

تأثیر ماده آلی و بافت خاک بر تجزیه علف کش‌های آترازین و متامیترون

محسن فروزان گهر^۱، غلامحسین حق نیا^۱، علیرضا کوچکی^۲ و فروزان طباطبایی یزدی^۳

چکیده

در میان انواع آلاینده‌های آلی، آفت کش‌ها و از جمله علف کش‌ها به دلیل استفاده گسترده در سراسر جهان نقش چشمگیری در آلودن خاک و آب داشته‌اند. در این بررسی آزمایشگاهی توانایی مواد آلی در افزایش نرخ تجزیه علف کش‌های آترازین و متامیترون در دو خاک با بافت‌های متفاوت، بررسی شد. نمونه‌ها از افق سطحی دو خاک دارای بافت‌های لوم شنی و رس سیلتی جمع آوری و به علف کش‌های آترازین و متامیترون با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم آلوده شدند. خاک‌های آلوده زیر تأثیر کود دامی، کمپوست و ورمی کمپوست به مقدار ۰/۵ و ۲ درصد (وزنی/وزنی) در برابر شاهد (بدون افزایش ماده آلی) قرار گرفتند. سپس در دوره‌های زمانی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ روز باقی‌مانده علف کش‌ها از نمونه‌های خاک استخراج و به وسیله HPLC اندازه‌گیری شد.

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل با ۳ تکرار، انجام گردید. میانگین باقی‌مانده آترازین در خاک پس از گذشت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ روز به ترتیب ۹۳/۰، ۷۷/۸ و ۷۲/۴ درصد غلظت نخستین بود. متامیترون با سرعت بسیار بیشتر نسبت به آترازین تجزیه شد. میانگین غلظت باقی‌مانده متامیترون پس از گذشت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ روز به ترتیب ۵/۸، ۲/۰ و ۱/۲ درصد بود. تجزیه این دو علف کش با افزودن ۰/۵ و ۲ درصد از هر سه نوع ماده آلی، به گونه‌ای معنی‌دار نسبت به شاهد افزایش یافت. بنابراین میان تأثیر انواع متفاوت ماده آلی در مقادیر ۰/۵ و ۲ درصد تفاوتی دیده نشد. بافت خاک تأثیر مشخصی بر سرعت تجزیه علف کش‌ها داشت. تجزیه هر دو علف کش در بافت لومی شنی به مراتب کندتر از سرعت تجزیه در بافت رسی سیلتی بود.

واژه‌های کلیدی: علف کش، آترازین، متامیترون، تجزیه، ماده آلی، بافت خاک

۱. به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و استاد خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
۲. استاد زراعت، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
۳. کارشناس ارشد علوم دامی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

از سال ۱۹۷۵ که آترازین در نمونه‌هایی از آب‌های زیرزمینی ایالت آیوا در آمریکا ردیابی شد مسئله آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله آفت‌کش‌ها به صورت یک نگرانی جهانی درآمد. مطالعه تجزیه و سرنوشت آفت‌کش‌ها در خاک، هم به منظور حفظ کیفیت محیط زیست و هم برای بهینه سازی فعالیت‌های کشاورزی، ضروری است. کارایی آفت‌کش‌ها در کنترل آفات و رفتار آنها در محیط زیست، هر دو به شرایط و عوامل محیطی بستگی دارد. زیرا این عوامل بر فرایندهای تعیین کننده سرنوشت آفت‌کش‌ها در خاک اثر می‌گذارند. فرایندهایی مانند جذب و دفع در خاک، تغییر شکل شیمیایی، تجزیه زیستی، آب‌شویی و تبخیر، در ارتباط با دگرگونی عامل‌های محیطی خاک (مانند دما، رطوبت، کربن آلی، پتانسیل اکسایش و کاهش، pH و بافت خاک) تغییرهای زیادی از خود نشان می‌دهند (۹). فراهمی مولکول آفت‌کش در محلول خاک و ماندگاری آن در خاک، امکان انتقال آن به بخش‌های دیگر محیط زیست را فراهم می‌کند (۱۰). دو فرایند اصلی تعیین کننده غلظت آفت‌کش در خاک، در برگ‌برنده جذب روی ذرات جامد خاک و تجزیه و تغییر شکل است. هر چند تجزیه ممکن است به صورت شیمیایی و زیستی رخ دهد، ولی تجزیه زیستی اغلب به عنوان مکانیسم اصلی تجزیه آفت‌کش‌ها در خاک مطرح می‌باشد (۲۵). عامل‌های محیطی گوناگون که جمعیت و فعالیت میکروبی خاک را زیر تأثیر قرار می‌دهند احتمالاً نرخ تجزیه زیستی آفت‌کش را نیز کنترل می‌کنند.

آترازین علف‌کشی از خانواده تریازین‌هاست که به گونه‌ای گسترده برای کنترل علف‌های هرز کشتزارهای ذرت، سویا، نیشکر و برخی دیگر از محصولات زراعی و نیز علف‌های هرز تأسیسات غیر زراعی به کار می‌رود (۱ و ۱۸). در چند دهه اخیر آترازین یکی از متداول‌ترین علف‌کش‌های مصرف شده در جهان بوده است. به خاطر گستردگی استفاده و ماندگاری زیاد آن در محیط زیست، این علف‌کش دشواری‌هایی را از راه آلوده ساختن آب‌های زیرزمینی ایجاد کرده است (۲، ۳ و ۱۸).

