اثرات ماده آلی محلول بر جذب علف‌کش سیمازین در خاک‌های مختلف

محمدرضا ریگی[۱*]

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۷)

چکیده

اثرات ماده آلی محلول به‌دست 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 شدند. هم‌دماهای جذب سیمازین در خاک‌ها با استفاده از مدل خطی به‌دست آمد و مقادیر ضریب توزیع در شرایط بدون حضور (K_d) و با حضور (K_d*) ماده آلی محلول محاسبه شدند. با افزایش غلظت ماده آلی محلول در دامنه ۶۵-۰ میلی‌گرم ماده آلی محلول در لیتر در سیستم خاک- محلول، مقدار K_d*/K_d ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. غلظت‌های بحرانی ماده آلی محلول (DOM_{np}) در خاک‌های مختلف به‌دست آمد که در این نقطه غلظتی، مقدار K_d* برابر با K_d می‌شود. در شرایط حضور ماده آلی محلول با غلظت‌های کمتر از غلظت بحرانی ماده آلی محلول، جذب سیمازین در خاک‌ها افزایش یافته (K_d* > K_d)، درحالی‌که در غلظت‌های بیشتر از غلظت بحرانی ماده آلی محلول، جذب سیمازین در خاک‌ها کاهش نشان داد (K_d* < K_d). غلظت بحرانی ماده آلی محلول با مقدار کربن آلی خاک همبستگی منفی داشت و حداکثر مقدار K_d*/K_d یعنی (K_{max}) با حداکثر جذب ماده آلی محلول در خاک (X_{max}) همبستگی مثبت نشان داد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که حضور جزء آب‌گریز ماده آلی محلول به‌طور کاملاً مشهود جذب سیمازین در خاک‌ها را افزایش داد درحالی‌که حضور جزء آب‌دوست ماده آلی محلول سبب کاهش جذب سیمازین شد.

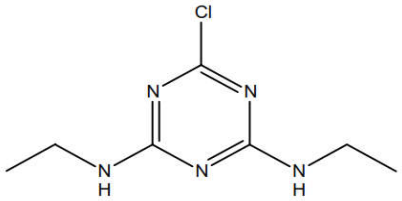
واژه‌های کلیدی: آفت‌کش، سیمازین، ماده آلی محلول، جذب، خاک

۱. گروه تولیدات گیاهی، دانشکده کشاورزی، مجتمع آموزش عالی سراوان، سراوان
*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: rezarigi@gmail.com

مقدمه

سرنوشت آفت‌کش‌های موجود در خاک تحت تأثیر فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی است. جذب مهم‌ترین فرایند بوده که سایر فرایندها از قبیل تحرک، پایداری و تجزیه را تحت کنترل دارد (۱۰ و ۱۳). آگاهی از سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست شرط لازم برای به حداقل رساندن آلودگی منابع آبی توسط آفت‌کش‌ها است. مطالعه رفتار جذبی آفت‌کش‌ها در خاک در ارتباط با برقراری پیوند بین آفت‌کش با ذرات رس و مواد آلی در خاک است (۱۶). پیش‌بینی تحرک و سرنوشت آفت‌کش در خاک‌ها، راهکار مناسبی برای شناسایی و کاهش اثرات مضر آنها بر محیط زیست است. برای پیش‌بینی سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست، علاوه بر شناخت ویژگی‌های جذب و واجذب آنها در خاک، پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف یک ترکیب مثل حلالیت در آب، ضریب اکتانول- آب و مقدار pK_a نقش مهمی در میزان جذب آن دارد (۲۱).

مواد اصلاح کننده آلی غیرمحلول در خاک‌ها، به‌طور قابل ملاحظه‌ای جذب آلاینده‌های آلی خاک‌ها را تشدید می‌کنند (۶ و ۱۱). تاکنون اثرات ماده آلی محلول به‌دست آمده از اصلاح‌کنندگان 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 افزایش می‌دهد (۲۸). 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 (۴ و ۱۹). ماده آلی محلول جذب شده ممکن است مقدار ماده آلی خاک را افزایش دهد و همچنین می‌تواند خصوصیات فیزیکوشیمیایی سطح خاک را تغییر دهد (۲۰). پوشش ماده آلی محلول روی سطح خاک می‌تواند خاک را قادر به جذب ترکیبات آلی بیشتری کند (۲۲). تفاوت خصوصیات ساختاری و شیمیایی اجزای آب‌دوست وآب‌گریز ماده آلی محلول سبب بروز اختلاف در قابلیت پیوند ترکیبات آلی و رفتارهای جذبی متفاوت در خاک می‌شود (۱۵). سیمازین



شکل ۱. ساختمان شیمیایی سیمازین

(6-chloro-*N*,*N'*-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Simazine) علف‌کشی از خانواده اس- تریازین (s-Triazine) است (شکل ۱).

