تأثیر کاربرد مواد آلی و نیتروژن معدنی بر تجزیه شیمیایی و زیستی علف‌کش آترازین در خاک

احسان رنجبر، غلامحسین حق نیا، امیر لکزیان* و امیر فتوت[۱]

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۶/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۳/۱۰)

چکیده

در این پژوهش تأثیر کاربرد مواد آلی گوناگون با نسبت‌های C/N و ساختار شیمیایی متفاوت بر تجزیه شیمیایی و زیستی آترازین در خاک سترون و ناسترون مطالعه شد. این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل ۲×۶×۲ دو خاک (سترون و ناسترون)، شش نوع ماده آلی (ورمی‌کمپوست، کود گاوی، گلوکز، نشاسته و خاک اره و بدون ماده آلی) و دو سطح نیتروژن (صفر و ۲۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) با سه تکرار انجام شد. غلظت اولیه آترازین در خاک لوم سیلتی $mg.kg^{-1}$ ۱۰۰ بود و بر روی آن مواد آلی به مقدار ۵ درصد وزنی و ۲۵۰ میلی‌گرم نیتروژن به بعضی از تیمارها به شکل NH_4NO_3 افزوده شد. برای حذف ریزجانداران خاک در تیمارهای خاک سترون از کلرید جیوه استفاده گردید. باقیمانده آترازین در خاک پس از گذشت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ روز از آغاز خوابانیدن تیمارها به وسیله دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که به جز کود گاوی، سایر مواد آلی موجب کاهش تجزیه زیستی آترازین در خاک ناسترون شدند و افزودن نیتروژن معدنی نیز کاهش تجزیه آترازین را در پی داشت. نتایج نشان داد که نمی‌توان تجزیه زیستی آترازین را با توجه به نسبت C/N مواد آلی و شدت فعالیت ریزجانداران خاک پیش‌بینی کرد. تجزیه شیمیایی آترازین در خاک سترون در ۶۰ روزه آزمایش زیر تأثیر مواد آلی و نیتروژن معدنی قرار نگرفت.

واژه‌های کلیدی: علف کش، آترازین، تجزیه زیستی

مقدمه

آترازین علف‌کشی است از خانواده تریازین‌های متقارن و برای کنترل علف‌های هرز کشتزارهای ذرت و سویا در سطحی بسیار گسترده در جهان به کار می‌رود. آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله این علف‌کش و آگاهی از سرطانزایی و خطرناک بودن آن برای سلامت انسان و دیگر جانداران خاستگاه نگرانی‌های زیادی شده است، به ویژه این علف‌کش با آهنگی کند در خاک تجزیه می‌گردد و به آهستگی با جریان‌های سطحی و زیرزمینی از خاک شسته می‌شود و به منابع آب آشامیدنی و دیگر بخش‌های زیست بوم رخنه می‌کند (۱۷، ۲۵ و ۲۸). فرایندهای زیستی و شیمیایی مسیرهای اصلی تجزیه آترازین در خاک هستند که از این میان فرایندهای زیستی نقشی کلیدی در دگرگونی آن در خاک دارند (۱۴، ۱۵ و ۱۷). در متابولیسم میکروبی آفت‌کش‌ها، این مواد به عنوان منبع انرژی برای سایر فرایندهای متابولیکی استفاده می‌شوند. از آنجا که بیشتر آفت‌کش‌ها برای ریز جانداران خاک موادی

۱. به ترتیب کارشناس ارشد، استاد، دانشیار و استادیار علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: alakzian@yahoo.com

Archive of SID

www.SID.ir

جدید و بیگانه هستند، این مسئله باعث فقدان سازگاری در میکروب‌های خاک در رویارویی با آفت‌کش‌ها و در نتیجه عدم توانایی تجزیه زیستی آنها می‌شود (۵ و ۱۱). سازگاری زیستی معمولاً به کندی و با گذشت زمان در خاک ایجاد می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد اگر سازگاری در ریز جانداران برای تجزیه مولکول‌ها و ترکیب‌های جدیدی مانند آفت‌کش‌ها با سرعت بیشتری ایجاد گردد، می‌توان راهی برای پالایش خاک‌های آلوده به آفت‌کش‌ها یافت (۵). تاکنون تلاش‌های بسیاری برای یافتن راه‌هایی کم هزینه و کارا برای پالایش خاک‌های آلوده به این مواد انجام شده است. بر پایه این پژوهش‌ها با تقویت جمعیت میکروبی خاک از راه فراهم کردن مواد غذایی و آماده کردن بستر مناسب رشد و نمو برای آنها، برای مثال با افزودن مواد آلی به خاک، می‌توان موجب تقویت رشد زیست توده میکروبی و افزایش سرعت تجزیه زیستی آفت‌کش‌ها در خاک شد که این روش‌های پالایشی به طور کلی زیست پالایی نامیده می‌شوند (۲، ۳ و ۵).

شدت تجزیه زیستی آترازین و مقدار تجزیه آن به نوع محیط کشت خالص باکتریایی، وجود منابع بیرونی کربن و نیتروژن و غلظت‌های آنها، نسبت C/N، pH و رطوبت خاک وابسته است (۱۵). تأثیر عوامل فوق بر شدت و درجه تجزیه زیستی آترازین ضد و نقیض است (۲ و ۳). فرایندهای شیمیایی از دیگر عواملی هستند که بر سرنوشت آترازین تأثیر می‌گذارند. این فرایندها در نبود ریزجانداران سبب دگرگونی ساختار مولکولی آفت‌کش در خاک می‌شوند. فرایندهای غیر زیستی تجزیه آفت‌کش‌ها در بر گیرنده تجزیه نوری(Photodegradation)، هیدرولیز(Hydrolysis) و اکسایش و کاهش است (۷، ۱۶، ۱۷ و ۲۲). شین و چنی (۲۳) بر این باورند که اگرچه تجزیه زیستی آترازین در خاک به روشنی شناخته شده است، ولی، تغییر شکل شیمیایی آن هنوز به روشنی درک و شناخته نشده و اغلب در فعالیت‌های پالایش از آن چشم پوشی می‌شود.

هدف از انجام این آزمایش بررسی تأثیر انواع مختلف مواد آلی و هم‌چنین نیتروژن معدنی بر تجزیه زیستی و شیمیایی آترازین در خاک می‌باشد تا از این راه بتوان به روشی برای افزایش سرعت تجزیه آترازین دست یافت.

مواد و روش‌ها

نمونه خاک با بافت لوم سیلتی از مزرعه‌ای در مرکز تحقیقات خاک و آب مشهد از عمق صفر تا ۲۵ سانتی‌متری سطح زمین جمع‌آوری شد. معیارهای در نظر گرفته شده برای انتخاب این خاک عبارت بودند از، بافت نسبتاً متوسط، pH حدود خنثی و عدم سابقه کاربرد علف‌کش در خاک. نمونه خاک پس از انتقال به آزمایشگاه و هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد. مواد آلی مورد استفاده در برگیرنده ورمی‌کمپوست، کود گاوی، گلوکز، نشاسته و خاک اره بودند. دلیل انتخاب این منابع یافتن موادی آلی بود که از لحاظ پیچیدگی ساختار شیمیایی و نسبت C/N با یکدیگر متفاوت باشند تا از این راه بتوان تأثیر این فاکتورها را بر مقدار تجزیه آترازین برآورد نمود. همه مواد آلی یاد شده پیش از کاربرد، از الک ۱ میلی‌متری عبور داده شدند.