متامیترون (metamitron) علف‌کش دیگری از خانواده تریازین‌هاست که در حال حاضر کاربرد آن برای کنترل علف‌های هرز چغندرقد در ایران رو به فزونی است. این در حالی است که مطالعات اندکی روی سرنوشت این علف‌کش در خاک صورت گرفته است. تجزیه آترازین در خاک به کندی و به صورت زیستی و شیمیایی رخ می‌دهد (۶). نیمه عمر آن در خاک از ۶۰ روز تا بیش از ۱ سال گزارش شده است (۴). تجزیه شیمیایی آترازین شامل حذف گروه کلرید از مولکول به وسیله فرایند هیدرولیز شیمیایی است. سطوح رس و ماده آلی، این فرایند را سرعت می‌بخشند که نتیجه آن تولید هیدروکسی آترازین (Hydroxyatrazine) است (۱۳ و ۲۴). متابولیت‌های حاصل از تجزیه میکروبی آترازین شامل هیدروکسی آترازین، متابولیت‌های n- دی‌آلیکل (N-dealkyl metabolites) (۵)، ۱۲، ۱۳ و ۱۵) و ترکیبات ناشی از شکافت حلقه مولکول آترازین هستند. گروه آخر به سادگی در فرایند متابولیسم وارد می‌شود که منجر به معدنی شدن کامل آترازین می‌گردد (۱۶). در این بررسی تأثیر ماده‌های آلی پالاینده (کود دامی، کمپوست و ورمی کمپوست) در سه سطح (شاهد، ۰/۵ و ۲ درصد) بر تجزیه آترازین و متامیترون در دو خاک ریزبافت (رس سیلتی) و درشت‌بافت (لوم شنی) بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

دو خاک، یکی با بافت لوم شنی و دیگری رس سیلتی انتخاب گردید. خاک نخست مربوط به مزرعه‌ای در منطقه فریمان و خاک دوم مربوط به مزرعه‌ای در منطقه کهنه بیست در نزدیکی مشهد بود. خاک‌ها سابقه استفاده از علف‌کش‌های مورد مطالعه را نداشتند. نمونه‌ها از عمق ۰ تا ۲۵ سانتی‌متر برداشت و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک‌ها در جدول ۱ دیده می‌شود. جدول ۲ برخی خصوصیات ماده‌های آلی استفاده شده در این پژوهش را در بردارد.

علف‌کش‌های آترازین- (6-chlorpo- N²- ethly. N⁴-)

جدول ۱. برخی ویژگی های خاک های مورد مطالعه

خاک رس سیلتی (سری کنه بیست، راسته اریدی سول)	خاک لوم شنی (سری فریمان، راسته انتی سول)	خصوصیات
۵/۱۷	۵۷/۸۷	درصد شن
۴۴/۵۳	۳۱/۱۳	درصد سیلت
۵۰/۳۰	۱۱/۰۰	درصد رس
۷/۹۱	۸/۱۷	pH گل اشباع
۴/۵۰	۲/۰۰	EC عصاره اشباع (dsm ⁻¹)
۰/۹۳	۰/۳۵	درصد کربن آلی (C)
۰/۱	۰/۰۴	درصد نیتروژن کل (N)
۹/۴۰	۸/۳۰	نسبت C/N
۶۰/۲۰	۲۸/۸۰	درصد اشباع
۲۷/۰۰	۱۴/۰۰	درصد رطوبت معادل (me)
۲/۹۰	۱/۸۰	درصد رطوبت هوا خشک
۶×۱۰ ^۸	۳×۱۰ ^۶	جمعیت باکتری ها (تعداد در گرم خاک)

جدول ۲. برخی ویژگی های ماده های آلی پالاینده مورد استفاده

ورمی کمپوست	کمپوست (زباله شهری)	کود دامی (گاوی)	خصوصیات
۲۷/۱۹	۲۶/۲۳	۲۸/۲۷	درصد کربن آلی (C)
۱/۴۷	۱/۲۳	۱/۵۰	درصد نیتروژن کل (N)
۱۸/۵۰	۲۱/۳۲	۱۹/۱۹	نسبت C/N

آترازین و متامیترون به ترتیب ۹۹/۲ و ۹۹/۶ درصد بود. آترازین تجاری محصول شرکت Helm آلمان با درجه خلوص ۸۰ درصد به صورت پودر تر شونده (Wettable Powder) و متامیترون تجاری محصول شرکت Bayer آلمان با خلوص ۷۰ درصد به صورت پودر تر شونده بود. درجه خلوص سموم تجاری از نظر غلظت ماده مؤثر به وسیله HPLC مورد آزمایش قرار گرفت که با مقادیر درج شده روی برچسب کیسه سم، یکسان بود.

برای تهیه هر تیمار، ۱۰۰ گرم خاک خشک با در نظر گرفتن درصد رطوبت هوا خشک آنها، وزن و بر روی صفحه پلاستیکی تمیز جای داده شد و سپس به دو بخش تقریباً مساوی تقسیم گردید. برای آلوده کردن خاک به علف کش، ۵

(isopropyl- 1,3,5- triazine- 2,4-diamino- 3- methyl- 6- phenyl- 1, 2, 4- triazine- 5(4H) – one (I) از گروه علف کش های بازی به شمار می روند. حضور اتم های نیتروژن سرشار از الکترون در این دو علف کش که از خانواده تریازین ها هستند، قدرت الکترون دهی به آنها بخشیده است. به همین دلیل خاصیت ضعیف بازی در آنها دیده می شود. در pH های پایین تر از pK_a آنها بیشتر به صورت کاتیونی در سیستم حضور دارند حال آن که در pH های بالاتر از pK_a بیشتر حالت مولکولی خواهند داشت. نمونه استاندارد شیمیایی سموم از سوی سازمان حفظ نباتات تهران، به این پژوهش اهدا شد. درجه خلوص استاندارد

عملیات جداسازی و اندازه‌گیری علف کش ها در عصاره انجام گردید. دستگاه HPLC مورد استفاده از نوع Shimadzu LC-4A با یک ستون فاز معکوس (Zorbax ODS (C18) $15 \text{ cm} \times \text{ID}$ $4/6 \text{ mm}$) بود. فاز متحرک متانول: آب (۵۲ : ۴۸ ، v/v) بود که با شدت جریان $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. در این شرایط زمان بازداری (Retention time) آترازین ۷/۵ دقیقه و زمان بازداری متامیترون ۳/۱ دقیقه بود. حجم عصاره تزریق شده به سیستم HPLC، ۱۰۰ میکرولیتر بود. دستگاه آشکارساز HPLC از نوع UV-VIS Spectrophotometric Detector - SPD- 2AS بود و طول موج مناسب به منظور حداکثر آشکارسازی برای آترازین ۲۴۵ نانومتر و برای متامیترون ۳۱۳ نانومتر انتخاب شد. دمای ستون نیز همان دمای اتاق بود.