علف‌کش سیمازین به فرمول مولکولی $C_7H_{12}ClN_5$، وزن مولکولی ۲۰۱/۶۶ گرم در مول و ضریب اکتانول آب برابر با ۱۲۲ و حلالیت کمی در آب به‌میزان ۵ میلی‌گرم در لیتر در ۲۰ درجه سانتی‌گراد دارد (۲۹). 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 مؤثره در هکتار است (۱۲).

تمایل جذبی علف‌کش با افزایش میزان ماده آلی، افزایش می‌یابد (۲ و ۲۴) به‌طوری که حتی در مقادیر کم نیز سبب جذب علف‌کش روی سطح ذرات می‌شود (۱۴). سلیس و همکاران (۷) گزارش دادند که کربن آلی استخراج شده از لجن فاضلاب جذب آترازین روی خاک را کاهش داد اما لجن کمپوست شده جذب آترازین روی خاک را تشدید کرد که دلیل احتمالی آن جذب آترازین روی کربن آلی جذب شده بر سطح خاک گزارش شد. سئول و لی (۲۵) اثر همراهی عصاره‌های مختلف ماده آلی محلول و هیومیک اسید را بر جذب آترازین و پرومترین در دو خاک مورد مطالعه قرار دادند. جذب ماده آلی محلول توسط خاک در دامنه ۱۰-۱/۵ لیتر در کیلوگرم به‌دست آمد و خاک لوم‌سیلتی تمایل بالاتری برای ماده آلی محلول نسبت به خاک لوم‌شنی نشان داد. ماده آلی محلول تا غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر هیچ‌گونه تأثیر معنی‌داری بر جذب آترازین و پرومترین در خاک‌ها نداشت. چن و همکاران (۹) با بررسی اثر اجزای ماده آلی محلول بر تحرک پرومترین در خاک نشان دادند که هر دو جزء مواد آب‌دوست و گروه‌های اسیدی آب‌گریز سبب کاهش

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

جذب پرومترین در خاک‌ها شدند و تحرک آن را افزایش دادند. در این بین گروه‌های آب‌دوست تأثیر بیشتری بر تحرک پرومترین داشتند.

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 روش‌ها

نمونه‌های خاک از شش منطقه از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر و از مکان‌هایی که تحت تیمار سیمازین نبوده، نمونه‌برداری شدند. به این صورت که از هر محل نمونه‌برداری، نمونه خاک به‌صورت مرکب، از اراضی کشاورزی به‌طور تصادفی برداشت شد. برای 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 شدند. در خاک‌های نمونه‌برداری شده برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت خاک به روش هیدرومتر (۵)، pH عصاره اشباع و درصد کربن آلی (۲۳) اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ها به‌گونه‌ای انتخاب شدند که از نظر مقدار ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مؤثر در جذب سطحی آفت‌کش‌ها نظیر مقدار رس و کربن آلی تفاوت داشته باشند (جدول ۱).

علف‌کش سیمازین مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص بیشتر از ۹۸ درصد بود. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از حلال‌های آلی با خلوص کروماتوگرافی استفاده شد. محلول پایه استاندارد سیمازین با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در متانول تهیه و در تاریکی و دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. محلول‌های استاندارد مورد استفاده در آزمایشات از رقیق‌سازی این محلول استاندارد در محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم تهیه شدند.

نمونه کمپوست به‌عنوان منبع ماده آلی محلول مورد استفاده قرار گرفت. نمونه کاملاً یکنواخت شد و ۱۰۰ گرم از آن وزن و توسط آب دو بار تقطیر به نسبت ۱ به ۵ کمپوست به آب (وزنی/ وزنی) به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه روی تکان‌دهنده رفت و برگشتی به‌هم زده شد. سپس سوسپانسیون به‌مدت ۱۵ دقیقه در ۱۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول رویی از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. مقدار pH و قابلیت هدایت الکتریکی عصاره به‌ترتیب ۸/۵ و ۲/۳ میلی‌موس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. برای جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی از تیمول با غلظت ۰/۰۱ مولار استفاده شد. میزان ماده آلی محلول با استفاده از دستگاه TOC Analyzer (TOC-Apollo 9000) اندازه‌گیری شد.

محلول ماده آلی استخراج شده توسط رزین XAD-8 بر اساس روش ایکن و لینر (۱) به اجزای آب‌دوست و آب‌گریز

