فصلنامه علوم محیطی، دوره پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۶

۱۱۱-۱۲۸

جذب و واجذب علف‌کش‌ها در خاک در شرایط مزرعه و آزمایشگاه

الهام نوشادی[۱]، مهدی همایی[۲]* و محمد محمودیان شوشتری[۳]

[۱] گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

[۲] گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

[۳] گروه آب، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۹ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲

نوشادی، ا.، همایی، م. و م. محمودیان شوشتری. ۱۳۹۶. جذب و واجذب علف کش ها در خاک در شرایط مزرعه و آزمایشگاه. فصلنامه علوم محیطی. ۱۵(۲): ۱۲۸-۱۱۱.

سابقه و هدف: آلودگی ناشی از کاربرد نهاده‌های کشاورزی به‌ویژه علف‌کش‌ها یکی از چالش‌های زیست‌محیطی عصر حاضر است و به‌کارگیری فناوری‌های نوین همچون سم-آبیاری این مشکل را دوچندان کرده است. بنابراین، گزینش راهبردهای بهینه مدیریتی با تکیه بر شناخت سرنوشت سموم در خاک بسیار ضروری است. هدف از این پژوهش، بررسی کمّی رفتار جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش‌ها در خاک در شرایط واقعی مزرعه و در آزمایشگاه است.

مواد و روش‌ها: بدین منظور، علف‌کش متری‌بیوزین به خاک کرت‌های آزمایشی در مزرعه به دو روش سم‌پاشی معمولی (Conventional Spraying: CS) و سم-آبیاری (Herbigation: HRB) و در محیط آزمایشگاه افزوده شد. پس از بررسی رفتار جذب و واجذب علف‌کش به روش‌های پیمانه‌ای و سانتریفیوژ، مدل‌های مختلف جذب تعادلی به داده‌های به دست آمده برازش داده شدند.

نتایج و بحث: نتایج نشان داد که به دلیل مقدار کم ماده آلی و رس در خاک، به‌طور کلی جذب سطحی علف‌کش در هر سه نوع تیمار ضعیف است و روند کلی آن از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. نتایج نشان داد از آنجایی‌که در هر سه تیمار مکانیسم جذب سطحی علف‌کش از نوع پیوند هیدروژنی ضعیف است، بخش عمده علف‌کش جذب شده پس از چهار مرحله شست‌وشو رهاسازی می‌شود. اما در تیمارهای آزمایشگاهی و سم-آبیاری، مقدار رهاسازی نسبتاً کمتر بوده و پسماند کمی به دلیل پخشیدگی مولکول‌های علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و به دام افتادن در این منافذ مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی نتایج این بررسی نشان داد که مقدار جذب سطحی علف‌کش در تیمارهای آزمایشگاهی و سم-آبیاری به دلیل وجود رطوبت بیشتر در خاک و در نتیجه افزایش مکان‌های آب‌دوست ماده آلی و نیز پخشیدگی مولکول‌های سم به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای، بیشتر از تیمار سم‌پاشی معمولی است، و بنابراین روش کاربرد سم بر رفتار جذب سطحی و رهاسازی آن تاثیرگذار است. بنابراین کاربرد سم به‌صورت سم-آبیاری به منظور کاهش هدررفت و افزایش کارایی آن در مزرعه پیشنهاد می‌شود.

* Corresponding Author. *E-mail Address*: mhomaee@modares.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، رهاسازی، سم-آبیاری، سم‌پاشی معمولی.

مقدمه

افزایش جمعیت جهان و نیاز به تأمین امنیت غذایی این جمعیت در حال رشد سبب گسترش فعالیت‌های کشاورزی، افزایش استفاده از نهاده‌ها به‌ویژه سموم و کودهای شیمیایی و افزایش آلودگی‌های ناشی از کاربرد آنها شده است. آلاینده‌های با منشأ زراعی را می‌توان به دو دسته معدنی و آلی تقسیم کرد. فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های معدنی هستند که همراه با افزودن سموم و کودهای شیمیایی به اراضی کشاورزی وارد محیط زیست می‌شوند. در سال‌های اخیر مسأله آلوده شدن خاک و آب‌های زیرزمینی به وسیله این فلزات توجه زیادی را به خود جلب کرده و تحقیقات متعددی برای پیش‌بینی حرکت این مواد در خاک و پاک‌سازی مکان‌های آلوده به آنها با استفاده از تکنیک‌های گوناگون انجام شده است (Asadi Kapourchal *et al*., 2009; Atafar *et al*., 2010; Babaeian *et al*., 2011; Babaeian *et al*., 2012; Benoit *et al*., 2007; Davari and Homaee, 2012; Henriksen *et al*., 2004; Jafarnejadi *et al*., 2011; Jafarnejadi *et al*., 2012; Kah and Brown, 2007). در میان انواع آلاینده‌های آلی، آفت‌کش‌ها و به‌ویژه علف‌کش‌ها که به شکلی فزآینده در اراضی کشاورزی برای مهار علف‌های هرز به کار می‌روند نقش چشمگیری در آلوده کردن خاک و آب دارند. اگرچه هدف اصلی کاربرد این مواد شیمیایی کارایی علف‌کشی آنهاست، اما باقی‌مانده آنها در محیط اثرات زیان‌بار زیست‌محیطی و زراعی را به دنبال خواهد داشت. به همین دلیل محققان مختلف برای کاهش اثرات سوء زیست‌محیطی و بهینه‌سازی فعالیت‌های کشاورزی، در پژوهش‌های متعدد سرنوشت و واکنش‌های این سموم را در خاک بررسی کرده‌اند (ElSayed and Prasher, 2013; Khodaverdiloo and Homaee, 2008; Majumdar and Singh, 2007; Roy et al., 2000).

در سال‌های اخیر استفاده از سیستم‌های متفاوت سم-آبیاری برای کاربرد علف‌کش‌ها در مزرعه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش مزایایی نظیر سازگاری با کشاورزی پایدار، عدم فشردگی خاک (کاهش تردد ماشین آلات)، عدم محدودیت زمان کاربرد، صرفه‌جویی در هزینه‌ها، کاهش آسیب مکانیکی به گیاهان زراعی و در نهایت کارآیی بیشتر در مهار علف‌های هرز و افزایش عملکرد محصول را به همراه دارد (Khoury *et al*., 2006). اما طبق نظر بیشتر محققان حجم زیاد آب مصرفی در سم-آبیاری، نیاز به مصرف مقدار بیشتر علف‌کش و استفاده از علف‌کش‌های با حلالیت آبی نسبتاً بالا، احتمال آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی را افزایش خواهد داد (Gee and Bauder, 1986). بدین ترتیب کاربرد بهینه علف‌کش‌ها همراه با آب آبیاری، نیازمند اعمال روش‌های مدیریتی دقیق در مزرعه با آگاهی از فرآیندها و واکنش‌های این سموم در خاک است.

