب 0.54 و 1.51 mg L^{-1} است. با گذشت زمان، غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار به سرعت کاهش می‌یابد، به طوری که به عنوان مثال پس از پنج روز به ترتیب به 0.15 و 0.47 mg L^{-1} می‌رسد. میزان کاهش در غلظت تیوبنکارب با گذشت زمان تدریجاً کاهش یافت و پس از حدود ۳۰ روز غلظت تیوبنکارب در هر دو تیمار تقریباً یکسان شد (0.04 mg L^{-1}) و تا پایان زمان نمونه برداری (۶۰ روز) تغییر قابل ملاحظه‌ای در آن مشاهده نشد. غلظت تیوبنکارب در آخرین مرحله نمونه برداری 0.03 mg L^{-1} اندازه‌گیری گردید.

چگونگی تغییر غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار قراخیل نیز در شکل ۱ ب نشان داده شده است. داده‌ها نشان می‌دهند که غلظت تیوبنکارب در نخستین مرحله نمونه برداری در تیمارهای T_1 و T_2 به ترتیب 1.09 و 1.65 mg L^{-1} است که تا حدودی بالاتر از غلظت‌های اندازه‌گیری شده در آب شالیزار دشت‌ناز می‌باشند. با گذشت زمان از غلظت تیوبنکارب شدت کاسته شد به طوری که پس از ۵ روز در تیمارهای T_1 و T_2 به ترتیب به 0.19 و 0.66 mg L^{-1} رسید. میزان

تغییر در غلظت تیوبنکارب بتدریج کاهش یافت و پس از حدود ۳۰ روز در هر دو تیمار به مقدار تقریباً یکسان 0.06 mg L^{-1} رسید و تا آخرین مرحله نمونه‌برداری تقریباً همین مقدار باقی ماند.

از روند تجزیه تیوبنکارب در آب شالیزارهای دشت‌ناز و قراخیل چنین بر می‌آید که چنانچه آبیاری مزرعه ادامه می‌یافت، احتمالاً تا مدتهای طولانی‌تری غلظت تعادلی تیوبنکارب در حد قابل ملاحظه‌ای (0.03 - 0.06 mg L^{-1}) باقی می‌ماند. رفتار داده‌ها در نیمه دوم دوره آزمایشی نشان‌دهنده وجود یک تعادل پویای جذب سطحی و رهاسازی بین فاز جامد و محلول خاک می‌باشد (۳۶). به عبارت دیگر، جذب سطحی تیوبنکارب روی سطح ذرات خاک موجب بافری شدن غلظت تیوبنکارب در فاز محلول شده است (۲۶ و ۲۹).

از توابع مختلف برای توصیف داده‌های آزمایشی (شکل ۱) استفاده شد. نتایج نشان داد که تابع کینتیک مرتبه اول (معادله ۲) به بهترین نحو تغییرات غلظت تیوبنکارب با زمان را پیش‌بینی می‌کند:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (2)$$

که در آن: C غلظت (mg L^{-1})، t زمان (day) و k ثابت سرعت واکنش (day^{-1}) می‌باشد. با انتگرال‌گیری از معادله ۲ به شرط آن که در $t=0$ ، $C=C_0$ باشد، رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

در این معادله C_0 غلظت در زمان صفر می‌باشد.

مقدار پارامترهای C_0 و k از برازش معادله بر داده‌های آزمایشی بدست آمد که نتایج آن در جدول ۲ به تفکیک برای هر دو ایستگاه ارائه شده است. همانطور که شکل ۱ الف نشان می‌دهد تطابق مناسبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت تیوبنکارب در آب دشت‌ناز و مقادیر محاسبه شده وجود دارد. بر مبنای متوسط k حاصل از تابع

مقدار مصرفی T_1 و T_2 در شکل ۳ ارائه شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که در مراحل اولیه اندازه‌گیری (تا حدود ۶۰ روز) نوسانات شدیدی در غلظت تیوبنکارب خاک وجود دارد. این تغییرات احتمالاً به شرایط آبیاری مزرعه مربوط می‌شود. در مراحل آخر رشد برنج، زمانی که آبیاری متوقف شد، نوسانات غلظتی نیز کاهش یافت. وجود مقادیر قابل اندازه‌گیری تیوبنکارب بعد از گذشت ۳۱۵ 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 تغییرات غلظت تیوبنکارب را با زمان پیش‌بینی نماید (شکل ۳). ضرایب محاسبه شده برای خاک‌های هر دو ایستگاه برای مقادیر اولیه T_1 و T_2 در جدول ۲ ارائه شده است. در محاسبه نیمه عمر علف‌کش‌ها، غلظت اولیه در خاک به دو روش مختلف در محاسبات در نظر گرفته می‌شود: (۱) غلظت اندازه‌گیری شده در خاک بلافاصله پس از مصرف، (۲) غلظت مصرف شده. انتخاب هر یک از این دو روش به دلیل تغییرات شدید در غلظت علف‌کش در زمانهای اولیه پس از مصرف، موجب عدم قطعیت در نیمه عمر علف‌کش می‌شود (۶). به منظور کاهش این خطا، فرض گردید که غلظت تیوبنکارب در خاک پس از چند روز با فاز محلول به تعادل می‌رسد، در نتیجه میانگین غلظت تیوبنکارب اندازه‌گیری شده در چند روز اول به عنوان غلظت اولیه تیوبنکارب در خاک در نظر گرفته شد. ضرایب محاسبه شده برای خاک‌های هر دو ایستگاه برای مقادیر اولیه T_1 و T_2 در جدول ۲ ارائه شده است.