جداسازی شد. محلول اسیدی شده ماده آلی (با pH=۲) با شدت جریان یک میلی‌لیتر در دقیقه از رزین عبور داده شد. جزء آب‌گریز در ستون حاوی رزین جذب شده و محلول خروجی از ستون رزین حاوی جزء آب‌دوست است. جزء آب‌گریز ماده آلی محلول با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار هیدروکسید سدیم از رزین XAD-8 جداسازی شد. میزان pH محلول‌های آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول در ۵/ ۸ تنظیم شد و سپس با عبور از ستون حاوی رزین تبادل کننده کاتیونی شدیداً اسیدی، پروتونه شدند. محلول‌های حاوی اجزاء ماده آلی محلول فریز درایر شدند و سپس برای اندازه‌گیری ماده آلی محلول و آزمایشات جذب، در کلریدپتاسیم ۰/۰۲ مولار حل 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 شدند و میزان pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در pH=۸/۵ تنظیم شدند. سوسپانسیون‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای ۰/۲±۲۲ درجه سانتی‌گراد تکان داده شد و سپس در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. کربن آلی جذب شده از اختلاف بین غلظت اولیه و تعادلی مقدار کربن آلی در هر کدام از محلول‌های ماده آلی به‌دست 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 علف‌کش افزوده شده به نمونه‌های خاک ۰، ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ و ۴/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین شد. 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 برای غیر فعال کردن فعالیت میکروبی از محلول ۰/۰۱ مولار تیمول استفاده شد. میزان pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در مقدار pH=۸/۵ تنظیم شد. لوله‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای ۰/۲±۲۲ درجه سانتی‌گراد تکان داده شد. سپس در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ و مقدار یک میلی‌لیتر از محلول رویی برای 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 به‌دست آمد. بررسی‌های مقدماتی نشان داد که مقدار تجزیه فتوشیمیایی، تصعید و جذب روی لوله ناچیز است.

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

$$X/M = K_d \times C \qquad (۱)$$

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 است. همچنین K_{OC} ثابت توزیع کربن آلی خاک نرمال شده و f_{OC} مقدار کربن آلی خاک است (۲). بنابراین:

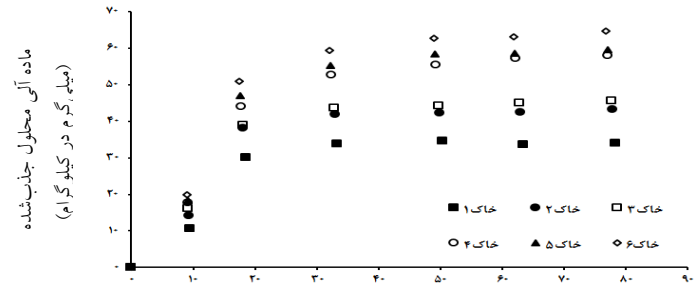
$$K_{OC} = K_d \times 100 / f_{OC} \qquad (۲)$$

در حضور ماده آلی محلول، K_d* و K_{OC}* به‌ترتیب نشان‌دهنده ثابت توزیع ظاهری و ثابت توزیع ظاهری کربن آلی نرمال شده، هستند.

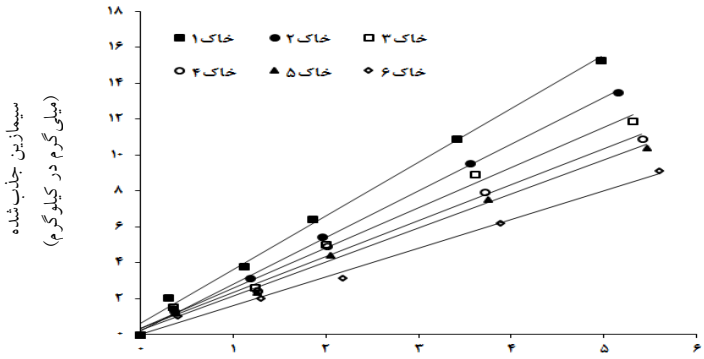
نتایج و بحث

جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

هم‌دماهای جذب ماده آلی محلول در خاک‌های مورد مطالعه در شکل (۲) نشان داده شده است که به‌خوبی با مدل لانگ‌مویر مطابقت داشت. با افزایش غلظت ماده آلی محلول، جذب آن در خاک‌ها افزایش یافت. حداکثر مقدار ماده آلی جذب شده (X_{max}) در خاک‌های مورد مطالعه به‌ترتیب خاک ۶ (۶۴/۷۳ میلی‌گرم ماده



