

# بررسی روند تجزیه و تعیین نیمه عمر علف‌کش تیوبنکارب (ساترن) در آب شالیزارهای مازندران

مجتبی محمودی<sup>۱\*</sup>، رسول راهنمایی<sup>۲</sup>، علی اسحاقی<sup>۳</sup> و ساره رجبی انگره<sup>۴</sup>

۱- استادیار پژوهش مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران

۲- دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار پژوهش مؤسسه تحقیقات واکسن و سرم سازی رازی

۴- کارشناس ارشد مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران

\*Email: mmahmoudip@gmail.com

## چکیده

مدت زمانی که علف‌کش پایدار و فعال می‌ماند از دیدگاه کشاورزی و محیط زیست اهمیت فراوانی دارد. باقی‌مانده علف‌کش ممکن است خطر زیست‌محیطی داشته یا روی محصول تناوبی اثر بگذارد. برای کاهش خسارت احتمالی علف‌کش‌ها به محیط زیست و محصولات جایگزین بعدی درک کامل فرایند جذب و تجزیه آن‌ها در خاک بسیار حیاتی می‌باشد. به این منظور، آزمایشی در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با مصرف علف‌کش تیوبنکارب (ساترن) در غلظت‌های صفر، ۶ و ۱۲ لیتر در هکتار قبل از مرحله دو برگی شدن علف هرز سوروف در دو منطقه دشت‌ناز ساری و قراخیل قائم‌شهر در سه تکرار انجام شد. در این تحقیق روند تجزیه علف‌کش تیوبنکارب در آب مزارع شالیزاری بررسی شد. نتایج نشان داد که غلظت تیوبنکارب در ابتدا با شیب تندی کاهش یافته و سپس به یک حالت ثابت و تعادل از نظر غلظت می‌رسد. محاسبات نشان داد که تابع کینتیک مرتبه اول به بهترین نحو تغییرات غلظت تیوبنکارب با زمان را پیش‌بینی می‌کند. بر این اساس نیمه‌عمر تیوبنکارب در آب شالیزار دشت‌ناز به‌طور متوسط ۲/۷ روز و در آب شالیزار قراخیل ۳/۲ روز محاسبه گردید.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب و خاک، برنج، تجزیه، تیوبنکارب، نیمه‌عمر

## مقدمه

در استان مازندران سالانه حدود ۵۵۰۰ تن آفت‌کش مصرف می‌شود که از این مقدار ۳۵۰۰ تن در خاک‌های شالیزاری مصرف می‌شوند (داده‌های منتشر نشده، مدیریت حفظ نباتات استان مازندران).

## بررسی روند تجزیه و تعیین نیمه عمر علف کش تیوبنکارب در آب شالیزارهای ..... محمودی و همکاران

مصرف علف کش ها در اکوسیستم های کشاورزی عمدتاً باعث صدمه به محیط زیست شده و سلامت بشر را به شدت تهدید می کنند (کواپلی و همکاران، ۲۰۰۶؛ دویلده و همکاران، ۲۰۰۹)، علف کش تیوبنکارب (I-[4-chlorophenyl)methylsulfanyl]-N,N-diethyl-formamide) از گروه کارباموتیوات ها با نام تجاری ساترن<sup>۱</sup>، در شالیزارهای استان مازندران در سطح وسیعی مصرف می شود. تیوبنکارب علف کشی سیستمیک است و به صورت پیش رویشی برای مبارزه با علف های هرز پهن برگ و جگن ها در مزارع برنج بکار می رود. این علف کش توسط ریشه ها و اندام های هوایی جذب و سپس به سمت نقاط انتهایی ساقه منتقل و مانع تقسیم و بزرگ شدن سلول ها می شود (کواپلی و همکاران، ۲۰۰۶). تیوبنکارب علف کشی نسبتاً غیر متحرک است و بنابراین در چند سانتی متر اول خاک تجمع می یابد. مطالعات آزمایشگاهی و گلخانه ای نشان داده است که پس از شستشو با جریان غیر اشباع و اشباع به ترتیب بیش از ۹۳ و ۷۰٪ تیوبنکارب، در یک سانتی متر بالای خاک باقی می ماند که نشان دهنده جذب سطحی شدیدی تیوبنکارب می باشد (دوران و همکاران، ۲۰۰۸؛ براورمن و همکاران، ۱۹۹۰). جذب سطحی علف کش ها روی ذرات خاک می تواند آن ها را از تجزیه و اتلاف<sup>۲</sup> در محیط آب در امان نگه دارد و باعث افزایش نیمه عمر آن ها شود.