آنالیز واریانس داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری غلظت باقی مانده علف کش‌های آترازین و متامیترون در خاک، به وسیله نرم افزار MSTATC به صورت فاکتوریل و بر مبنای طرح کامل تصادفی و مقایسه میانگین‌ها با آزمون LSD در سطح ۰/۰۵ انجام شد.

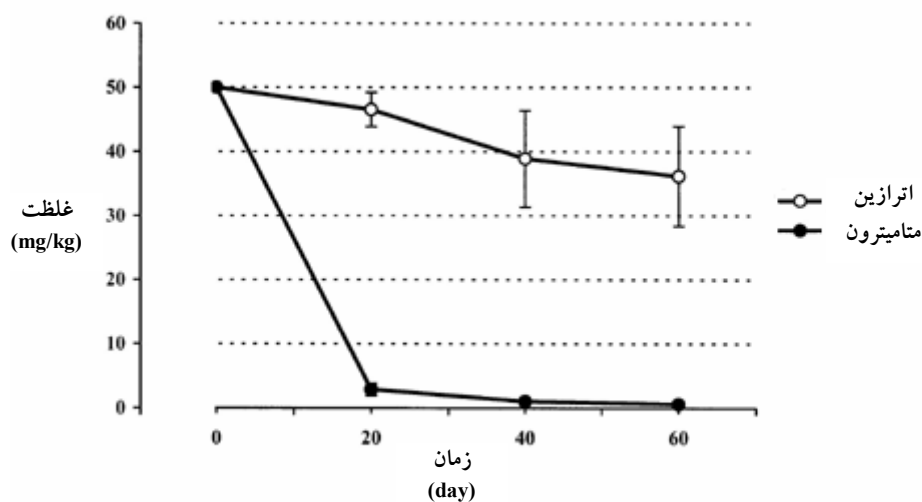
نتایج و بحث

در این بررسی تفاوت چشمگیری در سرعت تجزیه علف‌کش‌ها دیده شد. به این ترتیب که متامیترون در مقایسه با آترازین با سرعت بسیار بیشتری در خاک تجزیه شد. در پایان دوره خواباندن (۶۰ روز) ۷۲/۰ درصد از آترازین و ۱/۲ درصد از متامیترون در مقایسه با غلظت نخستین (50 mgkg^{-1} در خاک) باقی ماند (شکل ۱). در این آزمایش نیمه عمر آترازین در خاک بیشتر از ۶۰ روز و نیمه عمر متامیترون کمتر از ۲۰ روز بود.

به طور کلی اختلاف آفت کش‌ها از نظر سرعت تجزیه را باید به دلیل تفاوت در خصوصیات مولکولی آنها دانست که بر تجزیه‌پذیری شیمیایی و زیستی آنها تأثیر دارد. با توجه به خصوصیات مولکولی آترازین و متامیترون شاید بتوان گفت به دلیل قطبی تر بودن متامیترون ($K_{ow} = 6/8$) نسبت به آترازین ($K_{ow} = 219$)، احتمال دارد سرعت واکنش هیدرولیز شیمیایی متامیترون در خاک بیشتر باشد. به ویژه که در خاک‌های مورد

میلی لیتر محلول علف‌کش تجاری آترازین یا متامیترون با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در متانول (pesticide grade) به وسیله پی پت سرنگی به یکی از دو بخش خاک افزوده شد. روی بخش دیگر خاک مقدار ۰/۵ و یا ۲ درصد از یکی از ماده‌های آلی پالایند ریخته شد. بعد از تبخیر کامل متانول در دمای اتاق، دو بخش خاک با دقت و به طور کامل با یکدیگر مخلوط گردید تا علف کش و ماده آلی افزوده شده به طور یک‌نواخت در نمونه ۱۰۰ گرمی خاک پخش گردد. بدین ترتیب نمونه‌های خاک به علف‌کش آترازین یا متامیترون با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک آلوده شدند. نمونه‌های خاک تیمار شده درون ظروف یکبار مصرف پلاستیکی جای داده شد و رطوبت خاک به وسیله آب مقطر استریل به رطوبت معادل ظرفیت زراعی رسانده و در تمام طول دوره آزمایش در این مقدار رطوبت حفظ شد. نمونه‌ها در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد در اینکوباتور نگهداری گردید. طول این دوره خواباندن ۲۰، ۴۰ و ۶۰ روز بود که در انتهای هر دوره زمانی علف کش باقی مانده از نمونه‌ها استخراج، جداسازی و اندازه‌گیری شد. تمام این پژوهش در قالب طرح کامل تصادفی به صورت فاکتوریل $2 \times 3 \times 3$ با سه تکرار برای دو علف کش آترازین و متامیترون اجرا شد. تیمارها شامل دو بافت خاک (سبک و سنگین)، نوع ماده آلی (کود دامی، کمپوست و ورمی کمپوست) و سه سطح (شاهد، ۰/۵ و ۲ درصد وزنی خاک) بود.