برای کاربرد هر یک از تیمارهای آزمایشی، ابتدا ۱۰۰ گرم از خاک، روی صفحه پلاستیکی تمیز ریخته شد و به دو قسمت تقریباً مساوی تقسیم گردید. برای تهیه نمونه‌های تیمار شده با مواد آلی ۹۵ گرم خاک خشک، وزن شد تا با افزودن مواد آلی به میزان ۵ گرم، وزن نهایی نمونه‌ها برابر با ۱۰۰ گرم شود. بر روی یکی از دو بخش جدا شده، تیمارهای ماده آلی به کار رفت، یعنی مقادیر صفر در تیمار فاقد ماده آلی به عنوان شاهد و ۵ گرم ماده آلی در دیگر تیمارها، روی این بخش ریخته شد. سپس ۲۵۰ میلی‌گرم نیتروژن به صورت NH_4NO_3 به هر کیلو گرم خاک افزوده شد. بخش دیگر خاک برای اعمال تیمار علف‌کش آترازین با نام علمی 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropyl amino-1,3,5-triazine استفاده شد. برای این کار، ۵ میلی لیتر محلول آترازین با غلظت ۲۰۰۰ میلی‌گرم آترازین در ۱ لیترمتانول، اضافه گردید تا غلظت نهایی ۱۰۰ میلی‌گرم

www.SID.ir

آترازین در ۱ کیلوگرم خاک به دست آید. پس از تبخیر کامل متانول از سطح خاک در دمای آزمایشگاه، دو بخش خاک کاملاً آمیخته شدند تا آترازین، ماده آلی و نیتروژن افزوده شده، به طور یک‌نواخت در نمونه ۱۰۰ گرمی خاک مخلوط و پخش شود.

تیمارها، درون ظروف یک‌بار مصرف پلاستیکی جای داده شدند و رطوبت خاک به وسیله آب مقطر خالص به رطوبت معادل ظرفیت مزرعه رسانده شد. برای تهیه تیمارهای خاک سترون نیز مراحل بالا به همین گونه تکرار گردید با این تفاوت که پس از قرار دادن تیمارها در ظروف یک بار مصرف پلاستیکی، رطوبت خاک به جای استفاده از آب مقطر خالص، به وسیله محلول کلرید جیوه($HgCl_2$) با غلظت ۱۴/۵ گرم در ۱ لیتر آب مقطر (برابر با ۲۵۰۰ میلی‌گرم کلرید جیوه در ۱ کیلوگرم خاک خشک) به رطوبت معادل ظرفیت مزرعه (با روش وزنی) رسانده شد تا از این راه ریزجانداران موجود در تیمارهای خاک سترون نابود شوند. در میان روش‌های سترون کردن خاک، کلرید جیوه کمترین تغییرات را در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک سبب می‌گردد و هیچ‌گونه اثر معنی‌داری بر مواد غذایی و مواد آلی خاک ندارد (۲۷).

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل ۲×۶×۲ (دو خاک سترون و ناسترون، شش نوع ماده آلی شامل ورمی‌کمپوست، کود گاوی، گلوکز، نشاسته و خاک اره و بدون ماده آلی و دو سطح نیتروژن) با سه تکرار انجام پذیرفت. طول دوره خواباندن نمونه‌ها، ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ روز بود که در انتهای هر دوره زمانی علف‌کش باقی‌مانده از نمونه‌ها استخراج، جداسازی و اندازه‌گیری شد. برای استخراج آترازین باقیمانده از نمونه‌ها، ۱۰ گرم خاک خشک از ظروف محتوی تیمارها برداشته شد و در ارلن شیشه‌ای قرار گرفت. به ارلن‌های محتوی نمونه خاک، ۳۰ میلی‌لیتر متانول به‌عنوان عصاره‌گیر افزوده شد. سپس ظروف ارلن محتوی خاک و عصاره‌گیر به مدت ۲ ساعت در شیکر افقی در دمای اتاق، تکان داده شدند. سوسپانسیون حاصل با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید. عصاره صاف شده به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. قبل از تزریق عصاره‌ها به سیستم HPLC آنها را از فیلتر سرنگی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. سپس مستقیماً به وسیله سیستم HPLC عملیات جداسازی و اندازه گیری علف‌کش‌ها در عصاره انجام گردید. فاز متحرک متانول : آب (۵۲:۴۸، v/v) بود، که با شدت جریان ۱ mm/min فرایند اندازه‌گیری را انجام می‌داد. برای اندازه‌گیری و بررسی فعالیت کل میکروبی ظروف پلاستیکی حاوی نمونه‌های خاک نا سترون را درون ظرف‌های استوانه‌ای شیشه‌ای که در آنها ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۰/۰۵ نرمال ریخته شده بود، قرار داده و درب ظرف‌ها بسته شد. برای جلوگیری از احتمال خارج شدن CO_2 حاصل از تنفس ریزجانداران خاک طی فرایند تجزیه آترازین و مواد آلی خاک، روزنه‌های احتمالی اطراف درب ظروف شیشه‌ای با استفاده از پارا فیلم پوشانده شد. هر ۵ روز یک بار ۱۰ میلی‌لیتر کلرید باریم ۰/۵ مولار و چند قطره فنل فتالئین به سود افزوده شد و با اسید کلریدریک ۰/۰۵ نرمال تیترگردید. بدین طریق تنفس میکروبی که شاخصی از فعالیت میکروبی می‌باشد توسط روش تثبیت CO_2 در سود اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

سرنوشت آترازین در خاک سترون و ناسترون

جدول‌های ۱و۲ به ترتیب برخی از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده خاک و نسبت C/N تیمارهای آزمایش را پس از افزودن مواد آلی به خاک به میزان ۵ درصد وزنی نشان می‌دهد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که مقدار و سرعت تجزیه آترازین در خاک نا سترون بیش از خاک سترون است (شکل ۱) و این تفاوت را می‌توان مربوط به شرکت ریزجانداران خاک در فرایند تجزیه آترازین در خاک غیر سترون و عدم حضور آنها در خاک سترون دانست. در خاک سترون به دلیل از بین رفتن ریزجانداران، فرایندهای زیستی متوقف شدند و تنها فرایندهای شیمیایی امکان دخالت در تجزیه آترازین را داشته‌اند. حال آن‌که در خاک ناسترون و با بودن ریزجانداران، فرایندهای زیستی و