در خاک دشت‌ناز، متوسط k معادله مرتبه اول برای دو مقدار مصرفی T_1 و T_2 ، 0.074 بدست آمد. بنابراین نیمه عمر تیوبنکارب در خاک دشت‌ناز به‌طور متوسط ۹۴ روز محاسبه گردید. در خاک قراخیل نیز متوسط مقدار k معادله مرتبه اول برای دو دوز مصرفی تیوبنکارب 0.006 بدست آمد (جدول ۲). در نتیجه نیمه عمر این علف‌کش در خاک قراخیل ۱۱۴ روز محاسبه گردید.

مقایسه نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزارهای دشت‌ناز و قراخیل با مقدار گزارش شده در منابع (۵ تا ۲۱ روز، (۳۲، ۳۸ و ۳۹) نشان می‌دهد که نیمه عمر بدست آمده در محدوده پایین دامنه نیمه عمر گزارش شده قرار دارد که احتمالاً ناشی از تفاوت در خصوصیات خاک و اقلیم و یا مدیریت متفاوت آبیاری می‌باشد. نیمه عمر تیوبنکارب در خاک‌های تحت بررسی نیز مشابه با مقداری است که قبلاً در منابع گزارش شده است (۱۰ تا ۲۰۰ روز، (۷، ۲۰ و ۲۷)).

ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب

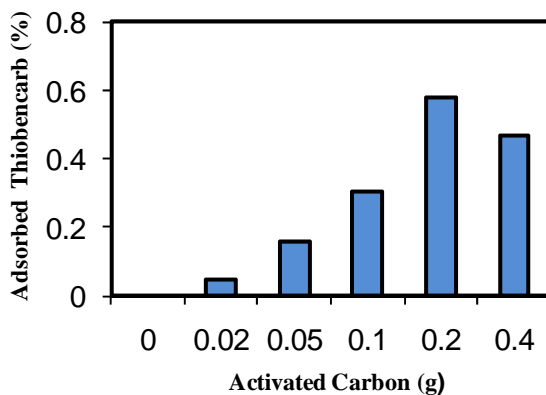
پس از انجام آزمایش‌های لازم و اطمینان از عدم جذب تیوبنکارب روی سطح داخلی ظرفهای شیشه‌ای، آزمایش‌های جذب

کینتیک مرتبه اول (۰/۰۹۵)، نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار به‌طور متوسط $7/4$ روز بدست آمد.

برازش معادله کینتیک مرتبه اول روی داده‌های اندازه‌گیری شده منطقه قراخیل نیز نشان داد که روند اتلاف تیوبنکارب از این معادله تبعیت می‌کند (شکل ۱ ب). ضرایب محاسبه شده در جدول ۲ ارائه شده است. متوسط مقدار k ، 0.07 و متوسط نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار قراخیل $10/2$ روز محاسبه گردید.