مقدار مشخصی خاک از ظروف محتوی نمونه‌ها برداشته و در ارلن شیشه‌ای جای داده شد. آترازین و متامیترون به وسیله افزودن ۴۰ میلی‌لیتر متانول (Pesticide grade) به ارلن محتوی خاک و تکان دادن آن به مدت ۲ ساعت در یک شیکر (تکان دهنده) افقی در دمای اتاق، استخراج شد. مخلوط به دست آمده با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف گردید. عصاره صاف شده به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. قبل از تزریق به دستگاه HPLC عصاره‌ها از فیلتر سرنگی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند و سپس مستقیماً به HPLC تزریق و



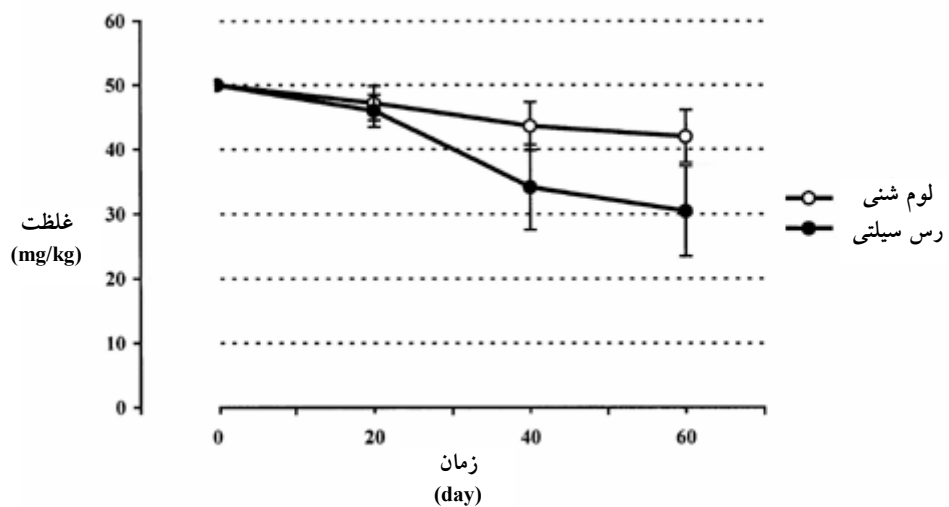
شکل ۱. تغییرات زمانی غلظت علف کش‌ها (خطوط عمودی بیانگر انحراف معیار می‌باشند، $n = 54$)

تا زمان ۲۰ روز تفاوت محسوسی بین دو خاک دیده نشد لیکن با افزایش زمان خواباندن تفاوت تأثیر دو خاک آشکار شد. آن‌که باقی‌مانده متامیترون پس از گذشت ۲۰ روز از شروع آزمایش در خاک لوم شنی ۷/۰ درصد و در خاک رس سیلتی ۴/۶ درصد مقدار نخستین بوده است. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود بعد از زمان ۲۰ روز بافت خاک تأثیری بر سرعت تجزیه متامیترون ندارد که احتمالاً به دلیل سرعت تجزیه بسیار زیاد آن است.

بافت خاک به احتمال آثار پیچیده‌ای بر تجزیه آفت‌کش‌ها در خاک دارد. از یک سو هر چه درصد رس بیشتر شود جذب سطحی آفت‌کش‌ها بیشتر خواهد شد. این امر زیست‌فراهمی آنها را کاهش می‌دهد (۲۷). از سوی دیگر رس قادر است نقش هیدرولیز را افزایش دهد (۷). فرایند هیدرولیز ممکن است در وضعیت اسیدی یا بازی شدت پیدا کند. از این رو آفت‌کش‌هایی که در شرایط اسیدی بهتر هیدرولیز می‌شوند به علت خاصیت پروتون‌دهی سطوح رس، زمانی که جذب آنها می‌شوند ممکن است بهتر تحت تأثیر واکنش هیدرولیز قرار گیرند (۲۵). البته این نقش رس در افزایش هیدرولیز متامیترون احتمالاً بی‌تأثیر است. زیرا هیدرولیز این ماده در شرایط قلیایی

مطالعه، pH بیشتر از ۷ است که باعث تسریع در هیدرولیز متامیترون می‌گردد. در منابع متعدد، آترازین به عنوان یک علف‌کش ماندگار در خاک معرفی شده است. چارلز و ریموند (۸) نیمه عمر ۶۰ تا ۱۵۰ روز را برای آترازین در خاک گزارش کرده‌اند. آسینلی و همکاران (۲) در یک خاک سطحی هوازی سترون نشده، نیمه عمر ۴۹ و در افق زیرین همان خاک ۱۱۹ روز را برای آترازین مشاهده کرده‌اند که این نتایج سهم چشمگیر فرایندهای تجزیه زیستی در تغییر شکل این علف‌کش را نشان می‌دهد. از سوی دیگر بررسی‌های مختلف نشان داده است که در نیمه عمر آترازین در خاک علاوه بر شرایط و عوامل خاکی، غلظت و پیشینه مصرف آن در خاک نیز تأثیر دارد (۱۸). میلر و همکاران (۱۷) نشان دادند که نقش تجزیه زیستی در تغییر شکل کلی آترازین در خاک از فرایندهای شیمیایی مهم‌تر می‌باشد.

در این بررسی، بین مقدار باقی‌مانده آترازین و متامیترون در خاک لوم شنی و خاک رس سیلتی، تفاوت معنی‌دار وجود دارد. باقی‌مانده آترازین پس از گذشت ۶۰ روز از شروع آزمایش در خاک لوم شنی و رس سیلتی به ترتیب ۸۴/۰ و ۶۱/۰ درصد مقدار نخستین می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود



شکل ۲. تأثیر بافت خاک بر غلظت باقی مانده آترازین در خاک به صورت تابعی از زمان خواباندن (خطوط عمودی بیابگر انحراف معیار میانگین‌ها هستند، $n = 27$)