شکل ۲. هم‌دماهای لانگ‌مویر برای جذب ماده آلی محلول در شش خاک مورد مطالعه



شکل ۳. هم‌دماهای خطی جذب علف‌کش سیمازین در شش خاک مورد مطالعه

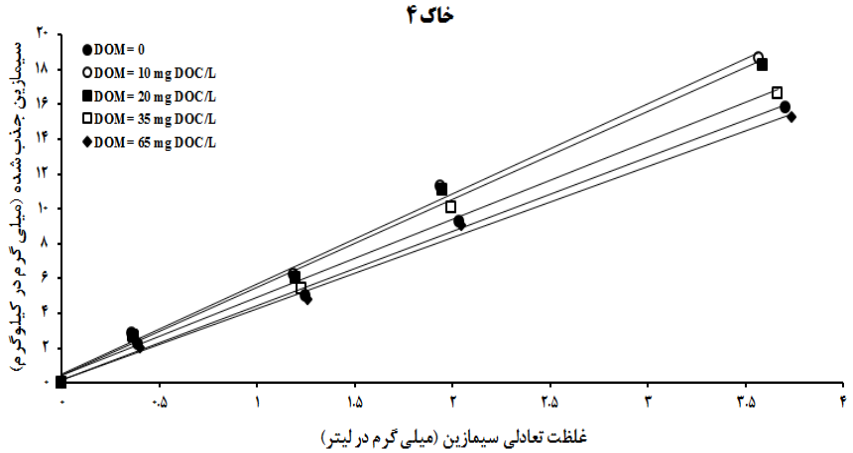
آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۵ (۵۹/۵۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۴ (۵۷/۹۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۳ (۴۵/۷۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۲ (۴۳/۳۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) > خاک ۱ (۳۴/۱۳ میلی‌گرم ماده آلی محلول در کیلوگرم) است. حداکثر مقدار جذب با 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 (۱۷) اظهار داشتند که جذب ماده آلی محلول در فاز معدنی خاک بیشتر است. خاک‌هایی با مقادیر کمتر ماده آلی، سطوح جذبی بیشتری را روی ذرات معدنی برای جذب ماده آلی محلول فراهم می‌کنند، درحالی‌که این سطوح جذبی در خاک‌های با ماده آلی بیشتر، به‌علت اشغال نقاط جذبی توسط ماده آلی خاک، کمتر است (۲۶). 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 نه تنها به‌علت مقادیر زیاد ماده آلی خاک بلکه در ارتباط با مقادیر بیشتر pH نیز است. در مقادیر pH پایین‌تر، ذرات معدنی خاک توان جذب بیشتر از مولکول‌های ماده آلی محلول را دارا هستند. با کاهش مقادیر pH، مقدار بار منفی ذرات کمتر شده و تبادل لیگاندی بین ماده آلی محلول و اکسید آبدار افزایش می‌یابد (۲۶).

جذب سیمازین در خاک‌ها

شکل (۳) جذب سیمازین را در شش خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. جذب سیمازین با مدل خطی به خوبی مطابقت داشت

جدول ۲. ضرایب توزیع (K_d) و ضرایب توزیع کربن نرمال شده (K_{oc}) جذب سیمازین در شش خاک

شماره خاک	۱	۲	۳	۴	۵	۶
ضریب توزیع (K_d)	۴/۰۴	۲/۹۵	۲/۷۶	۲/۴۳	۲/۲۴	۱/۷۵
ضریب کربن نرمال شده (K_{oc})	۳۳۹/۱۶	۳۶۰/۲۵	۴۲۰/۷۸	۴۳۲/۵۵	۵۲۸/۵۰	۶۵۶/۹۱