کینتیک تجزیه تیوبنکارب در خاک شالیزار

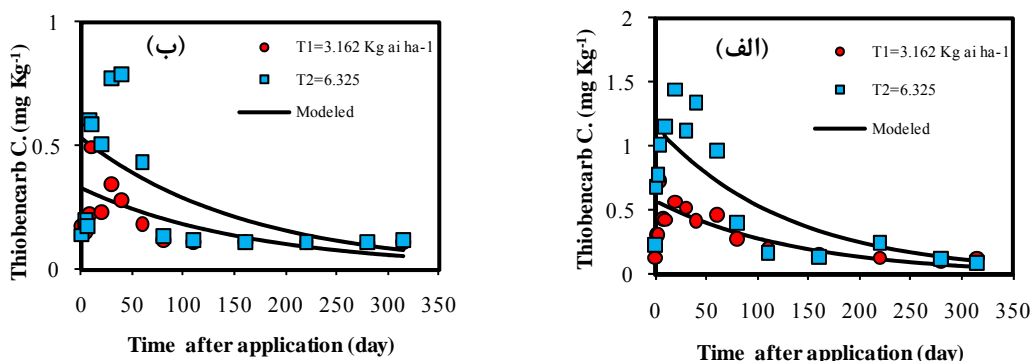
همانطور که در بخش مواد و روش‌ها ذکر شد به منظور حذف مواد آلی از عصاره‌های خاک بجای استفاده از ستون فلورسیل (۳۵)، در این تحقیق از کربن فعال استفاده شد. آزمایش‌های مقدماتی نشان داد که کربن فعال بخوبی قادر است مواد آلی موجود در عصاره‌های خاک تهیه شده با محلول 0.01 مولار $CaCl_2$ را جذب نماید، اما بطور همزمان مقدار زیادی تیوبنکارب را نیز جذب می‌کند (بیش از ۳۰ درصد). با توجه به اینکه حلالیت تیوبنکارب در حلال‌های آلی بسیار زیادتر از حلالیت آن در آب می‌باشد، لذا کربن فعال بجای استفاده در فاز آبی، در مرحله بعدی فرآیند عصاره‌گیری و به فاز آلی (استون) اضافه گردید. اندازه‌گیری ایزوترم جذب سطحی تیوبنکارب بر روی کربن فعال در محلول استون نشان داد که افزودن 0.05 گرم کربن فعال قادر است ترکیبات آلی موجود در عصاره را بخوبی حذف نماید، در حالیکه همزمان مقدار بسیار اندکی (کمتر از 0.2 درصد) از تیوبنکارب را جذب می‌کند (شکل ۲). بر این اساس، در اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در خاک، مقدار بسیار اندک تیوبنکارب جذب شده توسط کربن فعال محاسبه و نتایج آزمایش‌ها بر اساس آن تصحیح گردید.



شکل ۲ - ایزوترم جذب سطحی تیوبنکارب توسط کربن فعال در محلول استون

تغییرات غلظت تیوبنکارب در خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل در دو

سطحی و رهاسازی تیوبنکارب در این ظرفها انجام گردید. نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۳- کینتیک تجزیه تیوبنکارب در خاک (الف) دشت‌ناز و (ب) قراخیل در دو دوز اولیه T1 و T2. نقاط مقادیر اندازه‌گیری شده و خطوط پیش‌بینی مدل را نشان می‌دهند.

جدول ۲- ضرایب معادله کینتیک مرتبه اول برازش داده شده روی داده‌های اندازه‌گیری شده در آب شالیزار و خاک ایستگاههای دشت‌ناز و قراخیل

RMSE	R ²	DT50 (day)	k	c ₀ *	ایستگاه تیمار
الف: آب شالیزار					
۰/۰۰۱	۰/۹۳	۶/۹	۰/۰۹۹۸	۰/۲۷	T ₁ دشت‌ناز
۰/۰۰۷	۰/۹۰	۷/۸	۰/۰۸۸۳	۰/۸۸	T ₂
۰/۰۰۳	۰/۷۳	۱۰/۶	۰/۰۶۵۵	۰/۳۳	T ₁ قراخیل
۰/۰۰۲	۰/۹۸	۹/۸	۰/۰۷۲۲	۱/۵۳	T ₂
ب: خاک					
۰/۰۰۸	۰/۸۲	۹۸/۳	۰/۰۰۷۱	۰/۵۸	T ₁ دشت‌ناز
۰/۰۸۹	۰/۶۴	۸۹/۸	۰/۰۰۷۷	۱/۱۷	T ₂
۰/۰۰۸	۰/۵۲	۱۱۵/۵	۰/۰۰۶۰	۰/۳۳	T ₁ قراخیل
۰/۰۴۰	۰/۵۱	۱۱۳/۲	۰/۰۰۶۱	۰/۵۳	T ₂

* واحد غلظت در آب (mg L⁻¹) و در خاک (mg kg⁻¹) می‌باشد

توصیف و پیش‌بینی صحیحی از مقدار جذب سطحی در غلظت‌های تعادلی مختلف ارائه نماید. چگونگی پیش‌بینی داده‌های جذب سطحی تیوبنکارب در خاک دشت‌ناز بوسیله معادله فروندلیچ در شکل ۴ الف ارائه شده است.

$$\Gamma = 96.01 \times c^{0.70} \quad R^2 = 0.99 \quad (4)$$

مقدار K_F یا ضریب فروندلیچ برای خاک دشت‌ناز ۹۶/۰۱ L Kg⁻¹ برآورد شد. این ضریب بیان‌کننده میل ترکیبی تیوبنکارب برای خاک می‌باشد. مقدار بالای K_F نشان می‌دهد 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

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 ۴ الف). بعبارت دیگر، در خاک قراخیل رفتار داده‌های جذب سطحی تیوبنکارب خطی‌تر از جذب سطحی آن در خاک دشت‌ناز است (شکل ۴ 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 ۴) توانست بخوبی داده‌ها را

حضور در آب زیرزمینی (GUS)^۱، شاخص‌های خطر هرز آب و شستشو (NRCS)^۲ و یا شاخص تحرک آب سطحی (SWMI)^۳ استفاده کرد (۱۲، ۲۳ و ۳۳).