میان تیمارهای مختلف ماده آلی (کود گاوی، کمپوست و ورمی کمپوست) تفاوت معنی داری دیده نشد. نسبت C/N را همان گونه که در دیگر منابع نیز اشاره شده است می توان به عنوان معیاری از ترکیب ماده آلی پالاینده در نظر گرفت (۳) و (۱۹). بنابراین با توجه به نسبت C/N ترکیبات آلی شاید بتوان میزان تأثیر آنها را روی تجزیه مولکول آفت کش های نیتروژن دار به عنوان منبع کربن و نیتروژن پیش بینی کرد. بر اساس نتایج به دست آمده از این آزمایش در مجموع تفاوتی میان کود گاوی، کمپوست و ورمی کمپوست دیده نشد. احتمالاً علت را باید در تشابه نسبت C/N این ترکیبات دانست. مورمان و همکاران (۱۸) معتقدند که ترکیبات آلی با نسبت C/N زیاد، مانند خاک اره، وقتی به مقدار زیاد به خاک افزوده شوند تأثیر کمی در سرعت تجزیه میکروبی خواهند داشت. در همین رابطه آلوی و کراولی (۳) تأثیر چند نوع ماده آلی با نسبت های متفاوت C/N را بر تجزیه زیستی آترازین به عنوان منبع نیتروژن مورد بررسی قرار دادند. ایشان با تأیید این واقعیت که نسبت C/N ماده های آلی افزوده شده به خاک مسلماً بر شدت تجزیه

افزایش می یابد (۸) بنابراین هیدرولیز مولکول آترازین که هم در شرایط اسیدی و هم قلیایی شدت می یابد (۸) ممکن است تحت تأثیر رس ها قرار گیرد.

بافت خاک با تأثیر بر جمعیت و فعالیت میکروبی احتمالاً در تجزیه میکروبی آفت کش ها نقش مهمی ایفا می کند. به طور کلی جمعیت میکروبی در خاک های ریز بافت بیشتر از درشت بافت است. این اختلاف در خاک های مورد بررسی نیز به چشم می خورد (جدول ۱). جمعیت میکروبی بیشتر احتمالاً تجزیه بیشتر و سریع تر مواد آلی در خاک را به دنبال دارد. بیشتر بودن جمعیت میکروبی خاک های ریز بافت نسبت به خاک های درشت بافت ممکن است به خاطر ماده آلی بیشتر در این خاک ها باشد. در این رابطه داخل و همکاران (۱۰) طی مطالعه تجزیه آمیتروپ در ۸ خاک با بافت های متفاوت نتیجه گرفتند که سرعت تجزیه آمیتروپ در درشت ترین بافت حدوداً نصف سرعت تجزیه در ریزترین بافت است. دی و همکاران (۱۱) نیز مشاهده کردند تجزیه آمیتروپ در خاک ریز بافت به مراتب سریع تر از خاک درشت بافت صورت می گیرد.

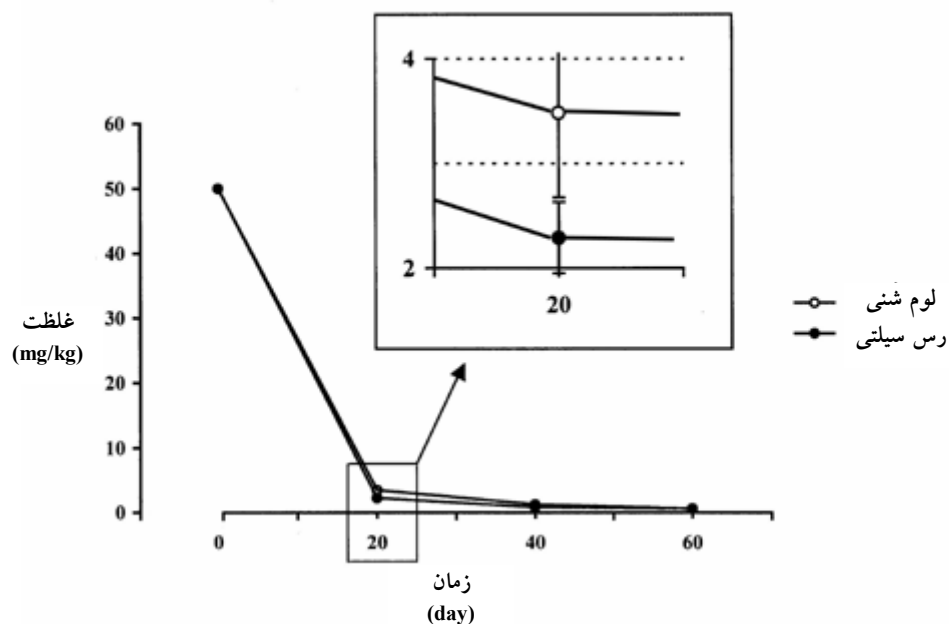
و متامیترون که از خانواده شیمیایی تریازین‌ها هستند و در ساختمان خود دارای حلقه نیتروژن دار می‌باشند، احتمالاً به وسیله ریزجانداران خاک به عنوان منبع نیتروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابر شواهد و فرضیه‌های گفته شده، سرعت رهاشدن نیتروژن از ماده آلی بومی خاک، بقایای آلی و یا ماده‌های آلی افزوده شده به خاک بر احتمال یا عدم احتمال استفاده از نیتروژن موجود در ترکیبات آلاینده تأثیر خواهد گذاشت (۱۶). به ویژه زمانی که منابع فراهم تر کربن و نیتروژن در خاک مصرف شود (۳). افزون بر تأثیر ماده آلی در تجزیه میکروبی، اسکپیر و همکاران (۲۶) نشان دادند که سطوح ماده‌های آلی در خاک جدا شدن گروه کلرید (Cl⁻) را طی واکنش هیدرولیز از مولکول آترازین شدت می‌بخشند. تورستنسن و لود (۲۶) با بررسی و مطالعه تجزیه چهار آفت کش بتنازون، دی کلرپروپ، MCPA و پروپیکونازول در ۴ خاک حاوی مقادیر متفاوت ماده آلی بومی ملاحظه کردند خاک سرشار از ماده آلی (۳۷٪) بیشترین ظرفیت را برای تجزیه آفت کش‌ها دارا بوده است. این در حالی بود که در سه خاک دیگر با افزایش ماده آلی تجزیه کاهش یافت. آنها در توجیه این نتایج بیان کردند که افزایش ماده آلی بومی در خاک موجب افزایش جذب آفت کش‌ها می‌شود. جذب بیشتر سبب کاهش غلظت مولکول‌ها در محلول خاک و کاهش زیست‌فراهمی برای ریز جانداران می‌شود. در مقابل، هنگامی که میزان ماده آلی خاک به ۳۷ درصد رسید هم جذب و هم تجزیه افزایش یافت. افزایش تجزیه در این حالت احتمالاً به تشدید فعالیت زیستی به ویژه قارچ‌های خاک مرتبط می‌شود (۲۶). در ارتباط با این نتایج و تفسیرهای ذکر شده باید توجه کرد که خاک‌های مورد مطالعه دارای مقادیر متفاوتی ماده آلی بومی بود که درجه‌های متفاوتی از تجزیه داشته و احتمالاً میزان هوموس و ماده‌های به شدت تجزیه شده که در فرایند جذب بیشترین تأثیر را دارند، در آنها زیاد بوده است. پوتولوری و همکاران (۲۰) در مطالعه تجزیه آلاکلر نشان دادند که افزایش ماده‌های غذایی آلی به خاک زیر سطحی سبب افزایش تجزیه آلاکلر می‌شود. در بررسی مذکور