Archive of SID

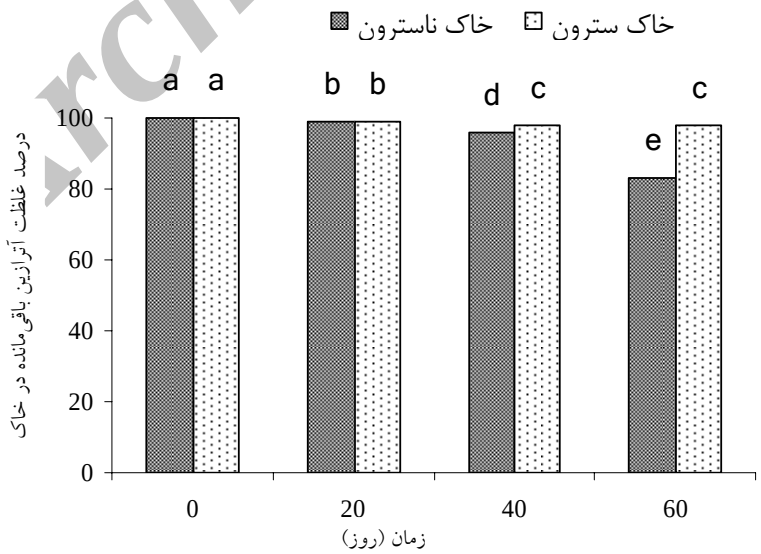
www.SID.ir

جدول ۱. خصوصیات اندازه‌گیری شده خاک

خصوصیات	مقدار
درصد شن	۲۳
درصد سیلت	۵۴
درصد رس	۲۳
pH گل اشباع	۷/۸
EC عصاره اشباع (dSm^{-1})	۰/۷۴
درصد کربن آلی	۰/۵
درصد نیتروژن کل	۰/۰۶
نسبت C/N	۸/۳
درصد اشباع (SP)	۳۴/۴۶
درصد رطوبت ظرفیت مزرعه (FC)	۱۷/۲۳

جدول ۲. C/N تیمارهای خاک پس از افزودن مواد آلی به میزان ۵ درصد وزنی

نوع تیمار	C/N
خاک بدون ماده آلی	۸/۳
خاک + ورمی کمپوست	۱۴/۱
خاک + کود گاوی	۲۱/۱
خاک + گلوکز	۴۳/۳
خاک + نشاسته	۴۸
خاک + خاک اره	۴۲



شکل ۱. پیامد سترون کردن بر غلظت آترازین باقی‌مانده در خاک (n=۳۶)

Archive of SID

www.SID.ir

شیمیایی به گونه‌ای هم‌زمان تعیین کننده مقدار تجزیه آترازین در خاک می‌باشند. بنابراین فرایندهای زیستی در مقایسه با فرایندهای شیمیایی سهم بیشتری در تجزیه و تغییر شکل آترازین در خاک دارند. با حذف ریزجانداران خاک نیمه‌عمر تجزیه آترازین شدیداً افزایش می‌یابد و برای مدت زمانی طولانی در خاک باقی می‌ماند. در فرایندهای زیستی تجزیه آترازین، ریزجانداران خاک آترازین را به عنوان منبع کربن و نیتروژن مصرف می‌کنند و در فرایندهای شیمیایی این علف‌کش به وسیله هیدرولیز شیمیایی در خاک تغییر شکل می‌یابد (۲۱).

تأثیر نوع ماده آلی بر تجزیه زیستی آترازین در خاک فعال

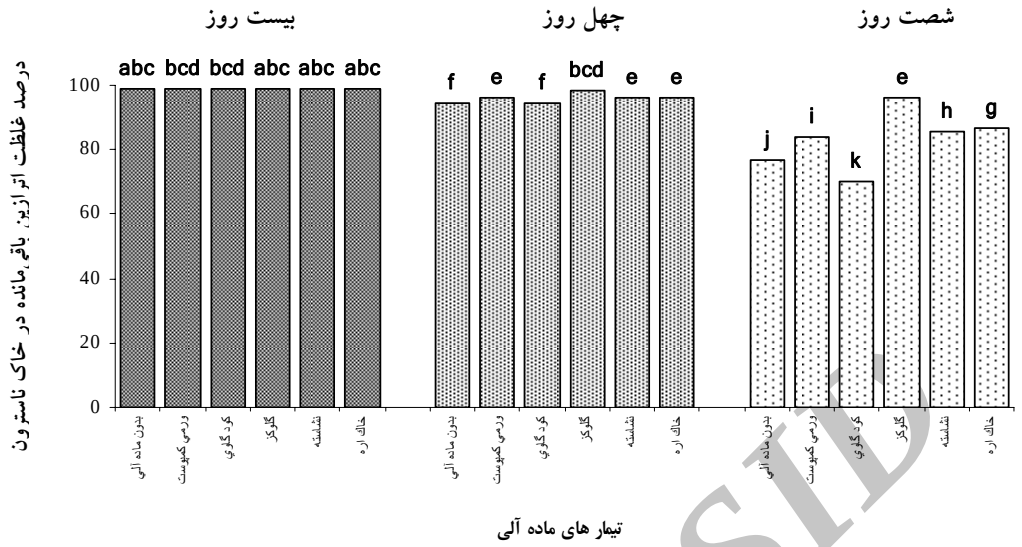
نتایج این پژوهش نشان داد که مواد آلی افزوده‌شده به خاک ناسترون در مقایسه با تیمار شاهد (خاک بدون ماده آلی) عموماً موجب کاهش تجزیه زیستی آترازین و در نتیجه افزایش غلظت آترازین باقی‌مانده در خاک می‌شوند. تنها تیماری که باعث افزایش تجزیه آترازین در خاک ناسترون شد، تیمار کود گاوی بود (شکل ۲). تفاوت در مقدار آترازین تجزیه شده بین خاک‌های تیمار شده با مواد آلی مختلف را می‌توان به چگونگی تأثیر آنها بر شدت فعالیت، اندازه جمعیت و نحوه توزیع جمعیت ریزجانداران خاک دانست. با اندازه‌گیری مقدار CO_2 آزاد شده از خاک که بازتابی از شدت و مقدار فعالیت ریزجانداران کل خاک است (۱۶)، ساده می‌توان به بحث درباره این موضوع پرداخت (شکل ۳). نتایج نشان می‌دهند که افزودن مواد آلی به خاک در مقایسه با تیمار بدون ماده آلی موجب افزایش تنفس و فعالیت ریزجانداران خاک می‌شود. تیمار گلوکز بیشترین تأثیر را بر شدت فعالیت ریزجانداران خاک داشته است و کمترین مقدار CO_2 آزاد شده از خاک ناسترون مربوط به تیمار خاک بدون افزایش ماده آلی بود. در میان تیمارهای دارای ماده آلی، تیمار کود گاوی کمترین تأثیر را بر فعالیت ریزجانداران برجا گذاشته است. هم‌چنین تیمارهای ورمی‌کمپوست و خاکاره در سطح ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نداشتند. مطالعات دیگر نیز نشان داده‌اند که افزودن ماده آلی به خاک سبب افزایش جمعیت و فعالیت ریزجانداران کل خاک می‌شود (۱، ۷، ۱۷، ۲۰ و ۲۵).