مطالعات نشان داده است که در مجاورت خاک نیمه عمر تیوبنکارب به شدت افزایش می یابد. نیمه عمر تیوبنکارب در خاک های غرقاب استرالیا بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ روز، در خاک های غرقاب ژاپن ۱۰۰ روز، و در خاک های غرقاب آمریکا حدود ۲۰۰ روز تعیین شده است (کواپلی و همکاران، ۲۰۰۶). همچنین مطالعات دیگر که در شرایط غیر غرقاب انجام شده است نشان می دهد که نیمه عمر تیوبنکارب بین ۱۰ تا ۷۷ روز تغییر می کند. این دامنه نسبتاً طولانی اثر شرایط محیطی را نشان می دهد ((کواپلی و همکاران، ۲۰۰۶؛ براورمن و همکاران، ۱۹۹۰). در این تحقیق روند تجزیه و نیمه عمر تیوبنکارب در شرایط شالیزارهای استان مازندران مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش ها

به منظور بررسی روند تجزیه و نیمه عمر علف کش تیوبنکارب در شرایط شالیزارهای استان مازندران آزمایشی مزرعهای در دو منطقه مختلف از نظر ویژگی های اقلیمی و خاکی (ایستگاه تحقیقات کشاورزی دشت ناز ساری و ایستگاه تحقیقات کشاورزی قراخیل قائم شهر) در سه تکرار به اجرا در آمد. تیمارها شامل بدون مصرف علف کش (شاهد)، مقدار توصیه شده علف کش (توصیه توسط شرکت تولید کننده علف کش) و دو برابر مقدار توصیه شده بودند. فرمولاسیون این علف کش امولسیون (EC)

1- Saturn

2 - Dissipation

می‌باشد. کرت‌های آزمایشی با ابعاد ۵×۴ متر و یک متر فاصله بین آن‌ها در نظر گرفته شد. بین بلوک‌ها دو متر فاصله قرار داده شد. مرز بین کرت‌ها توسط پوشش پلاستیکی پوشیده شده و ورودی آب و خروجی زه آب کاملاً جدا از یکدیگر در نظر گرفته شد. تیوبنکارب در غلظت‌های ۶ و ۱۲ لیتر در هکتار قبل از مرحله دو برگی شدن علف هرز سوروف (*Echinochloa spp*) مصرف شد. قبل از اعمال تیمارها، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها (مانند بافت خاک، درصد کربن آلی، درصد آهک، pH و EC) بر اساس روش‌های استاندارد (بیچ و همکاران، ۱۹۸۲) اندازه‌گیری شد. بعد از مصرف علف‌کش‌ها، نمونه‌های آب در فواصل زمانی مختلف صفر (یک ساعت پس از مصرف علف‌کش)، ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ روز جمع‌آوری و آنالیز شدند. برای جمع‌آوری نمونه آب، در هر کرت چهار لوله پلیکا مشبک با قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر و طول ۴۰ سانتی‌متر قرار داده شدند. در فواصل زمانی مذکور ابتدا آب داخل لوله با سرنگ خارج و سپس از آن‌ها نمونه‌برداری و نمونه‌های چهار لوله (در هر کرت) با هم مخلوط و به‌عنوان نمونه مرکب به آزمایشگاه منتقل شدند. نمونه‌ها در آزمایشگاه صاف و برای تعیین غلظت علف‌کش موردنظر، پس از عصاره‌گیری به روش کاواکامی و همکاران (۲۰۰۷) توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آنالیز قرار گرفتند. برازش داده‌ها با کمک نرم‌افزارهای Excel و SPSS انجام شد.

### نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت تیوبنکارب در نمونه‌های آب شالیزار از زمان مصرف تا ۶۰ روز پس از اعمال تیمارها به تفکیک دو ایستگاه تحقیقاتی دشت‌ناز و قراخیل و در دو سطح  $T_1$  و  $T_2$  (غلظت‌های علف‌کش) در شکل ۱ نشان داده شده است. از توابع مختلف برای توصیف داده‌های آزمایشی استفاده شد. محاسبات نشان داد که تابع کینتیک مرتبه اول (معادله ۱) به بهترین نحو تغییرات غلظت تیوبنکارب با زمان را پیش‌بینی می‌کند:

$$C_t = C_0 \exp(-kt) + A \quad (\text{معادله ۱})$$

که در آن  $C_t$ ، غلظت (میلی‌گرم در لیتر)،  $t$ ، زمان (روز)،  $k$ ، ثابت سرعت واکنش (بر روز) و  $A$ ، ثابتی است که نشان‌دهنده غلظت در حالت تعادل می‌باشد.

