بررسی روند تجزیه و تعیین نیمه‌عمر علف‌کش تیوبنکارب در آب شالیزارهای مازندران

مجتبی محمودی[۱]، رسول راهنمایی[۲]، علی اسحاقی[۳] و ساره رجبی اگره[۴]
۱- استادیار پژوهش مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران
۲- دانشیار گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس
۳- استادیار پژوهش موسسه تحقیقات واکسن و سرم سازی رازی
۴- کارشناس ارشد مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی مازندران
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 زیست محیطی 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 دشت ناز ساری و قراخیل قائم شهر در سه تکرار انجام شد. در این تحقیق روند تجزیه علف‌کش‌تیوبنکارب 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 پیش بینی می‌کند. بر این اساس نیمه‌عمر تیوبنکارب در آب شالیزار دشت‌ناز به‌طور متوسط ۲/۷ روز ودر آب شالیزار قراخیل۳/۲ روز محاسبه گردید.

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

مقدمه

در استان مازندران سالانه حدود ۵۵۰۰ تن آفت کش مصرف می‌شود که از این مقدار ۳۵۰۰ تن در خاک‌های شالیزاری مصرف می‌شوند (داده های منتشر نشده، مدیریت حفظ نباتات استان مازندران). مصرف علف‌کش‌ها در اکوسیستم‌های کشاورزی عمدتاً باعث صدمه به محیط زیست شده و سلامت بشر را به شدت تهدید می‌کنند (Quayle *et al*., 2006; De Wilde *et al*., 2009)، علف کش تیوبنکارب (S-[(4-chlorophenyl)methylsulfanyl]-N,N-diethyl-formamide) از گروه کاربامو‌تیوات‌ها با نام تجاری ساترن (Saturn)، در شالیزارهای استان مازندران در سطح وسیعی مصرف می‌شود. تیوبنکارب علف‌کشی سیستمیک است و به‌صورت پیش رویشی (Pre-emergence) برای مبارزه با علف‌های هرز پهن برگ و جگن‌ها در مزارع برنج بکار می‌رود. این علف کش توسط ریشه‌ها و اندام‌های هوایی جذب و سپس به سمت نقاط انتهایی ساقه منتقل و مانع تقسیم و بزرگ شدن سلول‌ها می‌شود (Quayle *et al*., 2006).

تیوبنکارب علف‌کشی نسبتاً غیرمتحرک است و بنابراین در چند سانتی‌متر اول خاک تجمع می‌یابد.

مطالعات آزمایشگاهی و گلخانه‌ای نشان داده است که پس از شستشو با جریان غیر اشباع و اشباع به ترتیب بیش از ۹۳ و ۷۰٪ تیوبنکارب، در یک سانتی‌متر بالای خاک باقی می‌ماند که نشان‌دهنده جذب سطحی شدید تیوبنکارب می‌باشد (Braverman *et al*., 1990; Doran *et al*., 2008). جذب سطحی علف‌کش‌ها روی ذرات خاک می‌تواند آن‌ها را از تجزیه و اتلاف (Dissipation) در محیط آب در امان نگه دارد و باعث افزایش نیمه عمر آن‌ها شود.

مطالعات نشان داده است که در مجاورت خاک نیمه‌عمر تیوبنکارب بشدت افزایش می‌یابد. نیمه‌عمر تیوبنکارب در خاک‌های غرقاب استرالیا بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ روز، در خاک‌های غرقاب ژاپن ۱۰۰روز، و در خاک‌های غرقاب آمریکا حدود۲۰۰ روز تعیین شده است (Quayle *et al*., 2006). همچنین مطالعات دیگر که در شرایط غیرغرقاب انجام شده است نشان می‌دهد که نیمه‌عمر تیوبنکارب بین ۱۰ تا ۷۷ روز تغییر می‌کند. این دامنه نسبتاً طولانی اثر شرایط محیطی را نشان می‌دهد (Braverman *et al*., 1990; Quayle *et al*., 2006). در این تحقیق روند تجزیه و نیمه عمر تیوبنکارب در شرایط شالیزارهای استان مازندران مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی روند تجزیه و نیمه‌عمر علف‌کش تیوبنکارب در شرایط شالیزارهای استان مازندران آزمایشی مزرعه‌ای در دو منطقه مختلف از نظر ویژگی‌های اقلیمی و خاکی (ایستگاه تحقیقات کشاورزی دشت‌ناز ساری و ایستگاه تحقیقات کشاورزی قراخیل قائم‌شهر) در سه تکرار به اجرا در آمد. تیمارها شامل بدون مصرف علف کش (شاهد)، مقدار توصیه شده علف کش (توصیه توسط شرکت تولید کننده علف‌کش) و دو برابر مقدار توصیه شده بودند. فرمولاسیون این علف‌کش امولسیون (EC) می‌باشد. کرت‌های آزمایشی با ابعاد m ۴×۵ و ۱m فاصله بین آن‌ها در نظر گرفته شد. بین بلوک‌ها ۲متر 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 (Page *et al*., 1982) اندازه گیری شد. بعد از مصرف علف‌کش‌ها، نمونه‌های آب در فواصل زمانی مختلف صفر (یک ساعت پس از مصرف علف کش)، ۱، ۳، ۵ ، ۷، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ روز جمع آوری و آنالیز شدند. برای جمع آوری نمونه آب، در هر کرت ۴ لوله پلیکا مشبک با قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر و طول ۴۰ سانتی‌متر قرارداده شدند. در فواصل زمانی مذکور ابتدا آب داخل لوله با سرنگ خارج و سپس از آنها نمونه برداری و نمونه‌های ۴ لوله (در هر کرت) با هم مخلوط و به عنوان نمونه مرکب به آزمایشگاه منتقل شدند. نمونه‌ها در آزمایشگاه صاف و برای تعیین غلظت علف کش مورد نظر، پس از عصاره‌گیری به روش کاواکامی و همکاران (Kawakami *et al*., 2007) توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آنالیز قرار گرفتند. برازش داده‌ها با کمک نرم افزارهای 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) درشکل 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 پیش بینی می‌کند:

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

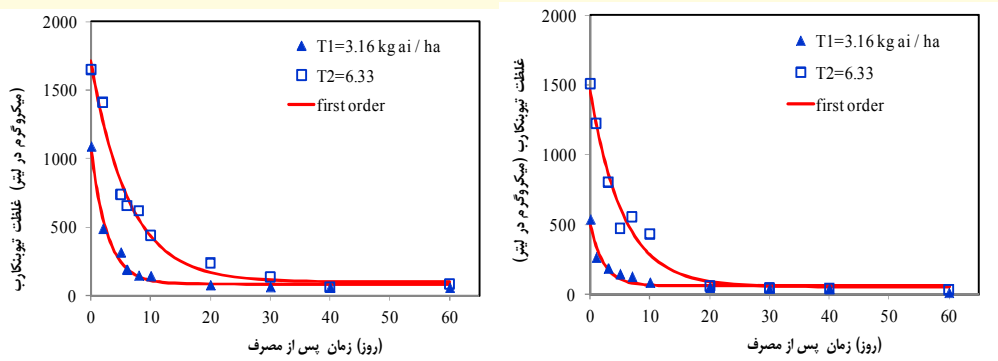
که در آن C، غلظت ($mg\ L^{-1}$)، t، زمان (day)، k، ثابت سرعت واکنش (day^{-1}) و A، ثابتی است که نشان‌دهنده غلظت در حالت تعادل می‌باشد.

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. همان‌طورکه **Error! Reference source not found.** نشان می‌دهد تطابق مناسبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت تیوبنکارب در آب دشت‌ناز و مقادیر محاسبه شده وجود دارد. برمبنای متوسط k حاصل از تابع کینتیک مرتبه اول، نیمه عمر تیوبنکارب در آب شالیزار به‌طور متوسط ۲/۷ روز به‌دست 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 (شکل۱).

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

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

داده‌های آزمایشی ایستگاه دشت‌ناز نشان دادند که غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار در نخستین مرحله نمونه برداری در تیمارهای T_1 و T_2 به ترتیب ۵۴۰ و ۱۵۱۰ میکروگرم در لیتر بود. بعد از ۵ روز غلظت تیوبنکارب در آب شالیزار به ۱۵۰ و ۴۷۰ میکروگرم در لیتر کاهش یافت که نشان دهنده 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 نمونه برداری (۶۰ روز) کاهش خیلی کمی در آن مشاهده شد. کاهش آهسته غلظت تیوبنکارب تحت شرایط غرقاب و بی هوازی در مقایسه با شرایط هوازی نشان‌دهنده این است که میکروارگانیسم‌های هوازی مسئول تجزیه تیوبنکارب هستند (Doran *et al*., 2006; Kawamoto and Urano, 1990; Ishikawa *et al*., 1977).



شکل ۱- کینتیک تجزیه تیوبنکارب در آب شالیزار ایستگاه دشت‌ناز (سمت راست) و قراخیل (سمت چپ) 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 تیوبنکارب در نخستین مرحله نمونه برداری 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 ۶ روز مقدار تیوبنکارب 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 تیوبنکارب 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 تیوبنکارب در حد قابل ملاحظه‌ای (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 می‌باشد (Phong *et al*., 2008). به عبارت دیگر، جذب سطحی تیوبنکارب روی سطح ذرات خاک موجب بافری شدن غلظت تیوبنکارب در فاز محلول شده است (Kawakami, Eun *et al*., 2007). از روی ضرایب به‌دست آمده از مدل، نیمه عمرتیوبنکارب در محلول خاک ایستگاه‌های دشت ناز و قراخیل به ترتیب ۲/۷ و ۳/۲ روز به‌دست آمد.

منابع

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 benthiocarb 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 Zrna S. 2006. Field dissipation and environmental hazard assessment of clomazone, molinate and thiobencarb in Australian rice culture. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 54(19): 7213-7220.