در میان فرآیندهای مختلف، جذب سطحی ذرات خاک نقش مهم‌تری در انتقال و پایداری علف‌کش‌ها در خاک و دیگر سیستم‌های طبیعی ایفا می‌کند (Lopez-Pineiro *et al*., 2013). پیوند علف‌کش‌ها با اجزای خاک موجب کاهش انتقال آنها به منابع آبی می‌شود. بنابراین پژوهشگران مختلف با آگاهی از نقش مهم فرآیند جذب سطحی، تحقیقات متعددی را به منظور کاهش اثرات سوء زیست‌محیطی علف‌کش‌ها انجام داده‌اند. بیشتر این پژوهش‌ها بر بررسی رفتار جذب سطحی علف‌کش‌های مختلف در خاک‌های گوناگون در شرایط آزمایشگاهی متمرکز شده‌اند (Drori *et al*., 2005; Lagat *et al*., 2011; Lopez-Pineiro *et al*., 2013; Page *et al*., 1982). اما پژوهش‌ها برای شناخت میزان جذب و چگونگی رهاسازی علف‌کش‌های به کار رفته به صورت سم-آبیاری در شرایط رطوبت واقعی خاک مزرعه، به دلیل نیاز به امکانات و تجهیزات خاص بسیار کم و محدود بوده

Archive of SID
www.SID.ir

است (Lopez-Pineiro *et al*., 2013). یکی از دلایل کمبود پژوهش در این زمینه محدود بودن روش‌های آزمایشگاهی مناسب برای بررسی اثر رطوبت خاک بر رفتار جذب و رهاسازی سموم است. روش‌های پیمانه‌ای آزمایشگاهی که معمولاً برای اندازه‌گیری ضرایب جذب استفاده می‌شوند از نسبت‌هایی از خاک و محلول آفت‌کش استفاده می‌کنند که خیلی بیشتر از نسبتی است که در شرایط واقعی در مزرعه اتفاق می‌افتد. بیشتر پژوهشگران این روش‌ها را برای بررسی اثر رطوبت بر جذب، نامناسب تشخیص داده‌اند (Page *et al*., 1982). به تازگی روش سانتریفیوژ یا روش پیمانه‌ای درجا به‌عنوان یک روش جایگزین مناسب برای تعیین ضریب جذب آفت‌کش‌ها در خاک در شرایط مزرعه پیشنهاد شده است. در این روش از خاک و محلول آن در مزرعه به‌طور مستقیم نمونه‌برداری و سپس نمونه بدون هیچ نوع دست‌خوردگی سانتریفیوژ می‌شود. بدین ترتیب جذب سطحی در نسبت واقعی خاک و محلول آن اندازه‌گیری می‌شود (Benoit *et al*., 2007; Jafarnejadi *et al*., 2013).

با توجه به گسترش روزافزون تکنیک‌های نوین کاربرد علف‌کش‌ها به صورت سم-آبیاری و احتمال تغییر در رفتار جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش در شرایط واقعی مزرعه نسبت به روش‌های آزمایشگاهی، این پژوهش با هدف بررسی کمّی رفتار جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش‌های به کار رفته در خاک تحت راهبردهای مختلف سم-آبیاری و سم‌پاشی معمولی انجام شد. تا بدین ترتیب بهترین راهبردهای مدیریتی برای به حداقل رساندن اثرات زیان‌بار علف‌کش‌ها بر محیط زیست، تعیین و اجرا شود.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در زمینی زراعی به مساحت ۵۰۰ متر مربع در جنوب شرقی شهر لار در استان فارس انجام شد. پیش از آغاز آزمایش، از لایه سطحی خاک مزرعه (عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری) تعداد ۵ نمونه برداشت و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شامل فراوانی نسبی اندازه ذرات به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، درصد کربن آلی به روش والکی و بلاک (Walkley and Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Page *et al*., 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم (Sumner and Miller, 1996) و pH در گل اشباع (Page *et al*., 1982)، در آنها اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های مزرعه‌ای شامل تیمارهای سم-آبیاری (HRB) و سم‌پاشی معمولی (CS) بود که در هر یک از تیمارها چهار غلظت مختلف علف‌کش (۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ کیلوگرم در هکتار) استفاده شد. کرت‌های ایجاد شده ابعادی برابر با ۲/۵ × ۲/۵ متر داشتند. فاصله بین تیمارها ۱/۵ متر در نظر گرفته و مرز حاشیه کرت‌ها توسط پوشش پلاستیکی پوشانده شد. فرم تجاری علف‌کش متری‌بیوزین به صورت پودر قابل انتشار در آب با درجه خلوص ۷۵ درصد و غلظت‌های ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ کیلوگرم در هکتار استفاده شد. در تیمار سم-آبیاری هنگامی که ارتفاع آب درون کرت‌ها حدود هشت سانتی‌متر بود، علف‌کش رقیق شده در آب توسط سم‌پاش پشتی به‌طور کاملاً یکنواخت در کرت‌ها پاشیده شد. اعمال تیمار سم‌پاشی معمولی (CS) نیز با استفاده از سم‌پاش انجام گرفت. ۲۴ ساعت پس از اعمال تیمارهای آزمایشی، نمونه‌ها از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری خاک برداشت و جذب سطحی علف‌کش در آنها به روش سانتریفیوژ (Page *et al*., 1982) تعیین شد. بر پایه این روش مقدار ۵ گرم از هر نمونه خاک در سرنگ یکبار مصرف پلی‌پروپیلن (حجم ۱۰ میلی‌لیتر) ریخته شد و سپس قسمت پایینی سرنگ به وسیله الیاف غیرجاذب پشم‌شیشه به عنوان درپوش غشایی پوشانده و به ویال مخصوص وصل شد. بخش بالایی سرنگ نیز برای جلوگیری از تبخیر آب و علف‌کش با نوار چسب پوشانده شد. کل مجموعه سرنگ درون لوله

Archive of SID
www.SID.ir

سانتریفیوژ (۵۰ میلی‌لیتر) قرار گرفت و به مدت یک ساعت با دور ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شد. سپس علف‌کش موجود در محلول درون ویال به روش سینگ (افزودن ۵ میلی‌لیتر اتیل استات، هم زدن با شیکر صفحه‌ای به مدت ۵ دقیقه، برداشت ۵ میلی‌لیتر از محلول رویی) استخراج و به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی تجزیه شد.

ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش متری‌بیوزین در این نمونه‌ها به روش پیمانه‌ای سینگ (Pot et al., 2011) تعیین شد. به این ترتیب که نخست ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷، ۱ و ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر علف‌کش در محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به ۵ گرم از نمونه‌های خاک افزوده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (در اتاق همدما) با شیکر دورانی هم زده شدند. پس از آن نمونه‌ها در دور ۵۰۰۰ در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. ۵ میلی‌لیتر از محلول رویی برداشته شده و ۵ میلی‌لیتر اتیل استات به آن افزوده شد. در آخر، پس از هم زدن با شیکر صفحه‌ای به مدت ۵ دقیقه، محلول رویی برداشت شد و با دستگاه کروماتوگرافی گازی تجزیه شد. مقدار رهاسازی علف‌کش در تعدادی از تیمارهای آزمایشگاهی و تیمارهای مزرعه‌ای، بی‌درنگ پس از آزمایش‌های جذب سطحی، اندازه‌گیری شد. در این نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ بخشی از محلول رویی خارج و معادل حجم برداشت‌شده، محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به سوسپانسیون اضافه شد. سوسپانسیون‌ها مجدداً به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت ثابت هم زده شدند. پس از سانتریفیوژ مجدداً برداشت محلول و جایگزینی با محلول کلرید کلسیم سه مرتبه دیگر تکرار و در نهایت غلظت علف‌کش در عصاره‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شد. غلظت جذب سطحی‌شده علف‌کش در هر دو روش سانتریفیوژ و پیمانه‌ای از تفاضل غلظت اولیه و غلظت در محلول رویی به دست آمد. در این پژوهش دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده مجهز به آشکارساز جذب الکترون، ستون مویینه HP-5 با طول ۳۰ متر و قطر ۳۲۰ میکرومتر، ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر و گاز نیتروژن به عنوان فاز متحرک بود.

در آزمایش‌های رهاسازی، غلظت علف‌کش نگهداشته شده توسط خاک پس از هر مرحله رهاسازی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$S_i = S_{i-1} - (C_i - C_{i-1}/n)/w \qquad (۱)$$

در این رابطه S_i و S_{i-1} به ترتیب غلظت علف‌کش نگاه‌داشته شده در خاک در پایان مراحل i و i-1 (mg/kg)، C_i و C_{i-1} غلظت علف‌کش در محلول در پایان مراحل i و i-1، (mg/L)؛ n فاکتور رقت؛ و w غلظت فاز جامد در سوسپانسیون (kg/L) است.