اثر خواهد گذاشت، روند مشخصی را میان نسبت C/N این مواد و سرعت تجزیه مشاهده نکردند. هرچند نسبت C/N می‌تواند به عنوان معیاری از ترکیب ماده‌های آلی به حساب آید بنابراین از این طریق نمی‌توان به پیچیدگی ساختمانی آنها پی برد. از این رو نسبت C/N معیار مناسبی برای پیش‌بینی فعالیت ریز جانداران خاک نیست (۳) و برای ارزیابی تأثیر ماده آلی در افزایش تجزیه آلاینده‌های آلی، شناخت دینامیک جمعیت‌های میکروبی مناسب‌تر از در نظر گرفتن خواص ساده‌ای چون نسبت C/N است (۱۹).

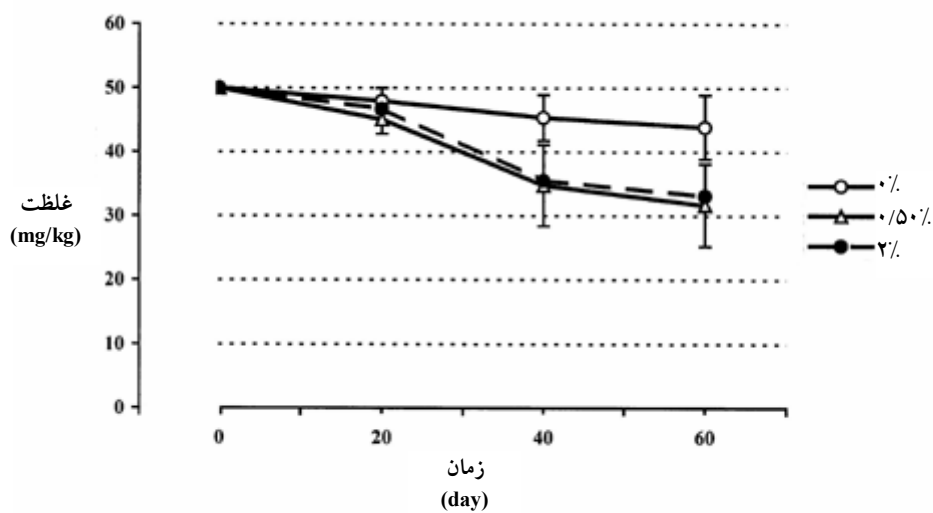
هر چند میان سرعت تجزیه علف کش‌ها در تیمار شاهد و ۰/۵ و ۲ درصد ماده آلی، تفاوت معنی‌داری دیده شد لیکن این تفاوت تأثیر در ۰/۵ و ۲ درصد معنی‌دار نبود. پس از گذشت ۶۰ روز در تیمارهای شاهد، ۰/۵ و ۲ درصد ماده آلی به ترتیب ۸۷/۸، ۶۳/۳ و ۶۶/۲ درصد از آترازین در خاک باقی ماند (شکل ۴). میانگین مقدار باقی‌مانده علف کش متامیترون در خاک پس از گذشت ۲۰ روز از شروع آزمایش در این تیمارها به ترتیب ۸/۵، ۴/۵ و ۴/۳ درصد بود (شکل ۵).

بررسی‌های متعدد نشان می‌دهند که افزایش ماده آلی در خاک سبب تقویت جمعیت و فعالیت میکروبی خاک و از جمله گونه‌های تجزیه‌کننده آلاینده‌های آلی در خاک می‌شود که نتیجه آن تجزیه بیشتر آلاینده در خاک می‌باشد (۷، ۱۹، ۲۱، ۲۲، ۲۳ و ۲۵).