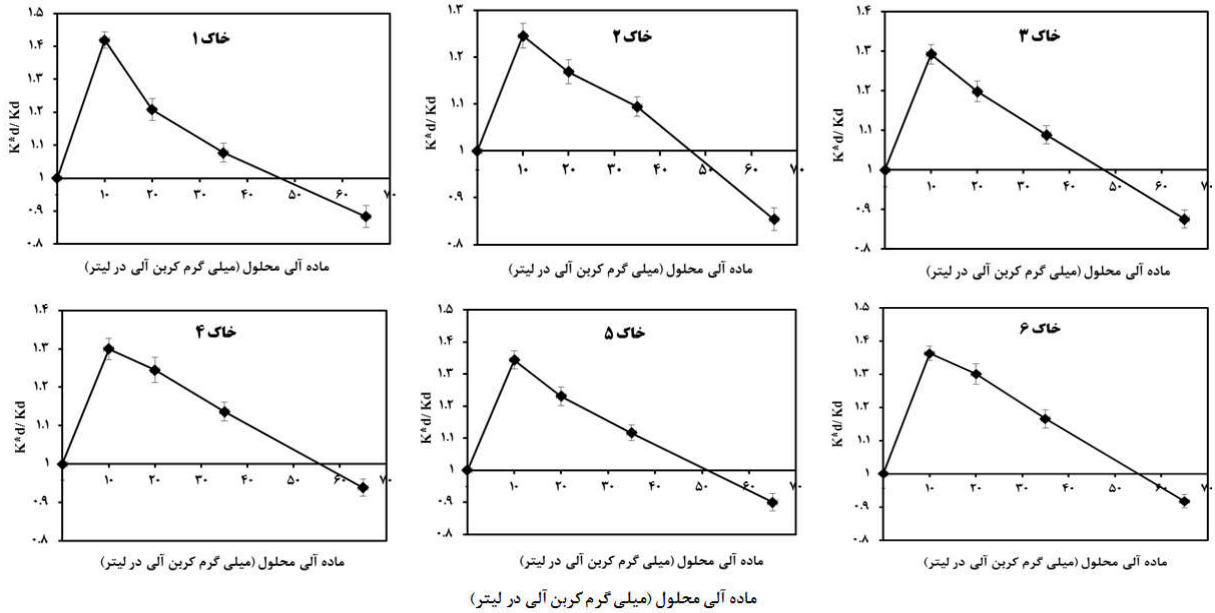


شکل ۴. هم‌دماهای خطی جذب سیمازین در خاک ۴ در حضور ماده آلی محلول

(r^2 > ۰/۹)، و ضرایب توزیع (K_d)، در شش خاک در دامنه ۴/۰۴- ۱/۷۵ قرار داشت (جدول ۲). ترتیب مقادیر ضریب توزیع خاک‌های مورد مطالعه شامل خاک ۱> خاک ۲> خاک ۳> خاک ۴> خاک ۵> خاک ۶ است که تقریباً همان ترتیب مقادیر ماده آلی خاک است. همبستگی مثبت بین ضریب توزیع و ماده آلی خاک نشان می‌دهد که ماده آلی خاک نقش مهمی در توزیع سیمازین روی خاک‌ها دارد. ضرایب توزیع نرمال شده کربن آلی (K_{OC}) در جدول (۲) ارائه شده است. دامنه مقادیر این ضرایب در شش خاک بین ۳۳۹/۱۶ تا ۶۵۶/۹۱ است و بیشترین و کمترین این مقادیر به‌ترتیب در خاک‌های ۶ و ۱ مشاهده شد. همچنین تغییرات مقادیر K_{OC} توسط اسپارک و سویفت (۲۷) گزارش شده و اظهار داشتند که جذب آفت‌کش‌ها روی خاک‌ها نه‌تنها به مقدار کل ماده آلی خاک بستگی داشته بلکه در ارتباط با خصوصیات و منشأ ماده آلی خاک نیز است. علاوه بر این ممکن است خصوصیات فاز معدنی و شرایط محلول در زمان جذب در آن مؤثر باشد (۲۲).

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 مطابقت خوبی با نتایج جذبی سیمازین در خاک‌ها داشت به‌عنوان نمونه در خاک ۴ و در حضور ماده آلی محلول نشان داده شده است (شکل ۴). با توجه به شکل(۴) و در مقایسه با جذب سیمازین در شرایط عدم حضور ماده آلی محلول، جذب سیمازین در حضور ۱۰، ۲۰ و یا ۳۵ میلی‌گرم کربن آلی محلول در لیتر افزایش یافته، درحالی که در تیمار ۶۵ میلی‌گرم در لیتر ماده آلی محلول، جذب کاهش یافته است. لذا 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 شد و نمودار K_d^*/K_d به‌عنوان تابعی از غلظت‌های ماده آلی محلول در شکل (۵) نشان داده شده است. برای هر یک از خاک‌های مورد مطالعه، در ابتدا نسبت K_d^*/K_d از مقدار یک تا مقادیر بیشتر از



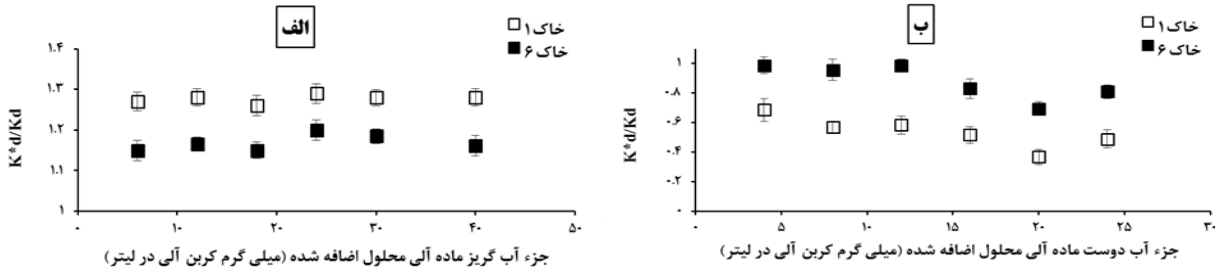
شکل ۵. نسبت K_d^*/K_d سیمازین به‌عنوان تابعی از غلظت ماده آلی محلول در شش خاک مورد مطالعه

جدول ۳. حداکثر K_d^*/K_d (K_{max}) و DOM_{np} در شش خاک مورد مطالعه

شماره خاک	۱	۲	۳	۴	۵	۶
حداکثر K_d^*/K_d (K_{max})	۱/۴۲	۱/۲۵	۱/۲۹	۱/۳۰	۱/۳۴	۱/۳۶
غلظت بحرانی ماده آلی محلول (DOM_{np}) (میلی‌گرم کربن آلی در لیتر)	۴۶/۹۷	۴۶/۸۱	۴۷/۴۹	۵۵/۶۵	۵۱/۱۲	۵۵/۰۵

یک افزایش 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 سه‌فازی مورد مطالعه وجود داشت. در غلظت بحرانی ماده آلی محلول مقدار K_d^* با K_d برابر می‌شود. درصورتی‌که غلظت ماده آلی محلول بیش از غلظت بحرانی ماده آلی محلول شود، 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 به‌طور قابل ملاحظه‌ای جذب سیمازین در خاک‌ها را افزایش می‌دهد. مقادیر غلظت ماده آلی محلول و حداکثر میزان K_d^*/K_d (K_{max}) در جدول (۳) ارائه شده است. معمولاً خاک با حداکثر جذب (X_{max}) بیشتر دارای K_{max} بیشتر بوده که نشان‌دهنده این است که جذب سیمازین توسط ماده آلی محلول در خاک‌هایی با جذب بیشتر ماده آلی محلول، به‌طور معنی‌داری بیشتر است. همچنین نتایج نشان داد که غلظت بحرانی ماده آلی محلول با مقدار ماده آلی خاک همبستگی منفی دارد.