مقدار پارامترهای  $C_0$  و  $k$  از برازش معادله بر داده‌های آزمایشی به‌دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ به تفکیک برای هر دو ایستگاه ارائه شده است. داده‌ها نشان می‌دهد تطابق مناسبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت تیوبنکارب در آب دشت‌ناز و مقادیر محاسبه شده وجود دارد. بر مبنای متوسط  $k$  حاصل از تابع کینتیک مرتبه اول، نیمه‌عمر تیوبنکارب در آب شالیزار به‌طور متوسط ۲/۷

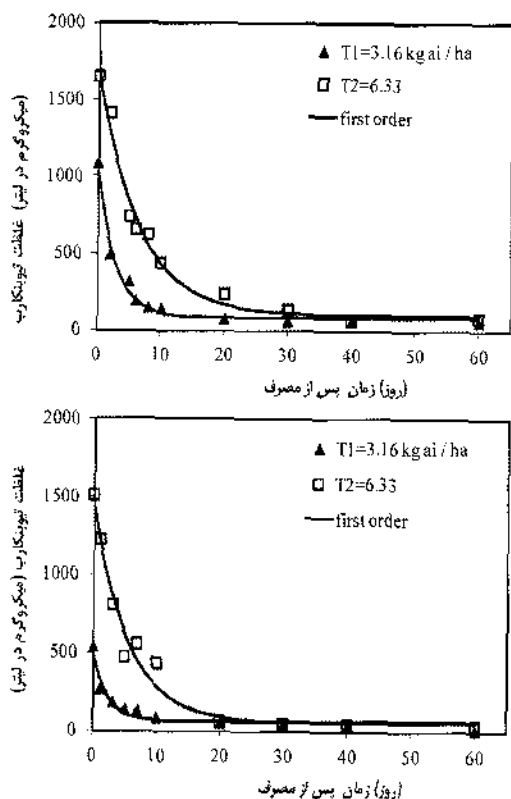
## بررسی روند تجزیه و تعیین نیمه عمر علف کش تیوبنکارب در آب شالیزارهای ..... محمودی و همکاران

روز به دست آمد. برازش معادله کینتیک مرتبه اول روی داده‌های اندازه‌گیری شده ایستگاه قراخیل نیز نشان داد که روند اتلاف تیوبنکارب از این معادله تبعیت می‌کند و متوسط نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار قراخیل ۳/۲ روز محاسبه گردید (شکل ۱).

جدول ۱ - ضرایب معادله کینتیک مرتبه اول برازش داده شده روی داده‌های اندازه‌گیری شده تیوبنکارب در محلول خاک ایستگاه‌های دشت‌ناز و قراخیل

$R^2$	$k$ ( $\text{day}^{-1}$ )	$c_0^*$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$A$ ( $\mu\text{g/L}$ )	تیمار	ایستگاه
۰/۹۳	۰/۴۴۱	۴۴۶/۶۹	۵۹/۲۴	$T_1$	دشت -
۰/۹۷	۰/۱۸۱	۱۴۱۱/۶۴	۵۴/۰۴	$T_2$	ناز
۰/۹۸	۰/۳۶۳	۱۰۰۰/۱۵	۸۲/۴۳	$T_1$	قراخیل
۰/۹۸	۰/۱۵۷	۱۶۰۵/۰۸	۱۰۲/۳۵	$T_2$	

داده‌های آزمایشی ایستگاه دشت‌ناز نشان دادند که غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار در نخستین مرحله نمونه‌برداری در تیمارهای  $T_1$  و  $T_2$  به ترتیب ۵۴۰ و ۱۵۱۰ میکروگرم در لیتر بود. بعد از پنج روز غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار به ۱۵۰ و ۴۷۰ میکروگرم در لیتر کاهش یافت که نشان‌دهنده اتلاف سریع آن می‌باشد. میزان کاهش در غلظت تیوبنکارب با گذشت زمان تدریجاً کاهش یافت. پس از گذشت حدود ۲۰ روز غلظت تیوبنکارب به یک حالت پایدار رسید و در هر دو تیمار تقریباً یکسان (۴۰ میکروگرم در لیتر) شد و تا پایان زمان نمونه‌برداری (۶۰ روز) کاهش خیلی کمی در آن مشاهده شد. کاهش آهسته غلظت تیوبنکارب تحت شرایط غرقاب و بی‌هوایی در مقایسه با شرایط هوایی نشان‌دهنده این است که میکروارگانیسم‌های هوایی مسئول تجزیه تیوبنکارب هستند (دوران و همکاران، ۲۰۰۶؛ ایشیکاوا و همکاران، ۱۹۷۷؛ کاواموتو و اورانو، ۱۹۹۰).