ایزوترم‌های رهاسازی تیوبنکارب

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 ۴ الف و ب).

داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه تیوبنکارب در خاک دشت‌ناز، مقدار بیشتری از تیوبنکارب آزاد شده است. محاسبه درصد رهاسازی تیوبنکارب نشان داد که در هر سه غلظت اولیه، کمتر از ۵ 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 می‌باشد 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 (در غلظت اولیه 18 mg L^{-1}) تنها نه درصد از تیوبنکارب جذب شده رها شد.

معادله فروندلیچ روی داده‌های آزمایشی رهاسازی خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل برازش داده شد. زمانی که غلظت اولیه بکار رفته در مرحله جذب ۸، ۲۴ و 1 mg L^{-1} ۲۶ بود، رهاسازی به ترتیب از معادله‌های ۸، ۹ و ۱۰ تبعیت کرد:

$$\Gamma = 31.44 \times c^{0.001} \quad R^2=0.44 \quad (8)$$

$$\Gamma = 90.46 \times c^{0.009} \quad R^2=0.44 \quad (9)$$

$$\Gamma = 99.66 \times c^{0.034} \quad R^2=0.91 \quad (10)$$

ضرایب رهاسازی در غلظت‌های اولیه ۶، ۸، ۱۸ و 25 mg L^{-1} خاک قراخیل به ترتیب در معادله‌های ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ ارائه شده است:

و کاهش تجزیه میکربی آن می‌شود. 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 ضریب K_{ow} بزرگ تیوبنکارب موجب بزرگتر شدن ضریب جذب سطحی (k_F) آن می‌شود.

همانطور که شکل ۴ 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 ۷ و پیش بینی آن از داده‌های جذب سطحی در شکل ۴ ب ارائه شده است.

$$\Gamma = 109.75 \times c^{0.89} \quad R^2=0.999 \quad (5)$$

کاواکامی و همکاران (۲۶) جذب سطحی تیوبنکارب بر روی رسوبات خاکی را اندازه‌گیری و $K_F = 17 \text{ L kg}^{-1}$ را برای این رسوبات گزارش کرده‌اند. اختلاف زیاد در ضریب فروندلیچ کاواکامی و همکاران (۲۶) با نتایج این تحقیق احتمالاً ناشی از اختلاف در مقدار ماده آلی است. مقدار کربن آلی موجود در نمونه رسوب کاواکامی و همکاران (۲۶) به ترتیب در حدود ۳ و ۵ برابر کمتر از خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل بوده است. همچنین میزان رس موجود در رسوب مطالعه شده نیز $5/2$ برابر کمتر از خاک‌های دشت‌ناز و قراخیل بوده است.

بر اساس K_F و مقدار کربن آلی خاک، ضریب K_{oc} برای خاک دشت‌ناز و قراخیل به ترتیب ۴۸۰۰ و ۳۴۰۱ محاسبه گردید (معادله ۶ و ۷). در این معادله K_F ضریب فروندلیچ یا ضریب توزیع، Foc کسر کربن آلی خاک و K_{oc} ضریب جذب کربن آلی خاک برای تیوبنکارب می‌باشد.