سلیس و همکاران (۸) اظهار داشتند که جذب آترازین و سیمازین روی هر کدام از اجزای خاک به تنهایی (مونت‌مری‌لونیت، 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 کند. معمولاً نقاط جذبی در ماده آلی اضافه شده به خاک برای جذب مولکول‌های ماده مورد نظر در دسترس هستند (۳۰). دلیل منطقی و درست برای افزایش اولیه جذب سیمازین و به‌دنبال آن کاهش جذب با افزایش غلظت ماده آلی محلول در سیستم‌های آب- خاک



شکل ۶. نسبت K_d*/ K_d سیمازین در دو خاک ۱ و ۶ به‌عنوان تابعی از غلظت اجزای الف) آب‌گریز و ب) آب‌دوست ماده آلی محلول اضافه شده

می‌تواند شامل: الف) مقدار معینی از ماده آلی محلول روی سطح ذرات معدنی، جذب شده و ذرات پوشیده شده با ماده آلی محلول می‌توانند به‌عنوان سطوح جذبی مؤثر برای جذب بیشتر سیمازین در مقادیر کم ماده آلی محلول ایفای نقش کنند. ب) در مقادیر بالای ماده آلی محلول که سطوح جذبی ذرات معدنی با پوشش ماده آلی محلول کاملاً اشباع شده، مقادیر زیاد ماده آلی محلول جذب نشده موجود در آب، انحلال سیمازین را افزایش می‌دهد.

اثرات اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول بر جذب سیمازین در خاک‌ها

ترکیبات با ساختارهای شیمیایی مختلف در محیط خاک و ماده آلی محلول، فرایند جذب سیمازین در خاک‌ها را پیچیده کرده است. ماده آلی محلول مورد استفاده در مطالعه حاوی ۵۹ درصد جزء آب‌گریز و ۴۱ درصد جزء آب‌دوست بود. اثرات مربوط به اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول بر جذب سیمازین برای ارزیابی نقش اجزای ماده آلی محلول در فرایند جذب ترکیبات آلی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج ارائه شده، خاک ۱ و خاک ۶ به‌ترتیب دارای بالاترین و کمترین مقدار ماده آلی بود و ماده آلی محلول اثرات کاملاً متفاوتی در این دو خاک نشان داد. بنابراین برای مطالعه اثرات اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول انتخاب شدند.

در حضور اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول، جذب سیمازین در خاک‌ها با هم‌دمای خطی مطابقت داشت. مقادیر K_d*/ K_d به‌عنوان تابعی از غلظت‌های اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور جزء آب‌گریز ماده آلی محلول، به‌طور قابل ملاحظه‌ای جذب سیمازین در خاک‌ها را افزایش داد در حالی‌که حضور جزء آب‌دوست ماده آلی محلول جذب سیمازین را کاهش داد. غلظت‌های جزء آب‌گریز ماده آلی محلول تأثیر ناچیزی بر افزایش دامنه مقدار K_d* داشته است. در دامنه غلظتی جزء آب‌گریز ماده آلی محلول، مقادیر K_d* به‌طور متوسط حدود ۱/۱۹ و ۱/۳۱ برابر مقدار K_d به‌ترتیب در خاک ۶ و ۱ به‌دست آمدند. هر چند که در حضور جزء آب‌دوست ماده آلی محلول، مقادیر K_d* همیشه کمتر از K_d هستند و با افزایش غلظت‌های اجزای آب‌دوست ماده محلول اضافه شده، مقدار آن نیز کمتر می‌شود. در حضور این دو جزء از ماده آلی محلول، جذب سیمازین برآیند این دو اثر متضاد بود که متفاوت از اثر ماده آلی محلول کل هستند. افزایش جزء آب‌گریز ماده آلی محلول جذب سیمازین در خاک‌ها را افزایش داد و این افزایش در خاک با ماده آلی بیشتر مشهودتر است. جزء آب‌گریز ماده آلی محلول نسبت به جزء آب‌دوست آن حاوی مقدار بیشتری اسیدهای فولویک با وزن مولکولی بالا است، بنابراین تمایل بیشتری برای جذب روی سطح جامد خاک دارد. افزایش نواحی آب‌گریز بر سطح خاک ناشی از پیوند این جزء از ماده آلی محلول با کانی‌های خاک سبب ایجاد سطح با خاصیت آب‌گریزی بیشتری می‌شود که نتیجه آن جذب ترجیحی بیشتر سیمازین و اثر مثبت آن بر جذب این علف‌کش در حضور ماده آلی محلول است. جزء آب‌دوست ماده آلی محلول جذب سیمازین را کاهش داده و با افزایش غلظت این جزء از ماده آلی محلول، جذب سیمازین کمتر