افزودن مواد آلی احتمالاً موجب افزایش کربن فراهم(Labile) در خاک می‌گردد که به سادگی به وسیله ریزجانداران خاک مصرف می‌گردد و افزایش فعالیت کل ریزجانداران خاک را در پی دارد. تفاوت در تأثیرگذاری مواد آلی گوناگون بر میزان فعالیت ریزجانداران کل خاک احتمالاً به پیچیدگی ساختار شیمیایی و توانایی آنها در تأمین کربن و دیگر مواد غذایی مورد نیاز ریزجانداران خاک مربوط می‌شود و نباید انتظار داشت که مواد آلی گوناگون به یک اندازه و به طور مشابه جمعیت‌های باکتریایی و قارچی خاک را تحریک نمایند. به عنوان نمونه گلوکز و نشاسته به دلیل برخورداری از ساختار شیمیایی ساده‌تر به آسانی تجزیه می‌شوند و از این رو توانایی زیادی در تأمین کربن فراهم و مورد نیاز ریزجانداران دارند. به همین دلیل به مجرد آن‌که وارد زیست‌بوم خاک می‌شوند جمعیت و فعالیت ریزجانداران خاک را شدیدا افزایش می‌دهند. هرچند اعتباری بر این دسته از مواد آلی برای تأمین مواد غذایی در دوره‌های زمانی طولانی مدت نیست. در مقابل، کود گاوی و ورمی کمپوست دارای ساختار شیمیایی پیچیده‌تری هستند و برای تجزیه آنها به فرایندهای شیمیایی و زیستی پیچیده تری نیاز است و تأثیر خود را بر جمعیت و فعالیت ریزجانداران خاک نه به طور ناگهانی، بلکه به مرور و پس از گذشت دوره‌های زمانی نسبتاً طولانی بر جای می‌نهند.

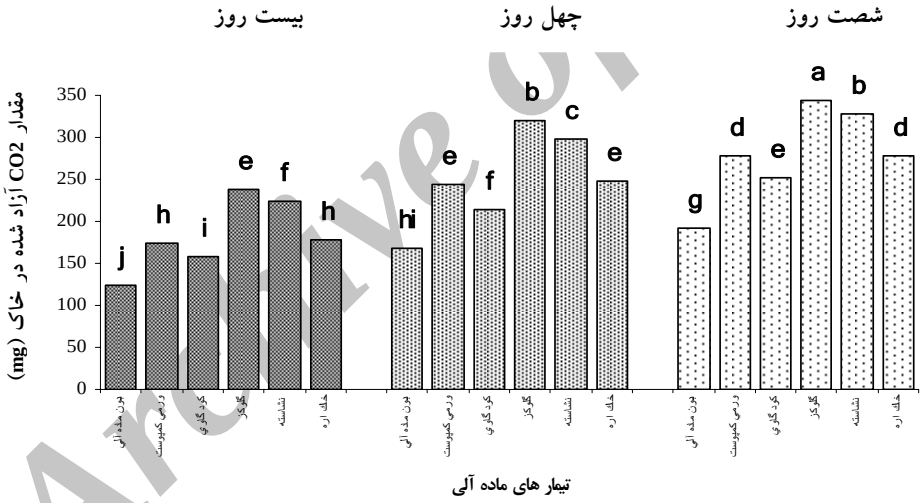
مقایسه روند تجزیه زیستی آترازین در خاک نا سترون (شکل ۲) و روند فعالیت ریزجانداران کل خاک (شکل ۳) نشان می‌دهد که فعالیت ریزجانداران کل خاک نمی‌تواند بیانگر مقدار تجزیه آترازین در خاک باشد و شاخص مناسبی برای پیش‌بینی روند آن نیست. برای نمونه اگرچه تیمار گلوکز باعث افزایش چشمگیر فعالیت ریزجانداران کل خاک شد ولی مقدار تجزیه زیستی آترازین در این تیمار از همه تیمارهای دیگر کمتر بود. در مقابل تیمار کود گاوی کمتر از دیگر مواد آلی ریزجانداران

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۲. پیامد کاربرد مواد آلی بر غلظت آترازین باقی‌مانده در خاک ناسترون



شکل ۳. مقدار CO_2 آزاد شده از ۱۰۰ گرم خاک ناسترون در تیمارهای مواد آلی

کل خاک را زیر تأثیر قرار داد. با این حال موجب افزایش تجزیه زیستی آترازین گردید. در پژوهش‌های بسیاری عدم هم‌بستگی بین فعالیت ریزجانداران کل خاک و شدت تجزیه آترازین گزارش شده است. هانس (۱۶) بیان می‌دارد که افزودن لجن فاضلاب باعث توقف تجزیه آترازین، دیورون(Diuron) و لینورون(Linoron) در خاک می‌شود، ولی کود گاوی تجزیه آنها را در خاک افزایش می‌دهد، درصورتی که هر دو تیمار باعث افزایش فعالیت ریزجانداران خاک شده‌اند. شاید این امر را این‌گونه بتوان توجیه نمود که افزودن مواد آلی اگرچه فعالیت ریزجانداران کل خاک را افزایش می‌دهد اما نمی‌تواند این گونه جمعیت و فعالیت ریزجانداران مسئول تجزیه آترازین را نیز به همان اندازه زیر تحت تأثیر قرار دهد.

نتایج هم‌چنین نشان می‌دهند که مواد آلی گوناگون تأثیرات ناهمسان و متفاوتی بر فعالیت ریزجانداران خاک از خود برجای

www.SID.ir

می‌نهند. دلیل این تفاوت در تأثیرگذاری بر فعالیت ریزجانداران تجزیه‌کننده آترازین را به احتمال این گونه می‌توان شرح داد که، موادی مانند گلوکز، نشاسته، ورمی‌کمپوست و خاک‌اره با تأمین مواد غذایی که به راحتی در دسترس قرار می‌گیرند، شرایط را برای رشد و فعالیت ریزجانداران فرصت طلب آماده می‌کنند و باعث می‌شوند که این گروه از جانداران خاکزی به رقابت با ریزجاندارانی بپردازند که مانند باکتری‌های تجزیه‌کننده آترازین تنها به دنبال منابع خاص غذایی می‌روند و به سازگاری با شرایط محیطی جدید نیاز دارند. درنتیجه ریزجانداران تجزیه‌کننده آترازین از لحاظ فضا و مواد غذایی در تنگنا قرار می‌گیرند و امکان رشد و فعالیت را از دست می‌دهند. پژوهشگران دیگر نیز این موضوع را تأیید نموده‌اند. در آزمایشی که به وسیله فروزان گهر و همکاران (۱۴) انجام پذیرفت مشخص گردید که افزایش مقدار ماده‌آلی خاک از ۰/۵ درصد به ۲ درصد وزنی خاک، تأثیری بر شدت تجزیه زیستی دو علف‌کش آترازین و متامیترون نداشته است. ایشان دلیل چنین رخدادی را ایجاد محدودیت‌های زیستی در سامانه خاک بر اثر افزایش رشد و فعالیت ریزجانداران کل خاک پس از افزودن مواد آلی دانستند. ریزجانداران خاک هنگام رشد و فعالیت، متابولیت‌هایی می‌سازند که تأثیری منفی بر رشد و فعالیت ریزجانداران کل خاک دارد. هم‌چنین، کمبود عناصر غذایی به جز کربن و نیتروژن براثر فعالیت شدید ریزجانداران کل خاک دلیل عدم افزایش تجزیه زیستی آترازین و دیگر علف‌کش‌ها به وسیله ریزجانداران مسئول تجزیه آنها می‌باشد.