برای توصیف داده‌های جذب سطحی و رهاسازی، از معادله‌های خطی (معادله ۲)، معادله فروندلیچ (معادله ۳) و معادله لانگمویر (معادله ۴) که هر سه روابطی تجربی‌اند استفاده شد که به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$S = K_d C \qquad (۲)$$

در معادله ۲، S مقدار ماده جذب‌شده (mg/g)، C مقدار غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در فاز محلول (mg/L) و K_d ضریب توزیع علف‌کش بین فاز محلول و فاز جامد است.

$$S = K_f C^n \qquad (۳)$$

در این معادله K_f ضریب جذب و n ضریب نشان‌دهنده شیب منحنی ایزوترم و شدت جذب هستند که با استفاده از داده‌های هر آزمایش تعیین می‌شوند.

$$S = \frac{S_{max} K_L C}{1 + K_L C} \qquad (۴)$$

Archive of SID
www.SID.ir

در معادله ۴، S_{max} نماینده حداکثر تعداد مکان‌های جذب است.

پارامترهای معادله‌های ایزوترم جذب و رهاسازی تعادلی از برازش غیرخطی به روش حداقل مربعات خطا به دست می‌آیند.

برای تعیین مقدار دقت هر یک از مدل‌های جذب خطی، لانگمویر و فروندلیچ از آماره‌های میانگین هندسی نسبی خطا (GSDER) و انحراف معیار هندسی نسبی خطا (GMER) استفاده شد که با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$GMER = \exp(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\ln \varepsilon i) \quad (۵)$$

$$\varepsilon i = \frac{C_{pi}}{C_{mi}} \quad (۶)$$

$$GSDER = \exp\left[\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}[\ln(\varepsilon i) - \ln(GMER)]^2\right)^{1/2}\right] \quad (۷)$$

که در آن C_{pi} و C_{mi} به ترتیب غلظت برآوردشده و اندازه‌گیری‌شده علف‌کش هستند. مدلی بهترین برآورد را دارد که مقادیر محاسبه‌شده GSDER و GMER آن برابر با یک باشد.

ضریب پسماند (H) ایزوترم‌های جذب و رهاسازی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$H = \frac{n_d}{n_a} \quad (۸)$$

که در آن n_a و n_d به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ به‌دست‌آمده از ایزوترم‌های جذب و رهاسازی هستند.

به‌طور کلی، مقدار شاخص پسماند نزدیک به یک به این معنی است که دفع و جذب سرعت مشابهی داشته و در نتیجه، پسماند وجود ندارد. از سویی دیگر، مقدار شاخص پسماند کمتر از یک نشان می‌دهد که میزان دفع کمتر از جذب است، بنابراین پسماند رخ می‌دهد.

ضریب جذب کربن آلی خاک (K_{oc}) که معیاری از تحرک بالقوه علف‌کش‌ها در خاک است با استفاده از مقدار ضریب توزیع علف‌کش و مقدار کربن آلی خاک به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_{oc} = \frac{K_f}{F_{oc}} \quad (۹)$$

که در آن K_f ضریب جذب فروندلیچ و F_{oc} درصد کربن آلی خاک است.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمون در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، بافت خاک لومی، درصد شن و سیلت آن تقریباً برابر و مقدار رس و ماده آلی آن کم است.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمون*

Table 1. Some physical and chemical characteristics of the studied soil

عمق Depth (cm)	واکنش خاک pH	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (cmol/kg)	کربنات کلسیم معادل CCE (%)	کربن آلی OC (%)	شن Sand (%)	سیلت Silt (%)	رس (درصد) Clay (%)	بافت خاک Soil texture
0-20	7.98	14.30	37.50	0.48	41.00	39.00	20.00	Loam

*مقادیر میانگین سه تکرار است.

جدول ۲- مقایسه سه ایزوترم خطی، فروندلیچ و لانگمویر در برآورد جذب و رهاسازی علف‌کش در خاک تیمار آزمایشگاهی

Table 2. Comparison of three linear, Freundlich and Langmuir isotherms for estimation of the herbicide adsorption- desorption behavior in soil in laboratory condition

فرآیند Process	انحراف معیار هندسی نسبی خطا GMRE			میانگین هندسی نسبی خطا GSDRE		
	خطی Linear	فروندلیچ Freundlich	لانگمویر Langmuir	خطی Linear	فروندلیچ Freundlich	لانگمویر Langmuir
جذب adsorption	0.89	0.94	0.31	0.81	0.96	0.43
رهاسازی desorption	0.87	0.95	0.22	0.84	0.90	0.41

Archive of SID

www.SID.ir

بر پایه نتایج حاصل از آزمایش، بازدهی استخراج علف‌کش در روش مورد استفاده در این پژوهش برابر با ۹۳/۸۷ درصد بود. به نظر می‌رسد بازدهی قابل قبول استخراج به دلیل تکرار عملیات تکان دادن، سانتریفیوژ و صاف کردن عصاره باشد. دیگر پژوهشگران نیز به اثر این عوامل در افزایش بازدهی استخراج آفت‌کش‌ها اشاره کرده‌اند (Goodman, 2004).

در جدول ۲ نتایج حاصل از اعتبارسنجی مدل‌های مختلف برازش داده شده به داده‌های جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش در تیمار آزمایشگاهی ارائه شده است. با توجه به مقادیر GMRE و GSDRE در این جدول بهترین مدل توصیف‌کننده فرآیندهای جذب و رهاسازی مدل فروندلیچ است. این نتیجه در تطابق با نتایج گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران است (Benoit et al., 2007; Jafarnejadi et al., 2013; Page et al., 1982).

در شکل ۱، نمودارهای حاصل از برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش در تیمار آزمایشگاهی ارائه شده است.

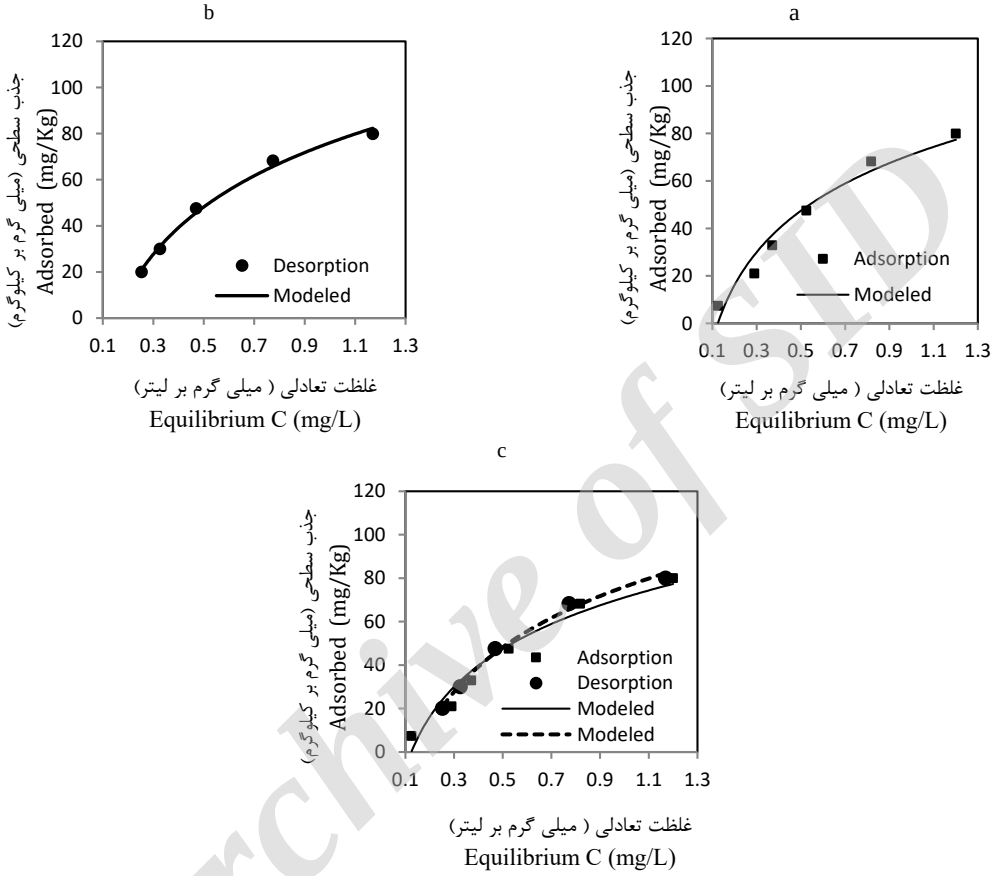
همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، روند کلی جذب سطحی غیرخطی بوده و با افزایش غلظت تعادلی از شدت جذب سطحی کاسته شده و شیب نمودار کاهش یافته است. این روند مشخصه جذب سطحی فروندلیچ است که به سبب کاهش در تعداد یا در میل ترکیبی مکان‌های جذبی است (Jafarnejadi *et al.*, 2013). همچنین بر پایه نمودار شکل ۱ روند کلی ایزوترم رهاسازی نیز غیرخطی است و بر پایه مدل فروندلیچ با افزایش غلظت تعادلی، مقدار رهاسازی افزایش یافته است. لیکن به رغم روند یکسان فرآیندهای جذب و رهاسازی، مختصات معادلات این فرآیندها اندکی با هم متفاوت است. این موضوع نشان‌دهنده وجود پسماند بین فرآیندهای جذب و رهاسازی است.