می‌شود. کاهش جذب سیمازین در اثر افزایش جزء آب‌دوست ماده آلی محلول در ارتباط با: الف) پیوند اجزای آب‌دوست ماده آلی محلول با خاک، سطح کانی‌ها دارای خاصیت آب‌دوستی بیشتر شده که این منجر به جذب ترجیحی مولکوهای آب به جای ترکیبات آلی آب‌گریز می‌شود (۳). ب) جذب رقابتی بین ماده آلی محلول و سیمازین روی سطح خاک ج) رها شدن اجزای آب‌گریز از ماده آلی خاک سبب افزایش نواحی آب‌گریز در فاز محلول شده (۱۸) و این باعث افزایش حلالیت سیمازین می‌شود. در خاک‌هایی با درصد ماده آلی بالا، رهاسازی ماده آلی محلول بیشتر بوده، بازدارندگی اجزای آب‌دوست ماده آلی محلول بر جذب سیمازین مشهودتر می‌شود.

اثرات کل ماده آلی محلول بر جذب سیمازین بر اساس نتایج مشاهده شده از این دو جزء ماده آلی محلول پیشنهاد شد و مقدار K_d / K_d* به‌دست آمده برای ماده آلی محلول کل، نتیجه مجموع مقدار این نسبت در دو حالت اجزای آب‌دوست و آب‌گریز ماده آلی محلول است (شکل ۶). ماده آلی محلول کل به‌طور متوسط حاوی ۵۹ درصد جزء آب‌گریز و ۴۱ درصد جزء آب‌دوست است. نتایج این بررسی نشان داد که جزء جزء کردن ماده آلی محلول برای تعیین خصوصیات ساختار شیمیایی آن در تحقیقات رفتار محیطی ماده آلی محلول مورد نیاز است.

نتیجه‌گیری

جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها با مدل لانگ‌مویر مطابقت داشت. همبستگی منفی بین X_{max} و ماده آلی خاک نشان داد که جذب ماده آلی محلول روی جزء معدنی خاک به‌علت ایجاد پوشش روی اجزای معدنی توسط ماده آلی خاک، جذب سیمازین نیز محدود می‌شود. جذب سیمازین در خاک‌ها در حضور ماده آلی محلول، بستگی به غلظت ماده آلی محلول و ماده آلی خاک دارد. به‌طورکلی جذب سیمازین در حضور ماده آلی محلول با غلظت‌های کم، افزایش یافته است و برعکس در غلظت‌های بالای ماده آلی محلول جذب کاهش می‌یابد. مقدار K_d* سیمازین در خاک‌ها در ابتدا افزایش یافته و در ادامه با افزایش غلظت ماده آلی محلول، کاهش می‌یابد. غلظت‌های بحرانی ماده آلی محلول (DOM_{np}) برای جذب سیمازین در حضور ماده آلی محلول به‌دست آمد و در این شرایط مقادیر K_d* و K_d برابر هستند. همچنین حداکثر مقدار K_d*/ K_d یا K_{max} دارای همبستگی مثبت با X_{max} و غلظت بحرانی ماده آلی محلول دارای همبستگی منفی با مقدار ماده آلی خاک‌ها است. اثرات ماده آلی محلول بر جذب سیمازین را نمی‌توان با مقادیر ماده آلی جذب شده در خاک یا ماده آلی محلول موجود در فاز آبی تفسیر کرد. بررسی بیشتر نشان داد که حضور جزء آب‌گریز ماده آلی محلول سبب افزایش جذب سیمازین در خاک‌ها شده درحالی‌که وجود جزء آب‌دوست ماده آلی محلول جذب سیمازین را محدود کرد. برهمکنش‌های سطوح خاک با ماده آلی محلول و اجزای آن فرایند اصلی در تعیین جذب سیمازین در خاک‌ها است. نتایج به‌دست آمده در این پژوهش می‌تواند در درک بهتر اثرات ماده آلی محلول در توزیع آلاینده در سیستم آب- خاک کمک کند. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش ماده آلی محلول در غلظت‌های کم برای پایداری آفت‌کش‌های غیریونی در فاز جامد مناسب بود و نتیجه آن افزایش جذب این ترکیبات است. درحالی‌که در غلظت‌های نسبتاً 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