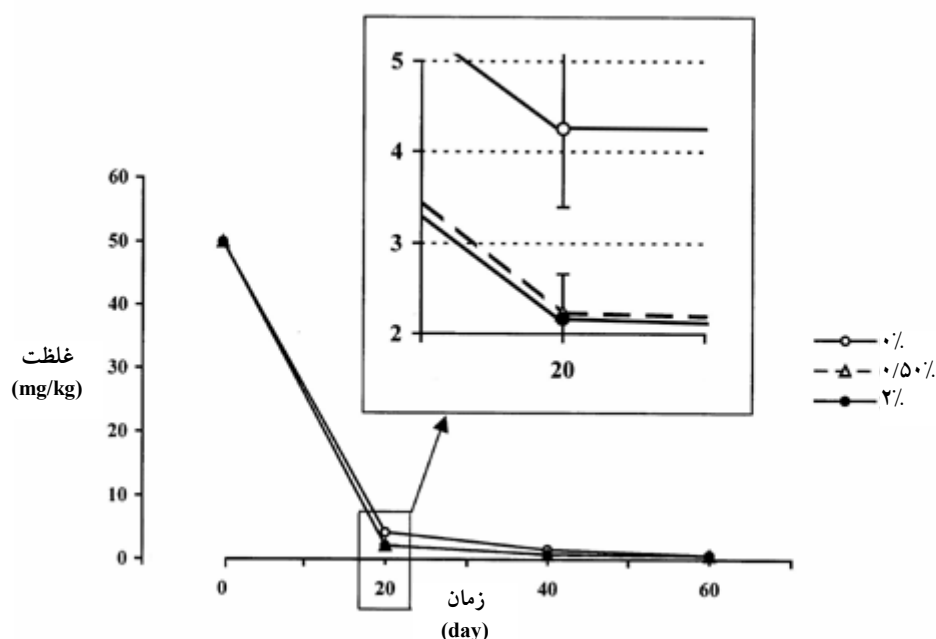
در بیشتر مطالعاتی که روی آلاینده‌های آلی صورت گرفته، از آنها به عنوان منبع کربن و انرژی برای رشد و فعالیت ریزجانداران استفاده شده است. حال آن‌که ترکیباتی که در ساختمانشان اتم نیتروژن است (مانند دینوزب، TNT (Trinitrotoluene)، آترازین و متامیترون) به عنوان منبع نیتروژن نیز برای جمعیت میکروبی خاک مطرح می‌باشند (۱۴). از دید تئوری، افزایش ماده آلی با نسبت C/N زیاد بایستی سبب کمبود نیتروژن برای ریز جانداران خاک شود و در نتیجه استفاده از منابع غیر متداول مانند نیتروژن موجود در ساختمان آلاینده‌های آلی ضرورت پیدا خواهد کرد (۱۶). بنابراین آترازین



شکل ۳. تأثیر بافت خاک بر غلظت باقی مانده متامیترون در خاک به صورت تابعی از زمان خواباندن (خطوط عمودی بیانگر انحراف معیار میانگین‌ها هستند، $n = 27$)



شکل ۴. تأثیر مقدار ماده آلی بر غلظت باقی مانده آترازین در خاک به صورت تابعی از زمان خواباندن (خطوط میزان بیانگر انحراف معیار می‌باشند، $n = 18$).



شکل ۵. تأثیر مقدر ماده آلی بر غلظت باقی‌مانده متامیترون در خاک به صورت تابعی از زمان خواباندن (خطوط عمودی بیانگر انحراف معیار می‌باشند، $n = 18$)

شامل کمپوست، بقایای ذرت، محصولات جانبی تخمیر ذرت، پیت، کود دامی و خاک اره نتیجه گرفتند که تجزیه آترازین در تیمارهای ۰/۵ درصد کود دامی، ۵ درصد پیت و خاک اره نسبت به تیمار شاهد افزایش یافته است. در آزمایش مذکور کمپوست در هیچ یک از سطوح موجب افزایش تجزیه نشد. این پژوهشگران در توجیه نتایج به دست آمده بیان کردند که با وجود افزایش کلی جمعیت میکروبی در تیمارهای کمپوست احتمالاً این ماده نتوانسته جمعیت گونه‌های میکروبی مسئول تجزیه آترازین را زیاد کند.

نتیجه‌گیری

به طور کلی در این بررسی بین تجزیه پذیری آترازین و متامیترون تفاوت زیادی دیده شد. آترازین بر خلاف متامیترون ماندگاری زیادی در خاک نشان داد. از این رو، وقتی خاکی به آترازین آلوده می‌شود احتمال انتقال آلودگی به محیط‌های مجاور مانند آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارد. در مقابل

ارتباطی میان نرخ تجزیه و جمعیت‌های میکروبی دیده نشد. یعنی همگام با افزایش جمعیت میکروبی شدت تجزیه زیادتر نشد. در تفسیر این مشاهدات آنها بیان کردند که محدودیت‌های متابولیکی و محیطی مانع تجزیه زیستی آلاینده‌های آلی از جمله آفت کش‌ها می‌شود. تحریک تجزیه به وسیله افزایش عناصر غذایی به خاک، در ادامه این مطالعه، تأییدی بر این واقعیت بود. در این آزمایش نیز وقتی میزان ماده آلی افزوده شده به خاک از ۰/۵ به ۲ درصد افزایش یافت تغییری در شدت تجزیه دیده نشد. احتمال دارد محدودیت‌های موجود در محیط خاک برای افزایش فعالیت و رشد میکروبهای تجزیه کننده دلیل این مشاهدات باشد. برای نمونه، باکتری‌ها طی رشد و فعالیت، متابولیت‌هایی تولید می‌کنند که خود سبب محدودیت رشد و فعالیت بیشتر می‌شود. همچنین کمبود عناصر غذایی به جز کربن و نیتروژن ممکن است علت عدم افزایش بیشتر تجزیه باشد. مورمان و همکاران (۱۸) ضمن بررسی توانایی تحریک تجزیه زیستی به وسیله چند نوع ماده آلی (۰/۵ و ۵ درصد)

یکسان نیست. به این معنی که تجزیه در خاک ریزبافت سرعت زیادتری داشت. این حقیقت، خطر ناشی از آلودگی در خاک‌های درشت بافت را بیشتر می‌کند. زیرا در این خاک‌ها افزون بر سرعت تجزیه کمتر، احتمال آب‌شویی و حرکت به سوی آب‌های زیرزمینی بیشتر است.

سیاسگزاری

بدین وسیله از سازمان حفظ نباتات تهران به خاطر تأمین استاندارد شیمیایی علف‌کش‌ها و معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر تأمین هزینه پژوهش قدردانی می‌گردد.