همان‌گونه که در نتایج اشاره شد، اگرچه تأثیر تیمار کود گاوی در افزایش فعالیت ریزجانداران خاک کمتر از سایر تیمارهای دارای ماده آلی می‌باشد (شکل ۳)، لیکن با این حال موجب افزایش معنی‌دار تجزیه آترازین در خاک ناسترون در مقایسه با تیمار خاک بدون ماده آلی شده‌است (شکل ۲). پژوهشگران دیگر نیز در آزمایش‌های خود به تأثیر کود گاوی در افزایش تجزیه آترازین و دیگر علف‌کش‌ها اشاره کرده‌اند (۳، ۱۰، ۱۳، ۱۹ و ۲۶). تفاوت تیمار کود گاوی با دیگر تیمارهای دارای مواد آلی احتمالاً به تفاوت در نحوه تأثیرگذاری کود گاوی بر کیفیت مواد غذایی افزوده‌شده به خاک، اندازه جمعیت و چگونگی توزیع جمعیتی ریزجانداران خاک در مقایسه با دیگر مواد آلی مربوط می‌شود. کود گاوی در مقایسه با دیگر تیمارهای به کار رفته در این آزمایش، به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده‌ای که دارد به راحتی به وسیله ریزجانداران فرصت‌طلب تجزیه نمی‌گردد و در مقایسه با دیگر مواد آلی، پس از افزوده شدن به خاک سهم بیشتری از کربن و مواد غذایی آن به مصرف رشد و فعالیت ریزجاندارن مسئول تجزیه آترازین می‌رسد. از سوی دیگر عدم رشد و فعالیت زیاد ریزجانداران فرصت طلب در این تیمار، فضای رقابتی شدیدی که در تیمارهای دیگر مانند گلوکز و نشاسته مشاهده شد ایجاد نمی‌گردد. این امر احتمالاً باعث می‌شود که چگونگی توزیع مواد غذایی بین ریزجانداران کل خاک به سود ریزجاندارن مسئول تجزیه آترازین تغییر کند و این ریزجانداران فرصت بیشتری برای رشد و فعالیت بیابند.

با تکیه بر گزارش‌های برخی پژوهشگران (۲۶)، دلیل احتمالی دیگر برای افزایش تجزیه زیستی آترازین در تیمار کود گاوی این است که ترکیب شیمیایی کود گاوی به گونه‌ای است که افزون بر کربن و نیتروژن آلی، می‌تواند گستره وسیعی از مواد شیمیایی مورد نیاز ریزجانداران تجزیه‌کننده آترازین را فراهم سازد. البته برای رسیدن به نتایج دقیق‌تر باید مطالعات بیشتری درباره تأثیر کودگاوی بر مسیر تجزیه آترازین و رابطه آن با رفتار و نیازهای غذایی ریزجانداران تجزیه‌کننده آترازین انجام پذیرد.

تأثیر نیترون معدنی بر تجزیه زیستی آترازین در خاک فعال

افزودن نیتروژن معدنی به خاک فعال، موجب کاهش معنی‌دار تجزیه آترازین در خاک شد (شکل ۴). دیگر پژوهش‌های انجام شده نیز نشان داده‌اند که افزودن نیتروژن معدنی به خاک باعث کاهش تجزیه زیستی آترازین می‌شود. گزارش شده‌است که وجود نیتروژن با غلظت زیاد در خاک باعث توقف تجزیه

Archive of SID

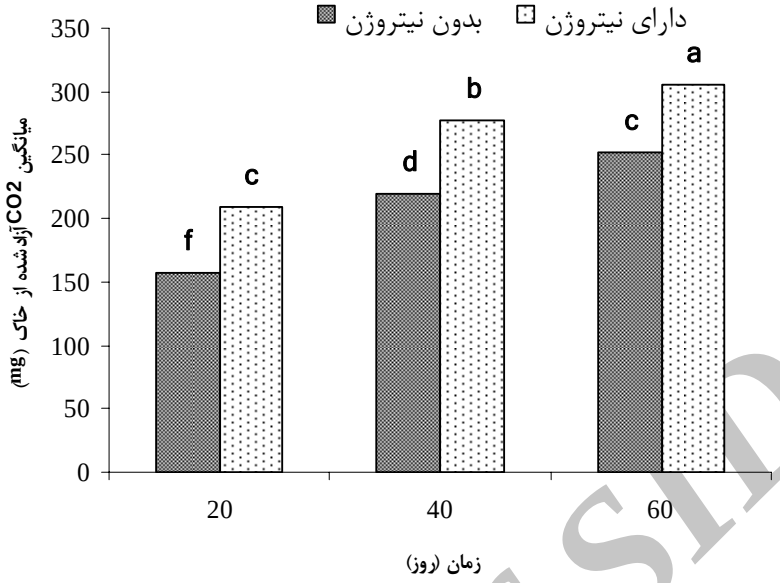
www.SID.ir

شکل ۴. پیامد نیتروژن معدنی بر غلظت آترازین باقی‌مانده در خاک سترون

زیستی آترازین و دی کلرو فنوکسی استیک اسید (2,4-D) در خاک می‌شود (۵، ۹، ۱۱ و ۱۲). آلوی و همکاران(۳) دریافتند که معدنی‌شدن آترازین در خاک‌های کشاورزی تیمار شده با کمپوست زمانی که ۵۰۰ کیلوگرم بر هکتار نیتروژن معدنی به شکل $Ca(NO_3)_2$ به آن افزوده می‌شود متوقف می‌گردد. هم‌چنین نتایج این پژوهش نشان می‌دهند که افزودن نیتروژن به خاک نا سترون باعث افزایش معنی‌دار فعالیت ریزجانداران کل خاک می‌شود. (شکل ۵).

این نتایج نشان‌دهنده تأثیر نیتروژن معدنی بر افزایش جمعیت و فعالیت ریزجانداران کل خاک در مقایسه با تیمار بدون نیتروژن می‌باشد. افزودن نیتروژن معدنی به خاک احتمالاً موجب می‌شود که نیاز غذایی ریزجانداران خاک به این عنصر غذایی برطرف شود و آن را به مصرف رشد و تولید خود برسانند (۳). در پژوهش‌های دیگر نیز رابطه معنی‌داری میان افزودن نیتروژن معدنی به خاک و افزایش جمعیت و فعالیت زیست‌توده کل خاک دیده شده‌است (۲، ۳ و ۱۶). تفاوت در مقدار آترازین تجزیه شده بین تیمار خاک بدون نیتروژن معدنی و تیمار خاک دارای نیتروژن معدنی احتمالاً به تأثیر این عنصر غذایی بر فرایندها و مسیر تجزیه زیستی آترازین در خاک مربوط می‌شود. آترازین به دلیل داشتن حلقه نیتروژنی در ساختار شیمیایی خود، به وسیله ریزجانداران خاک به‌عنوان منبع نیتروژن در شرایط خاص مصرف می‌گردد (۸، ۱۸ و ۲۱). بنابر این می‌توان گفت که احتمالاً با افزودن نیتروژن معدنی به خاک منبع ساده و فراهم‌تری در اختیار ریزجانداران خاک قرار می‌گیرد و از این رو ریزجانداران به دنبال نیتروژن موجود در حلقه تریازین به دلیل دشواری تجزیه پیوندهای آن نمی‌روند و در نتیجه آترازین بیشتری به صورت دست نخورده در خاک باقی می‌ماند. متوقف شدن سامانه(System) آنزیمی شرکت کننده در تجزیه حلقه تریازین پس از افزودن نیتروژن به خاک (۲) احتمالاً می‌تواند دلیل دیگری برای افزایش غلظت آترازین باقی‌مانده در خاک پس از اتمام دوره خوابانیدن تیمارها باشد. غلظت زیاد نیتروژن در خاک موجب می‌شود تا فعالیت آنزیم‌های ۲ و ۳ اکسیژناز کاتکول (Catechol, 2, 3-Oxygenase) و ۲ و ۳ اکسیژناز پروتوکاتکوت