1. Aiken, G. R. and J. A. Leenheer. 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Journal of Chemical Ecology* 8: 135-151.
2. Barriuso, E. and R. Calvet. 1992. Soil type and herbicides adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 46: 117–128.
3. Barriuso, E., U. Baer and R. Caiver. 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron,

atrazine and carbetamide by soils. *Journal of Environmental Quality* 21: 359-367.
4. Barriuso, E. R. Calvet and S. Houot. 1985. Field study of the effect of sewage sludge application on atrazine behavior in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59: 107-121.
5. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. *Agronomy Journal* 54: 464-465.
6. Celis, R., E. Barriuso and S. Houot. 1998. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amend soil: Dissolved organic matter effects. *Journal of Environmental Quality* 27: 1348–1356.
7. Celis, R., E. Barriuso and S. Houot. 1998. Effect of liquid sewage addition on atrazine sorption and desorption by soil. *Chemosphere* 37(6): 1091-1107.
8. Celis, R., M. C. Hermosin and L. Cox. 1999. Sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacelic acid by model soil particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environmental Science & Technology* 33: 1200-1206.
9. Chen G., C. Lin, L. Chen and H. Yang. 2011. Effect of polar-dissolved organic matter fractions on the mobility of prometryne in soil. *Journal of Soils and Sediments* 11: 395–405
10. Chiou, C. T., P. E. Porter and D. W. Schmedding. 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science & Technology* 17: 227-231.
11. Cox, L., R. Celis and M. C. Hermosin. 2000. Effect of organic amendments on Herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 34: 4600- 4605.
12. Cremlyn, R. J. 1990. Agrochemicals; Preparation and mode of action. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK.
13. Gao, Y. Z. and L. Z. Zhu. 2003. Phytoremediation and its models for organic contaminated soils. *Journal of Environmental Sciences* 15: 302-310.
14. Garcia-Valcarcel, A. I., T. Matienzo, J. Sanchez-Brunete and J. L. Cand-Tadeo. 1998. Adsorption of triazines in soils with low organic matter content. *Fresenius Environmental Bulletin* 7: 649–656.
15. Herry, V. M. 2002. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of K_{doc} values. *Advances in Environmental Research* 6: 577-593.
16. Hutson, D. H. and T. R. Roberts. 1990. Environmental Fate of Pesticides. John Wiley and Sons Ltd., Chi Chester.
17. Kaiser, K. and G. Guggenberger. 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry* 31: 711-725.
18. Kaiser, K. and W. Zech. 1998. Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coating and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America Journal* 62: 129-136.
19. Kogel-Knabner, I., K. U. Totsche and B. Raber. 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.
20. Kretzschmar, R., D. Hesterberg and H. Sticher. 1997. Effect of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Science Society of America Journal* 61: 101-108.
21. Mathava, K. and P. Ligy. 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere* 62: 1064–1077.
22. Murphy, M. E., J. M. Zachara and S. C. Smith. 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environmental Science & Technology* 28: 1291-1299.
23. Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 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.
24. Rigi, M. R., M. Farahbakhsh and K. Rezaei. 2015. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology* 3(17): 777-787.
25. Seol, Y. and L. S. Lee. 2000. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Soil Science Society of America Journal* 64: 1976–1983.
26. Shen, Y. H. 1999. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere* 38(7): 1505-1515.
27. Spark, K. M. and R. S. Swift. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of the Total Environment* 298: 147-151.
28. Totsche, K. U., J. Danzer and I. Kogel-Knabner. 1997. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. *Journal of Environmental Quality* 26: 1090-1100.
29. Vencill, W. K. 2002. Herbicide Handbook, 8th ed. Weed Science Society of America, Lawrence, KS.
30. Xing, B., J. J. Pignatello and B. Gigliotti. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science & Technology* 30(8): 2432-2440.

Journal of Water and Soil Science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources)
Vol. 22, No. 4, Winter 2019, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

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

M. R. Rigi[1*]

(Received: January 2-2017 ; Accepted: January 27-2018)

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 with different organic carbon contents were investigated in this study. 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 were initially increased and then decreased with raising DOM concentrations of 0-65 mg DOC·L in the soil-solution system form. Critical concentrations of DOM (DOM_{np}) were obtained, and the value of K_d* was equal to K_d. The presence of DOM with concentrations lower than DOM_{np} promoted simazine sorption on the soils (K_d* > K_d), whereas the presence of DOM with concentrations higher than DOM_{np} tended to inhibit the simazine sorption (K_d* < K_d). Interestingly, DOM_{np} for the tested soils was negatively correlated to the soil organic carbon content, and the maximum of K_d*/K_d (K_{max}) was correlated positively with the maximum of DOM sorption on the soil (X_{max}). Further investigations also showed that the presence of the hydrophobic fraction of DOM evidently promoted the simazine sorption on soils, whereas the presence of hydrophilic DOM fraction obviously tended to inhibit the simazine sorption.

Keywords: Pesticide, Simazine, Dissolved Organic Matter, Sorption, Soil

1. Department of Plant Productions, Faculty of Agriculture, Higher Educational Complex of Saravan, Sravan, Iran.
*: Corresponding Author, Email: rezarigi@gmail.com