متمایرون به دلیل تجزیه سریع در خاک احتمالاً فرصت جابه‌جایی و آلوده‌سازی اکوسیستم‌های مجاور را پیدا نمی‌کند. این پژوهش هم‌چنین نشان داد افزودن ماده‌های آلی شامل کود دامی، کمپوست و ورمی کمپوست به خاک، سبب افزایش نرخ تجزیه آترازین و متمایرون می‌شود. هرچند افزایش ماده آلی از ۰/۵ به ۲ درصد در خاک، تفاوت معنی‌داری در سرعت تجزیه ایجاد نکرد. بر پایه این مشاهدات شاید بتوان روشی برای پالایش زیستی خاک‌های آلوده به این دو علف‌کش به ویژه آترازین پیشنهاد کرد. از طرفی سه نوع ماده آلی مورد استفاده تأثیر مشابهی بر تجزیه‌ای دو علف‌کش داشتند که شاید به دلیل تشابه نسبت C/N آنها باشد. بر پایه نتایج به دست آمده سرعت تجزیه آترازین و متمایرون در خاک‌هایی با بافت‌های متفاوت،

منابع مورد استفاده

۱. نوروزیان، م. ۱۳۷۸. فهرست سموم مجاز کشور. انتشارات سازمان حفظ نباتات، تهران.
2. Accinelli, C., G. Dinelli, A. Vicari and P. Catizone. 2001. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biol. Fertil. Soils*. 33: 495-500.
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. Assaf, N. A., and R. F. Turco. 1994. Influence of carbon and nitrogen application on the nineralization of atrazine and its metabolites in soil. *Pestic. Sci.* 41: 41-47.
5. Behki, R., E. Topp, W. Dick and P. German. 1993. Metabolism of herbicide atrazine by *Rhodococcus* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1955-1959.
6. Blumhorst, M. R. Weber J. B. 1994. Chemical versus microbial degradation of cyanazine and atrazine in soils. *Pestic. Sci.* 42: 79-84.
7. Bolt, G. H. and M. G. M. Bruggenwert. 1978. *Soil Chemistry, A: Basic Elements*. Elsevier Sci. Pub. Co., NY. pp. 239-254.
8. Charles, R. W. and J. H. Raymond. 1991. *The Pesticide Manual: a World Compendium*. Published by the British Crop Protection Council. Surrey. UK.
9. Cupples, A. M., G. K. Sims, R. P. Hultgren and S. E. Hart. 2000. Effect of soil conditions on the degradation of cloransulam-methyl. *J. Environ. Qual.* 29:786-794.
10. Dakhel, N., E. Barriuso, M. P. Charnay, C. H. Touratier and D. Ambrosi. 2001. Amitrole degradation in vineyard soils in relation to pedo-climatic conditions. *Biol. Fertil. Soils*. 33: 490-494.
11. Day, B. E., L. S. Jordan and R. T. Hendrixon. 1961. The decomposition of amitrole in California soils. *Weeds* 9: 443-456.
12. Donnelly, P. K., J. Entry and D. L. Crawford. 1993. Degradation of atrazine and 2,4-dichlorophenocycetic acid by mycorrhizal fungi at three nitrogen concentrations in vitro. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 2642-2647.
13. Johnson, R. M. and J. J. Fuhrmann. 1993. Degradation of atrazine and metlachlor in subsoils from an Atlantic Coastal Plain watershed. pp: 27-31. *In: Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil*. SSSA Spec. Pub. 32. Madison. WI.
14. Kaake, R. H., D. J. Roberts, T. O. Stevenson, R. L. Crawford and D. L. Crawford. 1992. Bioremediation of soils contaminated with the herbicide 2-sec-butyl-4, 6- dinitrophenol (dinoseb). *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 1683-1689.
15. Li, G. and G. T. Felbeck, Jr. 1972. Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids. *Soil Sci.* 114: 201-209.
16. Mandelbaum, R. T., L. P. Wackett and D. L. Allan. 1993. Mineralisation of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1695-1701.

17. Miller, J. L., A. G. Wollum and J. B. Weber. 1997. Degradation of carbon-14 –atrazine and carbon-14-metolachlor in soil from four depths. *J. Environ. Qual.* 26: 633-638.
18. 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.
19. Perruci, P., S. Dumontet, S. A. Bufo and A. Mazatura. 2000. Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. *Biol. Fertil. Soils.* 32: 17-23.
20. Pothuluri, J. V., T. B. Moorman, D. C. Obenhuber and R. D. Wauchope. 1990. Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from surface to ground water profile. *J. Environ. Qual.* 19: 525-530.
21. Rutherford, D. W., C. T. Chiou and D. E. Kile. 1992. Influence of soil organic mather composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26: 336-340.
22. Semple, K. T., B. J. Reid and T. R. Fermor. 2001. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environ. Pollut.* 112: 269-283.
23. Shelton, D. R. and J. S. Karns. 1998. Pesticide bioremediation: Genetic and ecological considerations. pp. 181-216. *In: P. C. Kearney and T. Roberts. (Eds.), Pesticide Remediation in Soils and Water. John Wiley & sons Pub., NY.*
24. Skipper, H. D., C. M. Gimour, and W. R. Furtick. 1967. Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. *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 groundwater and management strategies in oceania. *In: P. M. Huang and I. K. Iskandar (Eds.), Soils and Groundwater Pollution and Remediation. CRC Press. Boca Raton. Florida.*
26. Thorstensen, C. W. and O. Lode. 2000. Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA and propiconazole in Norwegian soils. *J. Environ. Qual.* 30: 947-953.
27. Torestenesson, N. T. L. 1987. Microbial decomposition of herbicides in soil. pp. 249-270. *In: D. H. Hutson and T. R. Roberts (Eds.), Herbicides. John Wiley & Sons Pub., NY.*