$$K_{oc} = \frac{K_F}{F_{oc}} = \frac{96.01}{0.02} = 4800 \quad (6)$$

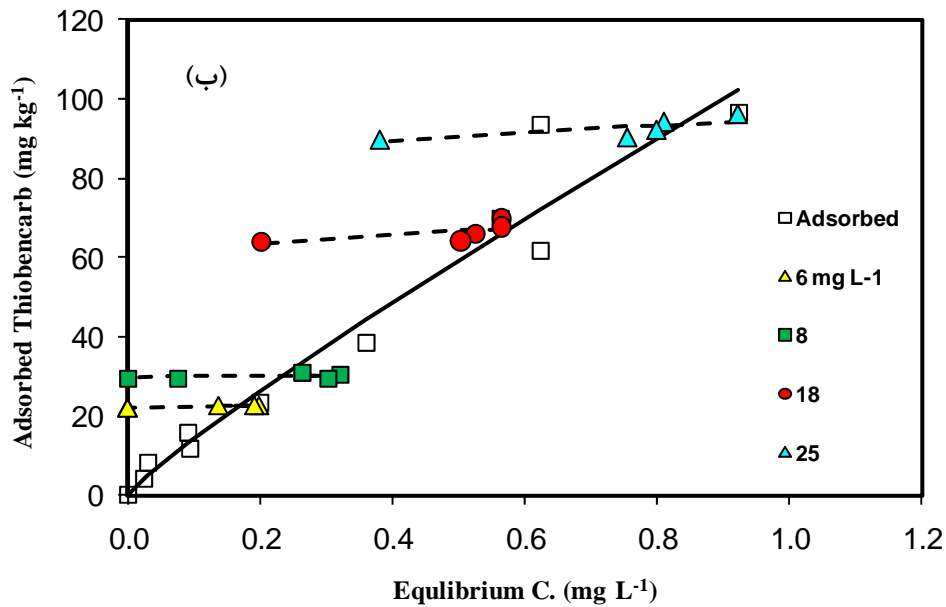
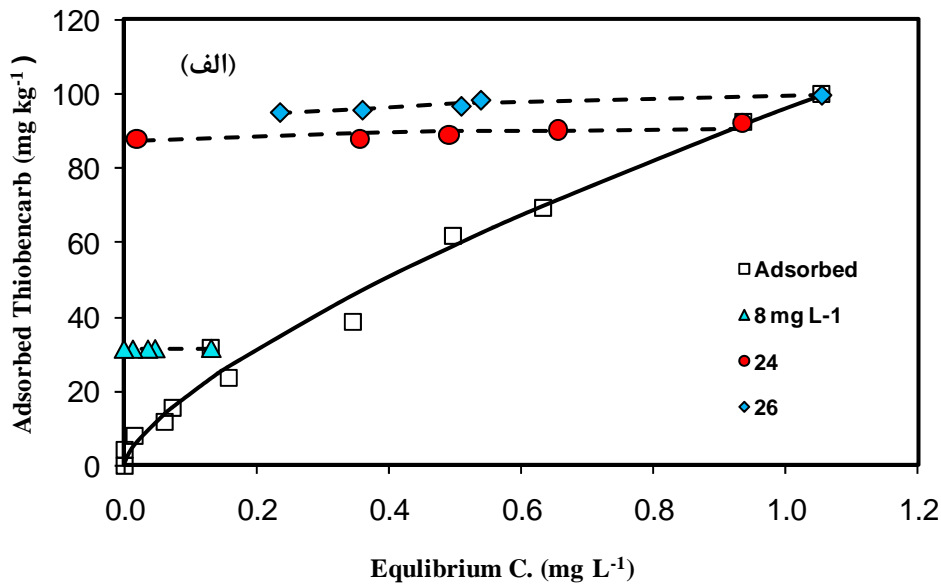
$$K_{oc} = \frac{K_F}{F_{oc}} = \frac{109.75}{0.032} = 3401 \quad (7)$$

مقدار K_{oc} معیاری از تحرک بالقوه تیوبنکارب در پروفیل خاک را ارائه می‌دهد (۳۱ و ۱۴) و بنابراین می‌توان از آن در پیش‌بینی توزیع تیوبنکارب در سیستم‌های خاک و آب از طریق محاسبه شاخص

1- Groundwater Ubiquity Score

2- National Agricultural Pesticide Risk Analysis

3- Surface water mobility index



شکل ۴- ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب (الف) خاک دشت‌ناز. ایزوترم رهاسازی در نمونه‌های با غلظت اولیه ۸، ۲۴ و mg^{-1} 25 mg L^{-1} اندازه‌گیری شده‌است. (ب) خاک قراخیل. ایزوترم رهاسازی در نمونه‌های با غلظت اولیه ۶، ۸، ۱۸ و mg^{-1} 25 mg L^{-1} اندازه‌گیری شده‌است. نقاط سفید داده‌های جذب 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.

اگر واکنش‌های رهاسازی کاملاً برگشت‌پذیر بودند مقدار ضریب n آنها برابر با ضریب ایزوترم جذب سطحی می‌گردید. اما مقایسه مقدار ضریب n معادلات جذب سطحی با معادلات رهاسازی نشان می‌دهد که در تمام موارد مقدار این ضریب در واکنش‌های رهاسازی بسیار کوچکتر از واکنش‌های جذب سطحی است. تفاوت قابل

$$\Gamma = 22.79 \times c^{0.003} \quad R^2=0.4 \quad (11)$$

$$\Gamma = 30.16 \times c^{0.003} \quad R^2=0.17 \quad (12)$$

$$\Gamma = 69.36 \times c^{0.056} \quad R^2=0.42 \quad (13)$$

$$\Gamma = 94.63 \times c^{0.063} \quad R^2=0.53 \quad (14)$$

تیوبنکارب به گروه علف‌کش‌های پایدار - غیرمتحرک تعلق دارد.