در شکل ۲، ایزوترم جذب سطحی علف‌کش و رهاسازی آن پس از هر مرحله شست‌وشو در تیمار آزمایشگاهی رسم شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود با آنکه رهاسازی متری‌بیوزین تقریباً زیاد و حداکثر واجذب آن در غلظت تعادلی ۲ میلی‌گرم در لیتر برابر با ۸۹/۵ درصد بوده، لیکن علف‌کش جذب سطحی شده پس از پایان مراحل شست‌وشو به‌طور کامل رهاسازی نشده است. بنا بر عقیده بسیاری از پژوهشگران، مقدار رهاسازی علف‌کش در خاک به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و ویژگی‌های مولکولی علف‌کش مرتبط است (Lagat *et al.*, 2011). در خاک مورد آزمون، از یک سو مقدار رس و ماده آلی خاک که مهمترین عوامل مؤثر بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک شناخته شده‌اند، کم بوده و بنابراین احتمال تشکیل پیوندهای قوی در آن کم است و از سویی دیگر علف‌کش مورد بررسی حلالیت آبی و خاصیت هیدروفیلیک زیادی دارد. این ویژگی سبب می‌شود که علف‌کش تمایل زیادی به پراکنده شدن در حلال آبی داشته باشد و بخش عمده آن پس از چهار مرحله شست‌وشو رهاسازی شود. با این وجود عدم رهاسازی بخش خیلی کم علف‌کش را می‌توان به پخشیدگی مولکول‌های سم به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و جذب در این منافذ، بر اثر رطوبت زیاد خاک و تکان‌های شدید در روش پیمانه‌ای، نسبت داد.

در جدول ۳ مدل‌های خطی و فروندلیچ و مقادیر پارامترهای برآورد شده آنها که به داده‌های جذب سطحی تیمارهای آزمایشگاهی برازش داده شده‌اند، ارائه شده است. بر پایه نتایج ارائه شده در جدول ۳، مقدار ضریب جذب K_f برای خاک مورد آزمون برابر با ۰/۸۱ است که در محدوده ضرایب جذب گزارش شده برای علف‌کش متری‌بیوزین (۱/۹- ۰/۰۱۸) بوده و با مقادیر K_f به‌دست‌آمده توسط دیگر پژوهشگران مطابقت دارد (Benoit *et al.*, 2007; Khodaverdiloo and Homaee, 2008). مقدار K_f به‌دست‌آمده نسبتاً کوچک است که نشان می‌دهد علف‌کش به‌صورت ضعیفی جذب سطحی شده و بنابراین تحرک آن در خاک زیاد است. دلیل این مسأله را می‌توان کم بودن

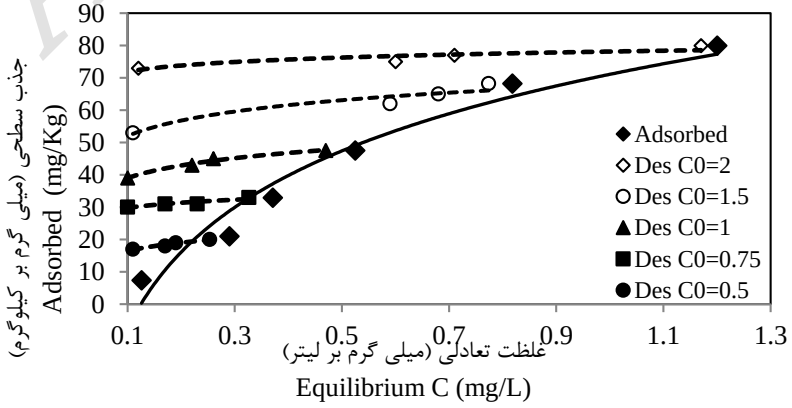
Archive of SID
www.SID.ir

مقدار ماده آلی و رس خاک دانست که به نظر بسیاری از پژوهشگران مهمترین عوامل مؤثر بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک هستند (Khodaverdiloo and Homaee, 2008; Roy *et al.*, 2000). افزون بر این مقدار ضریب $1/n_a$ (نشان‌دهنده شدت جذب) به‌دست‌آمده کمتر از یک و برابر با ۰/۹۸ است، که نشان می‌دهد روند جذب از یک منحنی L-type پیروی کرده و با افزایش تعداد مولکول‌های علف‌کش در محلول، شیب منحنی و شدت جذب کاهش می‌یابد. این مسأله از ویژگی‌های ایزوترم جذب فروندلیچ بوده و با نتایج ارائه شده توسط دیگر پژوهشگران مطابقت خوبی دارد (Khodaverdiloo and Homaee, 2008; Koumanov *et al*., 2009).



شکل ۱- ایزوترم‌های جذب سطحی (a)، رهاسازی (b) و جذب و رهاسازی (c) علف‌کش در خاک تیمار آزمایشگاهی

Fig. 1- Isotherms of herbicide adsorption (a), desorption (b) and adsorption- desorption of soil in laboratory condition



شکل ۲- ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش و رهاسازی آن پس از هر مرحله شست‌وشو در خاک تیمار آزمایشگاهی

Fig. 2- Herbicide adsorption and desorption hsotherms after every washing step under laboratory condition

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۳- نتایج برازش مدل‌های خطی و فروندلیچ به داده‌های جذب سطحی خاک در تیمار آزمایشگاهی
Table 3. Results of linear and Freundlich fittings on adsorbed data under laboratory condition

مدل Model		پارامتر Parameter		
خطی Linear	$S= 0.688C + 0.0464$	K_d		R^2
		0.68		0.94
Freundlich فروندلیخ	$S = 0.8135C^{1.1856}$	K_{fa}	$1/n_a$	R^2
		0.81	0.98	0.97

مقدار ضریب K_{OC} برابر با ۱۶۸/۶ محاسبه شد که در تطابق با مقادیر به‌دست‌آمده در پژوهش‌های پیشین است (Jafarnejadi *et al.*, 2013; Koumanov *et al.*, 2009). مقدار K_{OC} معیاری از تحرک بالقوه علف‌کش در پروفیل خاک است. کوچک بودن مقدار این ضریب در خاک مورد آزمون نشان می‌دهد که مکانیسم جذب به پیوند بر روی ذرات آلی خاک وابسته است (Roy et al., 2000) و به سبب کم بودن درصد ماده آلی، خاک مورد آزمون مستعد به آب‌شویی علف‌کش متری‌بیوزین به لایه‌های زیرین و آلودگی منابع آب زیرزمینی است.