شکل ۱- کینتیک تجزیه تیونیکارب در آب شالیزار ایستگاه دشتناز (بالا) و قراخیل (پایین) در دو غلظت اولیه  $T_1$  و  $T_2$  (نقاط داده‌های آزمایشگاهی و خطوط معادله برازش شده کینتیک مرتبه اول را نشان می‌دهند).

داده‌ها نشان می‌دهند که غلظت تیونیکارب در نخستین مرحله نمونه‌برداری در ایستگاه قراخیل در تیمارهای  $T_1$  و  $T_2$  به ترتیب ۱۰۹۰ و ۱۶۵۰ میکروگرم در لیتر بود که تا حدودی بالاتر از غلظت‌های اندازه‌گیری شده در آب شالیزار دشتناز می‌باشند. بعد از شش روز مقدار تیونیکارب به ۱۹۰ و ۶۶۰ میکروگرم در لیتر کاهش یافت و در نهایت بعد از حدود ۳۰ روز پس از مصرف به غلظت ثابت ۷۰ میکروگرم در لیتر رسید.

از روند تجزیه تیونیکارب در آب شالیزارهای دشتناز و قراخیل چنین بر می‌آید که چنانچه آبیاری مزرعه ادامه می‌یافت و خاک در حالت غرقابی قرار داشت، احتمالاً تا مدت‌های طولانی‌تری غلظت تعادلی تیونیکارب در حد قابل‌ملاحظه‌ای (۴۰ تا ۷۰ میکروگرم در لیتر) باقی می‌ماند. رفتار داده‌ها در نیمه دوم دوره آزمایشی نشان‌دهنده وجود یک تعادل پویای جذب سطحی و رهاسازی بین

فاز جامد و محلول خاک می باشد (فونگ و همکاران، ۲۰۰۸). به عبارت دیگر، جذب سطحی تیوبنکارب روی سطح ذرات خاک موجب بافری شدن غلظت تیوبنکارب در فاز محلول شده است (کاواکامی و همکاران، ۲۰۰۷). از روی ضرایب به دست آمده از مدل، نیمه عمر تیوبنکارب در محلول خاک ایستگاه های دشت ناز و قراخیل به ترتیب ۲/۷ و ۳/۲ روز به دست آمد.

#### برخی از منابع مورد استفاده

1. Braverman MP, Dusky JA, Locascio SJ. and Hornsby AG, 1990. Sorption and Degradation of Thiobencarb in 3 Florida Soils. *Weed Science*. 38(6): 583-588.
2. De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P and Springael D, 2009. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere*. 75(1): 100-108.
3. Doran G, Eberbach P, and Helliwell S, 2008. The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*. 43(6): p. 490-497.
4. Ishikawa K, Nakamura Y, Kuwatsuka S, 1977. Volatilization of benthocarb herbicide from the aqueous solution and soil. *Journal of Pesticide Science*. 2: 127-134.
5. Kawakami T, Eun H, Ishizaka M, Endo S, Tamura K, Higashi T, 2007. Adsorption and Desorption Characteristics of Several Herbicides on Sediment. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*. 42(1): 1-8.
6. Kawamoto K and Urano K, 1990. Parameters for Predicting Fate of Organochlorine Pesticides in the Environment .3. Biodegradation Rate Constants. *Chemosphere* 21(10-11): 1141-1152.
7. Page Al, Mill RH, Keeney DR. 1982. *Methods of Soil Analysis*, Madison, USA.
8. Phong TK, Watanabe H, Hien TQ, Vu SH, Tanaka T, Nhung DTT and Motobayashi T, 2008. Excess water storage depth - a water management practice to control simetryn and thiobencarb runoff from paddy fields. *Journal of Pesticide Science*. 33(2): 159-165.
9. Quayle WC, Oliver DP and Zma S, 2006. Field dissipation and environmental hazard assessment of clomazone, molinate and thiobencarb in Australian rice culture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54(19): 7213-7220.