نتیجه‌گیری

داده‌های اندازه‌گیری شده غلظت تیوبنکارب در آب و خاک شالیزارهای دشت‌ناز و قراخیل نشان داد که یک تعادل پویای جذب سطحی و رهاسازی بین فاز جامد و محلول خاک برقرار است. محاسبات نشان داد که تغییرات غلظت تیوبنکارب با زمان در آب و خاک شالیزار از معادله کینتیک اول پیروی می‌کند. نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار دشت‌ناز و قراخیل ۷/۴ و ۱۰/۲ روز و در خاک شالیزار دشت‌ناز و قراخیل ۹۴ و ۱۱۴ روز بدست آمد. داده‌های آزمایشی نشان دادند که کربن فعال قادر است ترکیبات آلی موجود در عصاره خاک را بخوبی حذف نماید، در حالیکه همزمان مقدار بسیار اندکی (کمتر از ۰/۲ درصد) از تیوبنکارب را جذب می‌کند.

ایزوترم‌های جذب سطحی تیوبنکارب از معادله فروندلیچ پیروی می‌کنند. ایزوترم‌ها نشان می‌دهند که تیوبنکارب بشدت جذب سطوح ذرات خاک می‌شود. پسماند شدیدی بین مقدار جذب سطحی شده و رهاسازی شده تیوبنکارب وجود دارد که علت آن ناشی از حلالیت پایین در فاز آبی (خاصیت هیدروفوبیک شدید) و میل ترکیبی شدید این مولکول به مواد آلی خاک می‌باشد. در طی چهار مرحله رهاسازی در خاک دشت‌ناز پنج درصد و در خاک قراخیل نه درصد تیوبنکارب آزاد گردید.

سپاسگزاری

از همکاری و حمایت مسئولین و پرسنل محترم مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران و ایستگاههای تحقیقات کشاورزی دشت‌ناز و قراخیل در اجرای بخش مزرعه‌ای این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

ملاحظه در مقدار ضریب n نشان می‌دهد که پسماند (Hysteresis) شدیدی بین مراحل جذب و رهاسازی وجود دارد. علت تفاوت شدید در ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی تیوبنکارب، همانطور که اشاره شده ناشی از میل ترکیبی شدید تیوبنکارب به مواد آلی خاک و خاصیت هیدروفوبیک شدید آن می‌باشد (۲۲ و ۲۶). از طرف دیگر رهاسازی ترکیبات پیوند شده با مواد آلی تابعی از تجزیه و تخریب مواد آلی خاک می‌باشد (۴) فرآیندی که در شرایط آزمایشگاهی اتفاق نمی‌افتد.

شاخص حضور علف‌کش در آب زیرزمینی (GUS)

در صورتی که سرعت تجزیه علف‌کش‌ها بیشتر از سرعت حرکت عمودی (percolation rates) از پروفیل خاک باشد، احتمال آلودگی آبهای زیر زمینی نسبتاً کم است. معیارهای مختلفی برای کمی کردن احتمال آلودگی آبهای زیر زمینی بوسیله ترکیبات آلی نظیر علف‌کش‌ها ارائه شده است. از جمله می‌توان به شاخص حضور علف‌کش در آب زیرزمینی اشاره کرد. این شاخص بطور همزمان اثر فرآیندهای جذب سطحی (K_{oc}) و پایداری (DT50) را در نظر می‌گیرد (۲۴):

$$GUS = \log(DT50) \times (4 - \log(K_{oc})) \quad (15)$$

اگر مقدار GUS علف‌کش کمتر از ۱/۸ باشد در گروه علف-کش‌های غیر قابل شستشو و اگر بیشتر از ۲/۸ باشد در گروه قابل شستشو از پروفیل خاک قرار می‌گیرد. مقدار بین دو حد ترکیب مورد نظر را در گروه بینابینی (transitional) قرار می‌دهد (۳، ۱۱، ۲۳، ۳۴، ۳۷ و ۴۱). علاوه براین، هنگامی که مقدار DT50 آفت‌کش بیشتر از ۹۰ روز باشد در گروه پایدار قرار می‌گیرد. در نتیجه آفت‌کش-ها را می‌توان به چهار گروه تقسیم‌بندی کرد: پایدار-غیرمتحرک، پایدار-متحرک، غیرپایدار-متحرک و غیرپایدار-غیرمتحرک (۱۶). مقدار GUS برای ایستگاه‌های دشت‌ناز و قراخیل به ترتیب ۰/۶۳ و ۰/۹۶ برآورد گردید. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که

منابع

- ۱- فروزان گهر م. ۱۳۸۴. تاثیر ماده آلی و بافت خاک بر تجزیه علف‌کش‌های آترازین و متامیترون. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. جلد ۹ (۱). ۱۴۱-۱۳۱.
- 2- Allen-King R.M., Grathwohl P., and Ball W.P. 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25(8-12): 985-1016.
- 3- Andrade A., and Stigter T.Y. 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*, 96(12): 1751-1765.
- 4- Barraclough D., Kearney T., and Croxford A. 2005. Bound residues: Environmental solution or future problem? *Environmental Pollution*, 133(1): 85-90.
- 5- Bavcon M., Trebse P., and Zupancic-Kralj L. 2003. Investigations of the determination and transformations of

- diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector. *Chemosphere*, 50(5): 595-601.
- 6- Beulke S., and Brown C.D. 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6): 558-564.
 - 7- Braverman M.P., Dusky J.A., Locascio S.J., and Hornsby A.G. 1990. Sorption and degradation of thiobencarb in 3 florida soils. *Weed Science*, 38(6): 583-588.
 - 8- Braverman M.P., Locascio S.J., Dusky J.A., and Hornsby A.G. 1990. Mobility and bioactivity of thiobencarb. *Weed Science*, 38(6): 607-614.
 - 9- Cavanna S., Garatti E., Rastelli E., and Molinari G.P. 1998. Adsorption and desorption of bensulfuron-methyl on Italian paddy field soils. *Chemosphere*, 37(8): 1547-1555.
 - 10- Ceesay S. 2007. "Environmental fate of thiobencarb." Retrieved Accessed September 2, 2008, from <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/thiobcarb.pdf>.
 - 11- Chai L.K., Wong M.H., Mohd-Tahir N., and Hansen H.C.B. 2010. Degradation and mineralization kinetics of acephate in humid tropic soils of malaysia. *Chemosphere*, 79(4): 434-440.
 - 12- Chen W.L., Hertl P., Chen S.M., and Tierney D. 2002. A pesticide surface water mobility index and its relationship with concentrations in agricultural drainage watersheds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(2): 298-308.
 - 13- Chiang H.C., Yen J.H., and Wang Y.S. 1997. Sorption of herbicides butachlor, thiobencarb, and chlomethoxyfen in soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 58: 758-763.
 - 14- Cleveland C.B. 1996. Mobility assessment of agrichemicals: Current laboratory and suggestions for future directions. *Weed Technology*, 10(1): 157-168.
 - 15- Csutoras C., and Kiss A. 2007. Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples. *Microchemical Journal*, 85(1): 21-24.
 - 16- De wilde T., Mertens J., Spanoghe P., Ryckeboer J., Jaeken P., and Springael D. 2008. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere*, 72(3): 509-516.
 - 17- De Wilde T., Spanoghe P., Mertens J., Sniegowski K., Ryckeboer J., Jaeken P., and Springael D. 2009. Characterizing pesticide sorption and degradation in macro scale biopurification systems using column displacement experiments. *Environmental Pollution*, 157(4): 1373-1381.
 - 18- Deschauer H., and Kgel-Knabner I. 1990. Sorption behavior of a new acidic herbicide in soils. *Chemosphere*, 21(12): 1397-1410.
 - 19- Doran G., Eberbach P., and Helliwell S. 2006. The sorption and degradation of the rice pesticides fipronil and thiobencarb on two australian rice soils. *Australian Journal of Soil Research*, 44(6): 599-610.
 - 20- Doran G., Eberbach P., and Helliwell S. 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*, 43(6): 490-497.
 - 21- Flores C., Morgante V., Gonzguez M., Navia R., and Seeger M. 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the aconcagua valley, central chile. *Chemosphere*, 74(11): 1544-1549.
 - 22- Gao J.P., Maguhn J., Spitzauer P., and Kettrup A. 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and ph. *Water Research*, 32(5): 1662-1672.
 - 23- Gustafson D.I. 1989. Groundwater ubiquity score - a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8(4): 339-357.
 - 24- Guzzella L., Pozzoni F., and Giuliano G. 2006. Herbicide contamination of surficial groundwater in northern italy. *Environmental Pollution*, 142(2): 344-353.
 - 25- Iglesias A., López R., Gondar D., Antelo J., Fiol S., and Arce F. 2010. Adsorption of mcpa on goethite and humic acid-coated goethite. *Chemosphere*, 78(11): 1403-1408.
 - 26- Kawakami T., Eun H., Ishizaka M., Endo S., Tamura K., and Higashi T. 2007. Adsorption and desorption characteristics of several herbicides on sediment. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 42(1): 1-8.