نتایج برازش مدل فروندلیچ به داده‌های رهاسازی علف‌کش در هر یک از مراحل شست‌وشو برای غلظت‌های تعادلی مختلف در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج جدول ۴ نشان می‌دهند با افزایش غلظت تعادلی، ضریب واجذب و مقدار رهاسازی در خاک افزایش یافته، طوری که بیشترین مقدار ضریب واجذب مربوط به غلظت‌های تعادلی ۱/۵ و ۲ و به ترتیب برابر با ۰/۵۱ و ۰/۵۲ و بیشترین مقدار ضریب $1/n_d$ که نشان‌دهنده شدت رهاسازی است نیز مربوط به همین دو غلظت است. افزون بر این مقادیر ضرایب K_{fd} و $1/n_d$ برای مدل برازش داده‌شده به کل علف‌کش رهاسازی شده در پایان مراحل شست‌وشو به ترتیب برابر با ۰/۷۴ و ۰/۸۷، به دست آمد. بر پایه نتایج به‌دست‌آمده بین ضرایب 1/n فرآیندهای جذب و رهاسازی علف‌کش در تیمار آزمایشگاهی اختلاف کمی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود پسماند کم در جذب است. مقدار ضریب پسماند محاسبه شده برابر با ۰/۸۸و کمتر از یک است که نشان می‌دهد به رغم پسماند کم، فرآیند جذب علف‌کش در این خاک به طور کامل برگشت‌پذیر نیست. وجود پسماند در بررسی‌های جذب و رهاسازی بسیاری از علف‌کش‌ها از جمله متری‌بیوزین گزارش شده است (Khodaverdiloo and Homaee, 2008). برخی محققان نشان داده‌اند که در خاک با مقدار زیاد ماده آلی، رهاسازی متری‌بیوزین حتی پس از ده چرخه پی در پی شست‌وشو به طور کامل انجام نمی‌شود (Drori *et al.*, 2005). بر پایه گزارش برخی پژوهشگران پسماند می‌تواند بر اثر پخشیدگی مولکول‌های علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و جذب در این منافذ یا تشکیل پیوند شیمیایی غیرقابل برگشت باشد. بنابراین مقدار رس و ماده آلی خاک و حلالیت آبی علف‌کش به‌طور قابل‌توجهی پدیده پسماند را تحت تأثیر قرار خواهند داد (Gee and Bauder, 1986). در پژوهش حاضر با توجه به اینکه مقدار رس و ماده آلی خاک کم و مکانیسم پیوند علف‌کش مورد بررسی از نوع پیوند هیدروژنی ضعیف است و از سوی دیگر حلالیت آبی مولکول‌های علف‌کش زیاد است، مهمترین دلیل پسماند را پخشیدگی مولکول‌های علف‌کش به درون منافذ ریز خاک و جذب در این منافذ می‌توان دانست.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۴- نتایج برازش مدل فروندلیچ به داده‌های رهاسازی علف‌کش پس از هر مرحله شست‌وشو در تیمار آزمایشگاهی
Table 4. Results of Freundlich model fitting on herbicide desorption data after every washing step under laboratory condition

غلظت تعادلی Equilibrium C (mg/L)	مدل Model	ضریب جذب فروندلیچ در فرآیند رهاسازی K_{fd}	ثابت فروندلیچ در فرآیند رهاسازی $1/n_d$	ضریب تعیین مدل R^2
0.50	$S = 0.27C^{2.3}$	0.25	0.43	0.96
0.75	$S = 0.25C^{2.13}$	0.27	0.46	0.98
1.00	$S = 0.38C^{1.97}$	0.38	0.51	0.97
1.50	$S = 0.51C^{1.76}$	0.51	0.56	0.99
2.00	$S = 0.52C^{1.68}$	0.52	0.59	0.96

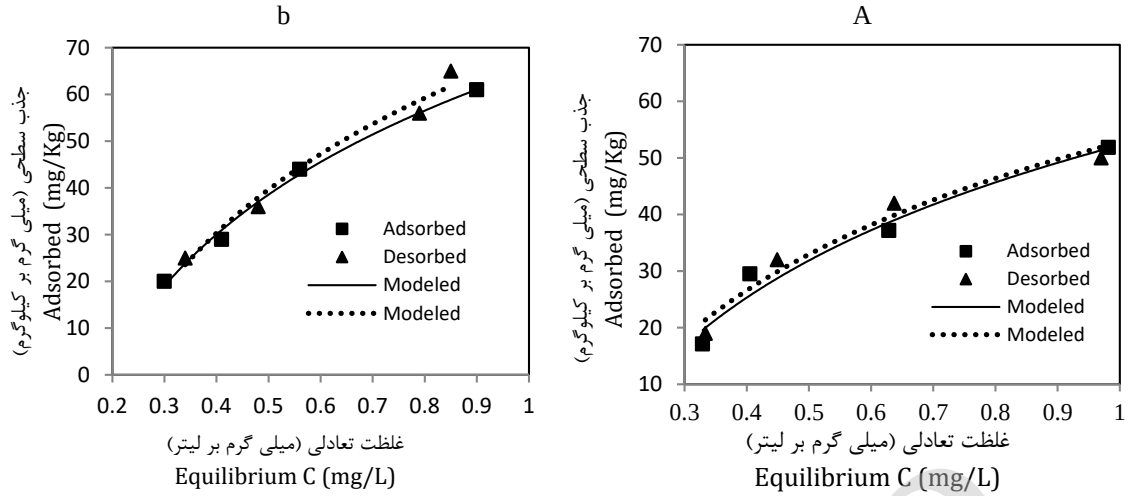
نمودارهای حاصل از برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش در تیمارهای سم-آبیاری و سم‌پاشی معمولی در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود در هر دو تیمار مزرعه‌ای روند کلی جذب سطحی غیرخطی بوده و با افزایش غلظت تعادلی از شدت جذب سطحی کاسته شده است که مشخصه جذب سطحی فروندلیچ است. همچنین بر پایه نمودار شکل ۳، روند کلی ایزوترم رهاسازی نیز غیرخطی بوده و از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند که در آن با افزایش غلظت تعادلی، مقدار رهاسازی افزایش می‌یابد.

همان‌طور که نمودارهای شکل ۳ نشان می‌دهند در تیمار سم‌پاشی معمولی روند و مختصات فرآیندهای جذب و رهاسازی یکسان بوده و این دو نمودار تقریباً بر هم منطبق شده‌اند. این موضوع نشان‌دهنده عدم وجود پسماند بین فرآیندهای جذب و رهاسازی است. اما در تیمار سم-آبیاری به رغم روند یکسان نمودارهای جذب و واجذب، مختصات معادلات جذب و رهاسازی اندکی با هم متفاوت است. این تفاوت نمایان‌گر وجود پسماندی ضعیف در فرآیند جذب-رهاسازی است.

در شکل ۴، ایزوترم جذب سطحی علف‌کش و رهاسازی آن پس از هر مرحله شست‌وشو در تیمارهای مزرعه‌ای ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود در تیمار سم‌پاشی معمولی پس از چهار مرحله شست‌وشو ۹۹ درصد علف‌کش از خاک رهاسازی شده است. برگشت‌پذیر بودن کامل فرآیند جذب سطحی در این تیمار نشان‌دهنده نگهداشت ضعیف علف‌کش در خاک این تیمار است. احتمال می‌رود که مکانیسم جذب سطحی علف‌کش پیوندهای هیدروژنی ضعیف بر سطح ذرات بوده که به آسانی بر اثر رقابت با مولکول‌های آب شکسته شده‌اند. سپس مولکول‌های علف‌کش تشکیل کمپلکس‌های آب‌دوست داده و بر اثر شست‌وشو به درون محلول رهاسازی شده‌اند. این نتیجه با یافته‌های دیگر پژوهشگران مطابقت دارد (Khodaverdiloo and Homaee, 2008; Lagat *et al*., 2011).