www.SID.ir



شکل ۵. مقدار CO_2 آزاد شده از ۱۰۰ گرم خاک نا سترون زیر تاثیر نیتروژن معدنی

(Protocatecute, 2, 3-Oxygenase) آنزیم‌های اصلی شرکت کننده در تجزیه ساختار حلقه تریازین می‌باشند، کاهش یابد (۱۲)، از این رو مسیر تجزیه زیستی آترازین دچار اختلال شده و سبب کاهش تجزیه این علف‌کش می‌شود.

رابطه C/N و پیچیدگی ساختار مولکولی مواد آلی با شدت تجزیه علف‌کش آترازین

نتایج نشان داد که رابطه‌ای میان C/N مواد آلی و مقدار تجزیه آترازین وجود ندارد. اگرچه مقدار تجزیه زیستی آترازین در تیمار کود گاوی بیش از تیمارهای دیگر بود، ولی این تیمار به لحاظ C/N در رتبه چهارم پس از تیمارهای گلوکز، نشاسته و خاک اره قرار داشت (جدول ۲ و شکل ۲). اگر چه نسبت C/N در خاک بدون ماده آلی کمتر از دیگر تیمارها بود اما این تیمار در رده دوم تجزیه و پس از تیمار کود گاوی قرار گرفت. نسبت C/N در دو تیمار خاک اره و گلوکز تقریباً مشابه مقدار تجزیه آترازین در تیمار خاک اره بیش از تیمار گلوکز می‌باشد. هم‌چنین اگرچه نسبت C/N در تیمار ورمی‌کمپوست کمتر از تیمارهایی است که به مقدار ۵ درصد وزنی خاک، مواد آلی دریافت کرده‌اند است، ولی مقدار تجزیه آترازین در این تیمار بیش از تیمارهای گلوکز، نشاسته و خاک اره و کمتر از تیمار کود گاوی است (جدول ۲ و شکل ۲). نتیجه دیگری که از این پژوهش به دست می‌آید این است که لزوماً مواد آلی که از لحاظ پیچیدگی ساختار شیمیایی مشابه‌اند. در تأثیرگذاری بر فرایند تجزیه زیستی آترازین رفتارهای مشابهی از خود بروز نمی‌دهند. اگرچه نشاسته و گلوکز هر دو از ساختار شیمیایی ساده‌ای برخوردارند لیکن مقدار تجزیه آترازین در تیمار نشاسته به طور معنی‌داری بیش از تیمار گلوکز است. هم‌چنین ساختار شیمیایی خاک اره پیچیده‌تر از نشاسته می‌باشد. با این حال دو تیمار اختلاف معنی‌داری در تجزیه آترازین با یکدیگر نداشتند. آنچه از این نتایج بر می‌آید این است که، با تکیه بر مقدار C/N و پیچیدگی ساختار شیمیایی ترکیبات آلی نمی‌توان تأثیر آنها را بر تجزیه زیستی آترازین پیش‌بینی کرد، اگرچه این دو ویژگی مواد آلی تا حد زیادی با مقدار فعالیت ریزجانداران کل خاک هم‌بستگی نشان داد (جدول ۲، شکل ۳). به لحاظ تئوری

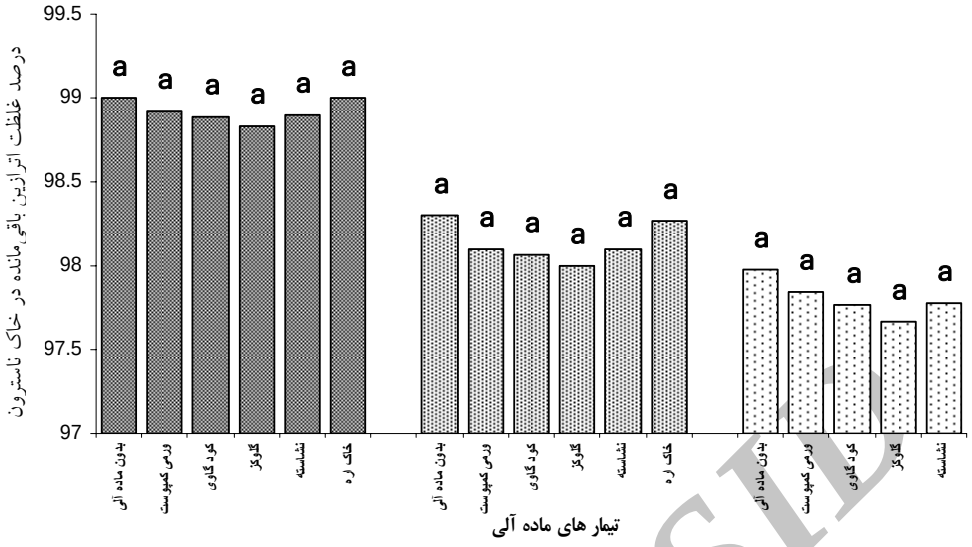
Archive of SID
www.SID.ir

افزودن مواد آلی با C/N زیاد باید کمبود نیتروژن برای ریزجانداران خاک را سبب شود و در نتیجه استفاده از منابع غیر متداول مانند نیتروژن موجود در ساختار شیمیایی آلاینده‌های آلی ضرورت می‌یابد (۱۸). از این رو آترازین به دلیل دارا بودن نیتروژن در ساختمان حلقوی خود می‌تواند به عنوان منبع نیتروژن به وسیله ریزجانداران خاک مصرف شود. با این وجود نتایج این پژوهش فرضیه بالا را نقض می‌کند. پژوهش‌های دیگر نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. فروزان‌گهر و همکاران (۱۴) نیز در آزمایش‌های خود متوجه شدند که برخلاف فرضیه فوق و با وجود آن‌که C/N کمپوست اندکی بیش از کود گاوی است، در تیمار کود گاوی آترازین بیشتری تجزیه شده‌است. شاید بتوان این‌گونه بیان کرد که شکل و منبع نیتروژن افزوده به خاک بسیار مهم‌تر از مقدار و نسبت افزودن این عنصر به خاک است. نوع و سرعت آزاد شدن نیتروژن از ماده آلی خاک و نیز ترکیب و ساختمان مواد آلی افزوده شده به خاک در کنار نوع ترکیبات شیمیایی که این مواد به خاک می‌افزایند، بر احتمال یا عدم احتمال مصرف نیتروژن موجود در ترکیبات آلاینده به وسیله ریزجاندارن خاک تأثیر دارد. از این رو C/N و پیچیدگی ساختار شیمیایی برای پیش‌بینی فعالیت ریزجاندارن تجزیه کننده آلاینده‌ها در خاک مناسب نیستند. برخی پژوهشگران معتقدند که برای ارزیابی اثر مواد آلی بر تجزیه آلاینده‌ها، شناخت دینامیک جمعیت میکروبی مناسب‌تر از در نظر گرفتن ویژگی‌های ساده‌ای مانند C/N است (۳، ۴ و ۲۰).