- 27- Kawamoto K., and Urano K. 1990. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment .3. Biodegradation rate constants. *Chemosphere.*, 21(10-11): 1141-1152.
- 28- Khan S.U. 1982. Studies on bound 14c-prometryn residues in soil and plants. *Chemosphere*, 11(8): 771-795.
- 29- Kibe K., Takahashi M., Kameya T., and Urano K. 2000. Adsorption equilibriums of principal herbicides on paddy soils in Japan. *Science of the Total Environment*, 263(1-3): 115-125.
- 30- Kodaka R., Sugano T., Katagi T., and Takimoto Y. 2003. Clay-catalyzed nitration of a carbamate fungicide diethofencarb. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26): 7730-7737.
- 31- Koskinen W., and Harper S., Eds. 1990. The retention process: Mechanisms. In pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling, Cheng, HH, Ed.; SSSA Book Series; WI, Madison, pp 51-77.
- 32- Mabury S.A., Cox J.S., and Crosby D.G. 1996. Environmental fate of rice pesticides in california. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, Vol 147, 147: 71-117.
- 33- Mackay D., and Paterson S. 1991. Evaluating the multimedia fate of organic-chemicals - a level-iii fugacity model. *Environmental Science & Technology*, 25(3): 427-436.
- 34- Maheswari S.T., and Ramesh A. 2007. Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127(1-3): 97-103.
- 35- Phong T.K., Nguyen M.H.T., Komany S., Vu S.H., and Watanabe H. 2006. Alternative water management for controlling simetryn and thiobencarb runoff from paddy fields. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77(3): 375-382.
- 36- Phong T.K., Watanabe H., Hien T.Q., Vu S.H., Tanaka T., Nhung D.T.T., and Motobayashi T. 2008. Excess water storage depth - a water management practice to control simetryn and thiobencarb runoff from paddy fields. *Journal of Pesticide Science*, 33(2): 159-165.
- 37- Postigo C., López de Alda M.J., Barceló D., Ginebreda A., Garrido T., and Fraile J. 2010. Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of catalonia (ne spain): An approach based on on-line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Hydrology*, 383(1-2): 83-92.
- 38- Quayle W.C., Oliver D.P., and Zrna S. 2006. Field dissipation and environmental hazard assessment of clomazone, molinate, and thiobencarb in australian rice culture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(19): 7213-7220.
- 39- Redondo M.J., Ruiz M.J., Boluda R., and Font G. 1994. Determination of thiobencarb residues in water and soil using solid-phase extraction disks. *Journal of Chromatography A*, 678(2): 375-379.
- 40- Sudo M., Kunimatsu T., and Okubo T. 2002. Concentration and loading of pesticide residues in lake biwa basin (japan). *Water Res.*, 36(1): 315-329.
- 41- Sukul P., Zuhlke S., Lamshoft M., Rosales-Conrado N., and Spitteller M. 2010. Dissipation and metabolism of c-14-spiroxamine in soil under laboratory condition. *Environmental Pollution*, 158(5): 1542-1550.
- 42- Terce M., and Calvet R. 1978. Adsorption of several herbicides by montmorillonite, kaolinite and illite clays. *Chemosphere*, 7(4): 365-370.

Dissipation Kinetics and Ad-desorption Isotherms of Thiobencarb in Paddy Fields

M. Mahmoudi¹ - R. Rahnemaie^{2*} - A. Eshaghi³ - M.J. Malakouti⁴ - M. Jalali⁵

Received: 16-6-2010

Accepted: 6-3-2011

Abstract

Herbicides are the main sources of soil and water pollution in paddy fields. Herbicides mobility to the surface and ground water is a major concern for human health and the environment. It is, therefore, necessary to investigate their fate and their interactions in natural ecosystems. To meet this purpose, field experiments were conducted to measure kinetic of thiobencarb dissipation in soil and water at Dashtnaz and Gharakhail agricultural research stations, Mazandaran. Also, its adsorption and desorption isotherms were determined in the soil samples. Thiobencarb concentration was monitored in soil and water (soil solution) via sampling during 315 and 60 days periods, respectively. Adsorption isotherms were carried out in equilibrium concentration ranged from 0 to 26 mg L⁻¹. Desorption isotherms were measured in three equilibrium concentrations. The results of field experiments revealed that thiobencarb concentration is declined with time rapidly and reaches to a steady state after approximately 30 days. Experimental data were successfully described using the first order kinetics equation. Thiobencarb half-lives were determined 7 and 10 days in Dashtnaz and Gharakhail water, respectively. In both soils, thiobencarb concentration was strongly varied in early stages of soil sampling. The variations were reduced with discontinuation of irrigation. Similar to water, thiobencarb concentration in soils was gradually decreased with time, and arrived to a relatively constant concentration after about 110 days. First order kinetic equation described correctly the change in thiobencarb dissipation in soils. Thiobencarb half-lives were calculated 93 and 114 days for Dashtnaz and Gharakhail soils, respectively. Adsorption isotherms indicated that thiobencarb is strongly adsorbed on soil particles. Thiobencarb was desorbed very slowly and a strong hysteresis was observed between adsorption and desorption isotherms. Calculations revealed that thiobencarb is a persistence and non-leacher herbicide in the soil, due to its strong adsorption and high hydrophobic coefficient.

Keywords: Water and soil pollution, Thiobencarb, Degradation, Adsorption and desorption isotherms

1,2,4,5- Former PhD Student, Assistant Professor, Professor and Former MSc Student, Department of Soil Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Respectively

(*-Corresponding Author Email: Rasoul.Rahnemaie@modares.ac.ir)

3-Assistant Professor, Razi Vaccine and Serum Research Institute, Karaj