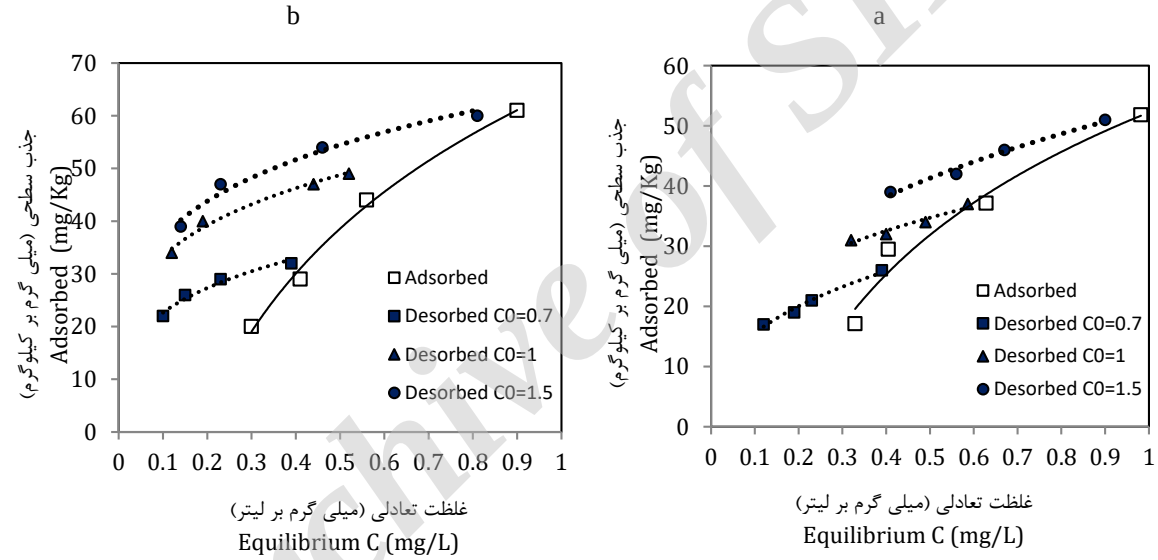
بر پایه نمودارهای شکل ۴، حدود ۹۴ درصد علف‌کش جذب سطحی شده در تیمار سم-آبیاری در پایان مراحل شست‌وشو به خاک رهاسازی شده است. این موضوع نشان می‌دهد که مکانیسم پیوندی علف‌کش در خاک از نوع فیزیکی ضعیف بوده و با افزایش رطوبت خاک طی شست‌وشو و رقابت با مولکول‌های آب برای مکان‌های پیوندی، مولکول‌های علف‌کش به آسانی رهاسازی شده‌اند. نگهداشت و عدم رهاسازی بخش ناچیز علف‌کش را می‌توان به پخشیدگی مولکول‌های سم به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و جذب در این منافذ با افزایش رطوبت خاک نسبت داد.

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۳- ایزوترم‌های جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش در خاک تیمارهای سم‌پاشی معمولی (a) وسم-آبیاری (b)

Fig. 3- adsorption and desorption isotherms of herbicide in soil treated with conventional spraying (a) and herbigation (b)



شکل ۴- ایزوترم‌های جذب سطحی علف‌کش و رهاسازی آن پس از هر مرحله شست‌وشو در خاک تیمار سم‌پاشی (a) و تیمار سم-آبیاری (b)

Fig. 4- Adsorption and desorption isotherms of herbicide after every soil washing step for conventional spraying (a) and herbigation (b) treatments

جدول ۵ نتایج حاصل از برازش مدل‌های خطی و فروندلیچ را به داده‌های جذب سطحی علف‌کش در دو تیمار مزرعه‌ای نشان می‌دهد.

بر پایه نتایج جدول ۵، ضریب جذب K_{fa} در تیمار سم‌پاشی معمولی و سم-آبیاری به ترتیب برابر با ۰/۵۶ و ۰/۷۹ است که در محدوده ضرایب جذب گزارش شده برای علف‌کش متری‌بیوزین است (Goodman, 2004; Koumanov *et al*., 2009; Maheswari and Ramesh, 2007). همان‌طور که دیده می‌شود، ضریب K_{fa} در تیمار سم-آبیاری بیشتر از تیمار سم‌پاشی معمولی است. پژوهشگران مختلف نشان داده‌اند که به‌طور کلی برای جذب سطحی علف‌کش‌ها وجود دو عامل در خاک ضروری است؛ یکی مکان‌های پیوندی و دیگری سهولت دسترسی به این مکان‌ها (Maheswari and Ramesh, 2007). کمتر بودن رطوبت خاک هنگام افزودن سم در تیمار سم‌پاشی معمولی نسبت به تیمار سم-آبیاری از یک سو سبب

Archive of SID
www.SID.ir

آب‌گریز شدن سطوح ماده آلی و کاهش دسترسی به مکان‌های پیوندی آن و از سویی دیگر باعث کاهش پخشیدگی و دسترسی به مکان‌های پیوندی درون منافذ ریز می‌شود که هر دو این عوامل بر کمتر بودن ضریب جذب در تیمار سم‌پاشی معمولی تأثیر می‌گذارند. بر پایه نتایج این جدول، مقادیر $1/n_a$ (نشان‌دهنده شدت جذب) در هر دو تیمار کمتر از یک است که نشان می‌دهد شیب اولیه منحنی ایزوترم با توجه به غلظت در فاز محلول غیر خطی و منحنی از نوع L-Type است.

در جدول ۶، نتایج برازش مدل فروندلیچ به داده‌های رهاسازی علف‌کش در هر یک از مراحل شست‌وشو برای غلظت‌های تعادلی مختلف در تیمارهای مزرعه‌ای ارائه شده است. همان‌طور که نتایج جدول ۶ نشان می‌دهند در هر دو تیمار با افزایش غلظت تعادلی، ضرایب واجذب افزایش یافته به‌نحوی که بیشترین مقدار ضریب واجذب مربوط به غلظت تعادلی ۱/۵ و در تیمار سم‌پاشی معمولی و سم-آبیاری به ترتیب برابر با ۰/۶۴ و ۰/۵۲ شده است. بر پایه نتایج این جدول ضرایب واجذب در تیمار سم‌پاشی معمولی بیشتر و نشان‌دهنده رهاسازی بیشتر علف‌کش در این تیمار است. مقادیر ضریب $1/n_d$ نیز در تیمار سم‌پاشی معمولی بیشتر است که شدت بیشتر رهاسازی را نشان می‌دهد.

جدول ۵- نتایج برازش مدل‌های خطی و فروندلیچ به داده‌های جذب سطحی علف‌کش در خاک تیمارهای مزرعه‌ای
Table 5. Results of linear and Freundlich fittings on herbicide adsorbed data under field conditions

مدل Model	تیمار Treatment	معادلات Equations	K_d	K_{fa}	$1/n_a$	R^2
خطی Linear	سم‌پاشی معمولی Conventional spraying	S= 0.54C+0.98	0.54	-	-	0.89
	سم-آبیاری Herbigation	S= 0.65C+0.23	0.65	-	-	0.93
فروندلیچ Freundlich	سم‌پاشی معمولی Conventional spraying	$S = 0.56C^{1.12}$	-	0.56	0.89	0.97
	سم-آبیاری Herbigation	$S = 0.79C^{1.09}$	-	0.79	0.91	0.99

جدول ۶- نتایج برازش مدل فروندلیچ به داده‌های رهاسازی علف‌کش پس از هر مرحله شست‌وشو در تیمارهای مزرعه‌ای
Table 6. Results of Freundlich fitting on herbicide desorption data after every washing step under field treatments

تیمار Treatment	غلظت تعادلی (میلی‌گرم بر لیتر) Equilibrium C (mg/L)	مدل Model	K_{fd}	$1/n_d$	R^2
سم‌پاشی معمولی Conventional spraying	0.75	$S = 0.42C^{2.4}$	0.42	0.41	0.97
	1.00	$S = 0.57C^{2.15}$	0.57	0.46	0.94
	1.50	$S =0.64C^{2.04}$	0.64	0.48	0.98
سم-آبیاری Herbigation	0.75	$S =0.36C^{2.27}$	0.36	0.39	0.96
	1.00	$S = 0.42C^{2.45}$	0.42	0.40	0.98
	1.50	$S = 0.52C^{2.34}$	0.52	0.42	0.96

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۷- نتایج برازش مدل فروندلیچ به کل علف‌کش رهاسازی شده در خاک تیمارهای مزرعه‌ای
Table 7. Results of Freundlich fitting on total herbicide desorption under field treatments