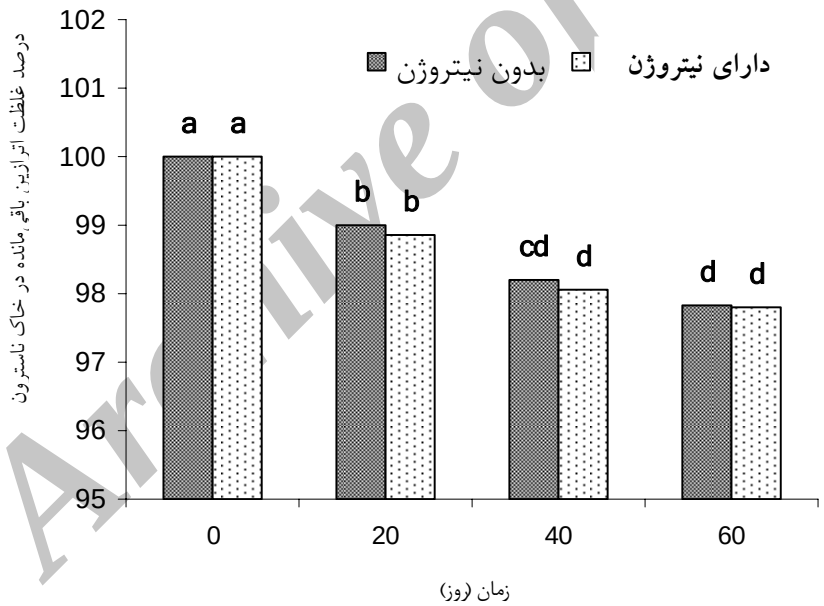
تأثیر نوع تیمار مواد آلی بر تجزیه شیمیایی آترازین در خاک سترون

نتایج نشان می‌دهند که افزودن مواد آلی به مقدار ۵ درصد وزنی به خاک سترون در دوره ۶۰ روزه آزمایش تأثیر معنی‌داری بر تجزیه شیمیایی آترازین در مقایسه به تیمار خاک بدون ماده آلی ندارد. هم‌چنین نوع ماده آلی افزوده شده نیز نمی‌تواند تجزیه آترازین در خاک سترون در بازه زمانی ۶۰ روزه را زیر تأثیر قرار دهد (شکل۶). در تیمار خاک سترون با از بین رفتن ریزجانداران خاک، فرایندهای زیستی تجزیه آترازین حذف می‌گردند و تجزیه این علف‌کش تنها با فرایندهای شیمیایی انجام می‌شود، بنابراین می‌توان انتظار داشت که به احتمال عامل‌هایی که با ورود مواد آلی به خاک بر ریزجانداران و فرایندهای زیستی تأثیر می‌گذارند در این دوره ۶۰ روزه آزمایش نمی‌توانند بر فرایندهای شیمیایی نیز مؤثر باشند. هیدرولیز شیمیایی آترازین مسیر اصلی تجزیه شیمیایی و سمیت زدایی آترازین در خاک می‌باشد و فرآورده نهایی آن ماده شیمیایی هیدروکسی آترازین است که در مراحل بعد و در حضور ریزجانداران کاملاً تجزیه می‌شود و حلقه تریازین آن طی فرایندهای زیستی در هم می‌شکند (۱۷، ۲۴ و ۲۸). عامل‌های اصلی مؤثر بر فرایند هیدرولیز شیمیایی تریازین‌های متقارن در خاک عبارت‌اند از ماده آلی و pH (۱۷). خان (۱۷) بیان می‌دارد که شدت هیدرولیز شیمیایی آترازین با افزایش pH به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. این کاهش این است که مواد آلی دارای گروه‌های عامل اسیدی هستند و درجه یونیزه شدن این گروه‌های عامل زیر تأثیر pH خاک قرار می‌گیرد. نامبرده مشاهده کرد که نیمه‌عمر آترازین در محلول ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر فولویک اسید با pH = ۲/۸، برابر با ۲۴/۴ روز بود. نیمه‌عمر هیدرولیز آترازین در همین محلول و با pH=۷ به ۵۶۳ روز رسید (۴۹). بر این اساس می‌توان بیان داشت که، اگرچه فرایند هیدرولیز شیمیایی آترازین در خاک و در حضور مواد آلی زیاد و pH اسیدی به سرعت رخ می‌دهد، اما افزایش pH اثر مواد آلی را خنثی می‌کند و موجب طولانی شدن نیمه‌عمر آترازین می‌شود. در این آزمایش نیز با توجه به این‌که pH خاک در محدوده خنثی قرار داشت، افزودن مواد آلی به خاک سترون تأثیر معنی‌داری بر تجزیه آترازین برجای نگذاشت، هرچند که مقدار تجزیه در تیمارهای دارای ماده آلی از لحاظ عددی بیش از تیمار بدون ماده آلی بود.

www.SID.ir



شکل ۶. پیامد کاربرد مواد آلی بر غلظت آترازین باقی مانده در خاک سترون



شکل ۷. پیامد کاربرد نیتروژن معدنی بر غلظت آترازین مانده در خاک سترون (n=۱۸)

تأثیر نیترون معدنی بر تجزیه شیمیایی آترازین در خاک سترون

نتایج نشان داد که افزودن نیتروژن معدنی به مقدار ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به شکل NH_4NO_3 به خاک سترون نتوانسته بر مقدار و شدت تجزیه شیمیایی آترازین در خاک سترون تأثیرگذار باشد (شکل ۷).

بی‌تردید حذف فرایندهای زیستی تجزیه آترازین با از میان برداشتن ریزجانداران خاک موجب آن است تا عواملی که با

www.SID.ir

افزودن نیتروژن معدنی به خاک بر ریزجانداران و فرایندهای زیستی تأثیر می‌گذارند دیگر نتوانند فرایند تجزیه آترازین را کنترل نمایند. هم‌چنین بنابر آنچه گفته شد هیدرولیز مسیر اصلی تجزیه شیمیایی آترازین در خاک می‌باشد (۱۷ و ۲۴) و زیر تأثیر pH خاک قرار می‌گیرد. اگر نیتروژن معدنی افزوده‌شده بتواند در pH خاک تغییر ایجاد کند، خواهد توانست شدت تجزیه آترازین را نیز با تأثیر بر فرایند هیدرولیز شیمیایی تغییر دهد. در این آزمایش نیتروژن معدنی به شکل نیترات آمونیوم به خاک افزوده شد. این کود دارای مقدار مساوی نیتروژن آمونیاکی و نیتروژن نیتراتی است و تأثیر زیادی بر اسیدیته خاک ندارد (۱). از این رو می‌توان گفت که احتمالاً دلیل بی‌تأثیر بودن نیتروژن معدنی افزوده شده به خاک سترون به شکل نیترات آمونیم در بازه ۶۰ روزه آزمایش، خنثی بودن آن و ثابت ماندن pH خاک تیمار شده می‌باشد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که اگرچه آترازین در خاک به صورت زیستی و شیمیایی تجزیه می‌گردد ولی نقش فرایندهای زیستی در تجزیه آترازین بارزتر است. هم‌چنین مشخص گردید که مواد آلی گوناگون مختلف اثرهای مشابه و همسان بر تجزیه آترازین بر جای نمی‌گذارند و عموماً تجزیه زیستی آترازین را به تأخیر می‌اندازند. اگرچه مواد آلی مانند ورمی‌کمپوست، نشاسته، گلوکز و خاک اره شدت و مقدار تجزیه آترازین را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش می‌دهند، کود گاوی این توانایی را دارد که تجزیه آترازین را در حضور ریزجانداران خاک فزونی بخشد. دیگر آن‌که، افزودن نیتروژن معدنی به شکل نیترات آمونیم تجزیه زیستی آترازین را کاهش می‌دهد و نیمه عمر آن را در خاک افزایش می‌دهد. این پژوهش نشان داد که افزایش شدت فعالیت ریزجانداران خاک در پی افزودن ریزجانداران نمی‌تواند افزایش تجزیه زیستی آترازین را نیز در پی داشته باشد. هم‌چنین با تکیه بر نسبت C/N و پیچیدگی ساختار شیمیایی مواد آلی نمی‌توان مقدار و شدت تجزیه این علف‌کش را پیش‌بینی نمود. در خاک سترون و به دور از فرایندهای زیستی، مواد آلی در بازه زمانی ۶۰ روزه نمی‌توانند تأثیر معنی‌داری بر روند تجزیه آترازین برجای گذارند.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی به خاطر حمایت مالی برای انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

منابع مورد استفاده

۱. سالاردینی، ع. ا. *حاصلخیزی خاک*. انتشارات دانشگاه تهران.

2. Abdelhafid, R., S. Houot and E. Barriuso.2000. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behavior in soils. Biol. Fertil. Soils 30: 333-340
3. Alvey, S. and D.E. Crowley. 1995. Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. J. Environ. Qual. 24: 1156-1162.
4. Armstrong, D.E. and G.W. Chesters. 1968. Adsorption and catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. Environ. Sci. Technol. 2: 683-689
5. Behki, R.M. and S.U. Khan. 1986. Degradation of atrazine by Pseudomonas: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. J. Agric. Food Chem. 34: 746-749 .
6. Benoit, P. and E. Barriuso. 1997. Fate of 14C ring labelled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. Biol. Fertil. Soils 25: 53-59.
7. Bolt, G.H. and M.G.M. Bruggenwert. 1978. Soil Chemistry. A. Basic Elements. 2nd ed., Elsevier Scientific Pub. Co., USA.
8. Chin, Y.P., W.J. Weber and C.T. Chiou. 1991. A thermodynamic partition model for binding of nonpolar organic compounds by organic colloids and implications for their sorption to soils and sediments. PP. 251–273. *In*: R.A. Baker (Ed.), Organic Substances and Sediments in Water. Vol. 1. Humics and Soils. Lewis Pub., Chelsea, MI.
9. Donnelly, P.K., J.A. Entry and D.L. Crawford. 1993. Degradation of atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mycorrhizal fungi at three nitrogen concentrations in vitro. Appl. Environ. Microbiol. 59:2642-2647.

www.SID.ir

10. Doyle, R.C., D.D. Kaufman and G.W. Burt. 1978. Effect of dairy manure and sewage sludge on 14C-pesticide degradation in soil. J. Agric. Food Chem. 26: 987-989.
11. Entry, J.A., K.G. Mattson and W.H. Emmingham. 1993. The influence of nitrogen on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid mineralization in grassland soils. Biol. Fertil. Soils 16:179-182.
12. Entry, J.A. 1999. Influence of nitrogen on atrazine and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid mineralization in blackwater and redwater forested wetland soils. Biol. Fertil. Soils 29:348–353
13. Entry, J.A. and W.H. Emmingham. 1995. The influence of dairy manure on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid mineralization in pasture soils. Can. J. Soil Sci. 75:379- 383.
14. Forouzangohar, M., G.H. Haghnia and A. Koocheki. 2005. Organic Amendments to Enhance Atrazine and Metamitron Degradation in Two Contaminated Soils with Contrasting Textures. Soil and Sediment Contamin. 14: 345-355.
15. Ghosha, P.K. and L. Philip. 2004. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. Water Res. 38: 2277–2284.
16. Hance, R.J. 1987. Herbicide behaviour in the soil, with particular reference to the potential for ground water contamination, PP. 29-63. PP. 223-247. *In*: in Hutson, D.H. and T.R. Roberts. (Eds.), Herbicides. Wiley, Chichester, England.
17. Khan, S.U. 1980. Pesticides in the Soil Environment, Elsevier Pub., USA.
18. Mandelbaum, R.T., L.P. Wackett and D.L. Allan. 1993. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. Appl. Environ. Microbiol. 59: 1695-1701
19. Moorman, T.B., J.K. Cowan, E.L. Arthur and J.R. Coats. 2001. Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. Biol. Fertil. Soils 33: 541-545
20. Perruci, P., S. Dumontet, S.A. Bufo, A. Mazatura. 2000. Effect of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. Biol. Fertil. Soils 32: 17-23
21. Radosevich, M., S.J. Traina, and O.H. Tuovinen. 1997. Bioavailability of laboratory aged atrazine residues in inoculated conventional and no-till soil microcosms. J. Environ. Qual. 26: 206–214.
22. Rebhun, M., R. Kalabo, L. Grossman, J. Manka and A.C. Rav. 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes. Water Res. 26: 79–84.
23. Shin, J.Y. and M.A. Cheney. 2004. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242: 85–92
24. Skipper, H.D., C.M. Gilmour and W.R. Furtick. 1967. Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils: Proc. Soil Sci. Soc. Am. 31: 653-656.
25. Theng, B.K.G., R.S. Kookana and A. Rahman. 2000. Environmental concerns of pesticides in soil and ground water and management strategies in Oceania. PP. 42-79. *In*: Huang, P.M and I.K Iskandar (Eds.), Soil and Groundwater Pollution and Remediation, Asia, Africa and Oceania. Lewis Publishers, Boca Raton.
26. Topp, E., L. Tessier and E.G. Gregorich. 1996, Dairy manure incorporation stimulates rapid atrazine mineralization in an agricultural soil. Can. J. soil sci. 76 : 403-409.
27. Wolf, D.C., T.H. Dao and H.D. Scott. 1989 Influence of sterilization methods on selected soil microbiological, physical, and chemical properties. J. Environ. Qual. 18: 39–44.
28. Yaron, B. R. Calvet and R. Prost. 1996. Soil Pollution Processes and Dynamics. Springer-Verlag, Berlin.

Archive of SID

www.SID.ir