R^2	$1/n_d$	K_{fd}	مدل Model	تیمار Treatment
0.89	0.89	0.98	$S = 0.98C^{1.05}$	سم‌پاشی معمولی Conventional spraying
0.99	0.88	0.75	$S = 0.75C^{1.13}$	سم-آبیاری Herbigation

جدول ۷ نتایج حاصل از برازش مدل فروندلیچ به کل علف‌کش رهاسازی شده در پایان مراحل شست‌وشو را نشان می‌دهد. بر پایه نتایج ارائه شده در این جدول ضریب رهاسازی K_{fd} و شدت رهاسازی $1/n_d$ در تیمار سم‌پاشی معمولی بیشتر از تیمار سم-آبیاری است. درواقع در سم‌پاشی معمولی، فرآیند پخشیدگی علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای به دلیل رطوبت کم خاک انجام نشده و مولکول‌های علف‌کش در سطح خارجی خاک‌دانه‌ها تجمع می‌یابند. این مسأله سبب تسهیل رهاسازی این ماده ضمن فرآیند شست‌وشو می‌شود. در حالی که در تیمار سم-آبیاری وجود رطوبت زیاد در خاک هنگام افزودن سم سبب پخشیدگی مولکول‌های علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و تشکیل پیوند در این منافذ می‌شود. بدین ترتیب مولکول‌های سم به دام افتاده و رهاسازی آنها کمتر انجام می‌شود.

جدول‌های ۵ و ۷ نشان می‌دهند که ضرایب 1/n فرآیندهای جذب و رهاسازی علف‌کش در تیمار سم‌پاشی معمولی اختلاف خیلی کمی با هم دارند و ضریب پسماند تقریباً برابر با یک است که نشان‌دهنده عدم وجود پسماند در این تیمار است. لیکن در تیمار سم-آبیاری ضریب پسماند کوچکتر از یک و برابر با ۰/۹۶ است که وجود پسماند کمی را در این تیمار تأیید می‌کند.

ضرایب K_{OC} برای تیمارهای سم‌پاشی معمولی و سم-آبیاری به ترتیب برابر با ۱۱۲/۵۰ و ۱۳۵/۴۱ محاسبه شد. با توجه به این مقادیر احتمال آب‌شویی علف‌کش به لایه‌های زیرین خاک و آلودگی منابع آب زیرزمینی در تیمار سم‌پاشی معمولی بیشتر است.

مقایسه ضرایب جذب به‌دست‌آمده در تیمارهای آزمایشگاهی و مزرعه‌ای در جدول‌های ۳ و ۵ نشان می‌دهد که مقدار K_{fa} در تیمار آزمایشگاهی بیشتر است. زیرا در این تیمار از یک سو نسبت آب/خاک بیشتر خاصیت آبدوستی یا هیدروفیلیک ماده آلی را بیشتر کرده و قابلیت دسترسی به مکان‌های جذبی آب‌دوست را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر رطوبت زیاد خاک و تکان‌های شدید در روش پیمانه‌ای پخشیدگی به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و جذب قوی‌تر در این منافذ را تسهیل می‌کند.

مقایسه ضرایب رهاسازی علف‌کش در تیمار آزمایشگاهی و تیمارهای HRB و CS نشان می‌دهد که حداکثر رهاسازی در تیمار سم‌پاشی معمولی انجام شده است. رطوبت کمتر خاک در این تیمار عامل کاهش پخشیدگی مولکول‌های علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای و تجمع آنها در سطح خارجی خاک‌دانه‌هاست این موضوع رهاسازی بیشتر علف‌کش را سبب می‌شود. در حالی که در تیمارهای سم-آبیاری و آزمایشگاهی با افزایش رطوبت خاک از یک سو مکان‌های جذبی در سطح ماده آلی افزایش می‌یابد و از سویی دیگر پخشیدگی علف‌کش به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای امکان دسترسی به مکان‌های جذبی جدید و نگهداشت قوی‌تر علف‌کش در این تیمارها را سبب می‌شود. بدین ترتیب رهاسازی علف‌کش کاهش می‌یابد.

در تیمارهای آزمایشگاهی و سم-آبیاری جذب شدیدتر و رهاسازی کمتر علف‌کش عامل ایجاد پدیده پسماند است. لیکن در تیمار سم‌پاشی معمولی نگهداشت

Archive of SID
www.SID.ir

ضعیف و رهاسازی آسان کل علف‌کش در پایان چهار مرحله شست‌وشو سبب شده که فرآیند جذب- رهاسازی با پسماندی همراه نباشد.

مقایسه ضرایب K_{OC} تیمارهای مختلف نشان می‌دهد که کمترین مقدار این ضریب مربوط به تیمار CS و بیشترین آن مربوط به تیمار آزمایشگاهی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که علف‌کش متری‌بیوزین بیشترین قابلیت تحرک را در تیمار CS و کمترین آن را در تیمار آزمایشگاهی خواهد داشت و روند قابلیت تحرک علف‌کش متری‌بیوزین در خاک تیمارهای مختلف آزمایشی به صورت تیمار آزمایشگاهی < تیمار سم- آبیاری < تیمار سم‌پاشی است.

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که رفتار جذب سطحی و رهاسازی علف‌کش‌ها در خاک به ویژگی‌های خاک و علف‌کش و نیز نوع روش اندازه‌گیری بستگی دارد. در خاک مورد آزمون به سبب کم بودن مقدار رس و ماده آلی جذب علف‌کش ضعیف بوده و رهاسازی آن از خاک پس از پایان چهار مرحله شست‌وشو زیاد است. افزون بر این علف‌کش مورد استفاده در این پژوهش قطبی بوده و حلالیت آبی بالایی دارد. این ویژگی سبب شده تا جذب آن در خاک شدیداً به مقدار رطوبت خاک وابسته باشد. به‌نحوی که در صورت کاربرد علف‌کش به صورت سم‌آبیاری در مزرعه و در نمونه‌های آزمایشگاهی به صورت سوسپانسیون، به سبب زیاد بودن مقدار رطوبت خاک از یک سو خاصیت آب‌دوستی ماده آلی افزایش یافته و تعداد مکان‌های جذبی آن زیاد می‌شود و از سوی دیگر علف‌کش به آسانی به درون منافذ بین خاک‌دانه‌ای پخشیده شده و با مکان‌های جذبی جدید پیوند برقرار می‌کند. بنابراین جذب سطحی علف‌کش در این تیمارها نسبت به تیمار سم‌پاشی معمولی که در آن مقدار رطوبت خاک کمتر است، در کوتاه مدت بیشتر و مقدار رهاسازی آن کمتر خواهد بود. البته با گذشت زمان ممکن است رفتار جذب سطحی علف‌کش در این تیمارها تغییر کند. این موضوع ضرورت مطالعه کینتیک جذب و رهاسازی در شرایط مزرعه را آشکار می‌سازد. افزون بر این نوع روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری جذب سطحی و رهاسازی بر نتایج آزمایش‌ها تأثیرگذار است. مقایسه نتایج نشان می دهد که روش پیمانه‌ای در مقایسه با روش سانتریفیوژ مقدار جذب را بیش برآورد و مقدار رهاسازی را کم برآورد می‌کند. تکان دادن شدید ممکن است دلیل جذب بیشتر و رهاسازی کمتر در روش پیمانه‌ای باشد. زیرا تکان دادن زیاد از یک سو سبب فروپاشی خاک‌دانه‌ها شده و مکان‌های جذبی جدیدی ایجاد می‌کند و از سویی دیگر پخشیدگی به درون منافذ ریز و دسترسی به مکان‌های جذبی جدید و ایجاد پیوندهای قوی و برگشت‌ناپذیر را تسهیل می‌کند.

منابع

Asadi Kapourchal, So., Asadi Kapourchal, Sa., Pazira, E. and Homaee, M., 2009. Assessing radish (*raphanus sativus* L.) potential for phytoremediation of Lead- contaminated soils resulting from air pollution. Soil Plant Environment Journal.. 55(5), 202-206.

Atafar, Z., Mesdaghinia, J., Nouri, M., Homaee, M., Yunesian, M., Ahmadimoghadam, M. and Mahvi, A.H., 2010. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. Environmental Monitoring Assessment. 160, 83-89.

Babaeian, E., Homaee, M. and Rahnemaie, R., 2012. Enhancing phytoextraction of lead contaminated soils by carrot (Daucus carrota) using synthetic and natural chelates. Journal of Water and Soil. 26(3), 607-618. (In Persian with English abstract).

Archive of SID
www.SID.ir

Babaeian, E. and Homaee, M., 2011. Enhancing lead phytoextraction of land cress (Barbara verna) using aminopolycarboxylic acids. Journal of Water and Soil. 24(6), 1142-1150. (In Persian with English abstract).

Benoit, P., Perceval, J., Stenrod, M.,Moni, C., Eklo, O, Barriuso, E. and Sveistrupt, J., 2007. Availability and biodegradation of metribuzin in alluvial soils as affected by temperature and soil properties. Weed Research. 47, 517–526.

Davari, M. and Homaee, M., 2012. A new yield multiplicative model for simultaneous phytoextraction of Ni and Cd from contaminated soils. Journal of Water and Soil. 25(6), 1332-1343. (In Persian with English abstract).

Drori, Y., Aizenshat, Z. and Chefetz, B., 2005. Sorption–desorption behavior in soils irrigated with reclaimed wastewater. Soil Science Society of America Journal. 69, 1703–1710.

ElSayed, E.M. and Prasher, S.O., 2013. Effect of the presence of nonionic surfactant Brij35 on the mobility of metribuzin in soil. Applied Science. 3, 469-489.

Gee, G.W. and Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis.. In: Klute, A (Eds.), Methods of soil analysis. Part 1. Second ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. pp. 383–411.

Goodman, N., 2004. Private pesticide applicator training manual. University of Minnesota Extension Service.

Henriksen, T., Svensmark, B. and Juhler, R.K., 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. Journal of Environmental Quality. 33, 619–627.

Jafarnejadi, A.R., Homaee, M. and Sayyad, Gh.A., 2011. Large scale spatial variability of accumulated cadmium in the wheat farm grains. Soil and Sediment Contamination Journal. 20(1), 93-99

Jafarnejadi, A.R., Homaee, M., Sayyad, Gh.A. and Bybordi, M., 2012. Evaluation of main soil properties affecting Cd concentrations in soil and wheat grains on some calcareous soils of Khuzestan Province. Journal of Water and Soil Conservation. 19(2), 149-164. (In Persian with English abstract).

Jafarnejadi, A.R., Sayyad, Gh.A., Homaee, M. and Davamei, A.H., 2013. Spatial variability of soil total and DTPA-extractable cadmium caused by long-term application of phosphate fertilizers, crop rotation and soil characteristics. Environmental Monitoring Assessment. 185, 4087-4096. (In Persian with English abstract).

Kah, M. and Brown, C.D., 2007. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55, 2312–2322.

Khodaverdiloo, H. and Homaee, M., 2008. Modeling Cadmium and Lead phytoextraction from contaminated soils. Polish Journal of Soil Science. 2(2), 149-162.

Khoury, R., Coste C.M. and Kawar N.S., 2006. Degradation of metribuzin in two soil types of Lebanon, Journal of Environmental Science and Health, Part B. 41(6), 795-806.

Koumanov, K.S., Rankova, Z. and Kolev, K., 2009. Herbigation in a Cherry Orchard – Translocation and Persistence of Pendimethalin in the Soil. Environmental Science Technology. 29, 6271–6281.

Archive of SID
www.SID.ir

Lagat, S. C., Lalah, J. O., Kowenje, C. O. and Getenga, Z. M., 2011. Metribuzin mobility in soil column as effected by environmental and physico-chemical parameters in Mumias sugarcane. Journal of Agricultural and Biological Science. 6(3), 27-33.

Lopez-Pineiro, A., Pena D., Albarran, A., Becerra, D. and Sanchez-Llerena, J., 2013. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. Journal of Environmental Management. 122, 76-84.

Maheswari S.T. and Ramesh A., 2007. Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils. Environmental Monitoring and Assessment. 127(1-3), 97-103.

Majumdar, K. and Singh, N., 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. Chemosphere. 66, 630–637.

Page, A.L., Miller R.H., and Keeney, D.R., 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2—Chemical and Microbiological Properties, Second ed. American Society of Agronomy, Madison, WI,. pp. 181–197.

Pot,V., Benoit, P., LeMenn, M., Eklo, O.M., Sveistrup, T. and Kvarnerc, J., 2011. Metribuzin transport in undisturbed soil cores under controlled water potential conditions: experiments and modeling to evaluate the risk of leaching in a sandy loam soil profile. Pest Management Science. 67, 397– 407.

Roy, C., Gaillardon, P. and Montfort, F., 2000. The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. Pest Management. Science. 56, 795–803.

Singh, N., 2009. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. 168, 233–237.

Sumner, M.E. and Miller, W.P., 1996. Cation exchange capacity, and exchange coefficients. In: Sparks, D.L. (Eds.), Methods of soil analysis. Part 2: Chemical properties (3rd ed.). ASA, SSSA, CSSA, Madison, WI.

Villaverde, J. Kah, M. and Brown, C.D., 2008. Adsorption and degradation of four acidic pesticides in soils from southern Spain. Pest Management Science. 64, 703–710.

Walkley, A. and Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. Soil Science. 63, 251-263.

Archive of SID

www.SID.ir

Environmental Sciences Vol.15 / No.2 / Summer 2017

111-128

Adsorption and desorption of herbicides in soil under field and laboratory conditions

Elham Noshadi[1], Mehdi Homaee[2*] and Mohammad Mahmoudian Shoushtari[3]

[1] Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
[2] Department of Irrigation and Drainage, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
[3] Water Department, Faculty of Engeenering, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran

Received: 2016.06.29 **Accepted:** 2017.08.24

Noshadi, E., Homaee, M., Mahmoudian shoushtari M. 2017. Adsorption and desorption of herbicides in soil under field and laboratory conditions. Environmental Sciences, 15(2): 111-128.

Introduction: Contamination from agricultural inputs, particularly herbicides, is one of the most important environmental challenges and the use of modern technologies such as herbigation has intensified this problem. Thus, employing optimal management strategies based on knowledge of herbicide behaviour and processes in soil is necessary. The objective of this study was to assess quantitatively the herbicide adsorption-desorption behaviour in soil in the laboratory and under real field conditions.

Materials and methods: Consequently, metribuzin was applied to the experimental plots using the herbigation (HRB) and conventional spraying (CS) methods, and to laboratory samples. After inspecting the adsorption and desorption behaviour of herbicide by batch and centrifugal methods, different models of equilibrium adsorption were fitted to the data.

Results and discussion: Results indicated that, due to the low amount of organic matter and clay in the soil, herbicide adsorption was generally weak in all three types of treatment and that the overall process followed the Freundlich model. The results further showed that in all three treatments because of the adsorption mechanism's weak hydrogen bond, a large portion of the adsorbed molecules desorbed after four washing cycles. However, in the laboratory and herbigation treatments, the amount desorbed was relatively less and, due to the diffusion of molecules into inter-aggregate pores, a small hysteresis can be seen.

Conclusion: In conclusion the results show, the adsorption amount in laboratory and herbigation treatments is greater than conventional spraying treatments due to a higher moisture level in the soil and increased

* Corresponding Author. *E-mail Address*: mhomaee@modares.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

hydrophilic sites on organic matters and diffusion within the inter-aggregate pores. Therefore, the methods of pesticide application affect the adsorption and desorption behaviour of it. So pesticide application by herbigation is suggested in order to reduce losses and increase efficiency in the field.

Keywords: Adsorption, Conventional spraying, Desorption, Herbigation.

Archive of SID

www.SID.ir