

بررسی تغییرات غلظت آتزازین در یک خاک رس سیلتی و واسنجی مدل PRZM-2

مسعود نوشادی، سیف‌الله امین و نوروز ملکی^۱

چکیده

استفاده روزافزون از علف‌کش‌هایی مانند آتزازین، نگرانی‌هایی را در خصوص آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی ایجاد کرده است. پژوهش حاضر در مزرعه آزمایشی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز روی خاک سری دانشکده صورت گرفته و تغییرات غلظت و حرکت آتزازین را در عمق‌های مختلف خاک، و در زمان‌های متفاوت در طول دوره رشد بررسی نموده است. همچنین، پتانسیل آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی در اثر آتزازین بررسی، و مدل PRZM-2 برای شبیه‌سازی غلظت آتزازین ارزیابی شده است. آزمایش در یک مزرعه ذرت با سه پلات به ابعاد ۱۹×۱۱ متر (۲۰۹ متر مربع) انجام شده و در هر پلات آتزازین به مقدار ۳/۵ kg a.i./ha به کار رفته است. برای اندازه‌گیری غلظت آتزازین در خاک در طول فصل رشد، نمونه‌های خاک از عمق‌های ۰-۱۰ سانتی‌متر در لایه‌های ۱۰ سانتی‌متری، در هفت زمان مختلف جمع‌آوری گردید.

داده‌های به دست آمده نشان داد که غلظت آتزازین با گذشت زمان در پروفیل خاک کاهش می‌یابد، به طوری که حداکثر عمقی که آتزازین در آن ردیابی گردید ۵۰ سانتی‌متر بود. پارامترهای آماری شامل *EF*، *EMSE*، *ME* و *CRM*، برای مقایسه داده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط مدل PRZM-2 استفاده گردید، که برای کلیه داده‌ها در همه زمان‌ها و عمق‌های خاک به ترتیب ۲/۷۸ mg/kg-soil، ۰/۴۹ و ۰/۲۵ است. نتایج شبیه‌سازی دارای هم‌خوانی نسبتاً خوبی با داده‌های مشاهده شده می‌باشد. بنابراین، می‌توان از مدل PRZM-2 برای شبیه‌سازی حرکت آتزازین در خاک و آلودگی آب‌های زیرزمینی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: آتزازین، مدل PRZM-2، شبیه‌سازی

۱. به ترتیب استادیار و استاد آبیاری دانشکده کشاورزی، و استادیار شیمی دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

مقدمه

معمولاً علف‌کش‌ها در لایه‌های بالایی خاک تجزیه می‌شوند. در نتیجه گاهی این علف‌کش‌ها با خاک مخلوط می‌گردند، که باعث افزایش خطر نشت این سموم به آب‌های زیرزمینی می‌شود (۴). خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی، به ویژه در مناطقی که عمق سطح ایستابی کم است، برای آفت‌کش‌های با ثبات بیشتر است. این خطر در صورتی که آفت‌کش در پاییز به کار رود بیشتر خواهد بود؛ چون درجه حرارت خاک کم بوده و به مرور زمان نیز کمتر می‌شود. در نتیجه تجزیه آفت‌کش‌ها نیز به کندی صورت می‌گیرد، و از سوی دیگر، بارندگی نیز باعث افزایش نشت آنها خواهد شد (۹).

مواد و روش‌ها

این پژوهش در دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز واقع در ۱۵ کیلومتری شمال شیراز با ارتفاع ۱۸۱۰ متر از سطح دریا و در یک مزرعه ذرت صورت گرفت. پیش از کاشت، ویژگی‌های خاک مانند اسیدیته (pH) (۲۸)، ماده آلی (OM) (۵)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (۲۷)، بافت خاک (روش هیدرومتری)، هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک (EC) (۲۱) و هدایت هیدرولیکی اشباع خاک (K_s) (روش گلف) تعیین گردید، که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

ذرت در تاریخ ۲۸ اردیبهشت ۱۳۷۸ کاشته شد، و در تاریخ ۲۸ مهر برداشت گردید. آترازین با یک سم‌پاش در تاریخ ۱۸ تیر روی سطح خاک به مقدار $3/5 \text{ kg a.i./ha}$ پاشیده شد. آزمایش با سه تکرار در پلات‌هایی به ابعاد 11×19 متر (۲۰۹ متر مربع) انجام گردید. این سه تکرار با AT1، AT2 و AT3 مشخص شده است. برای آبیاری نیز از سیستم آبیاری بارانی ثابت استفاده شد. آبیاری در تاریخ‌های ۱۷ خرداد، ۲۵ خرداد، ۱ تیر، ۱۵ تیر، ۲۳ تیر، ۲۹ تیر، ۹ مرداد، ۲۰ مرداد، ۸ شهریور، ۱۶ شهریور و ۱ مهر صورت گرفت. نمونه‌های خاک در زمان‌های مختلف در طول فصل رشد تا عمق ۱ متری، و با فواصل ۰/۱ متری تهیه، و در درجه حرارت 20°C تا زمان عصاره‌گیری نگهداری گردید.

مواد شیمیایی مانند آفت‌کش‌ها که در کشاورزی به کار می‌روند یک منبع آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌باشند (۱۷، ۲۲، ۲۵ و ۲۶). با توجه به مصرف روزافزون این مواد (به ویژه آفت‌کش‌هایی که به خاک افزوده می‌شوند) نگرانی‌های بسیاری در مورد آلودگی ناشی از کاربرد آنها ایجاد گردیده است. آترازین (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine) یک علف‌کش انتخابی است که معمولاً برای کنترل علف‌های هرز پهن برگ در مزارع ذرت به کار می‌رود (۲). علف‌کش آترازین از نظر پایداری در محیط خاک در حد متوسط است (۶ و ۲۴). بنابراین، می‌تواند باعث آلودگی محیط زیست گردد.

در تعیین حرکت آفت‌کش‌ها در خاک، عواملی مانند بافت خاک، ساختمان خاک، ظرفیت زراعی، مقدار آب خاک، ضریب تأخیر (Retardation factor یا RF) سرعت نفوذ آب به خاک، هدایت هیدرولیکی و ماده آلی خاک مؤثر هستند، که از میان این پارامترها هدایت هیدرولیکی و ماده آلی خاک مهم‌ترین آنها می‌باشند (۱۲).

آزمایش‌های لایسیمتری بومن (۱) نشان داد که آترازین در خاک لوم سیلتی بیشتر از خاک شنی نفوذ می‌کند، چون در خاک لوم سیلتی ظرفیت نگهداری آب بیشتر بوده و سرعت نفوذ نیز کمتر می‌باشد. بنابراین، آترازین زمان بیشتری با آب در تماس است؛ در نتیجه می‌تواند وارد فاز مایع خاک شده و در دراز مدت به اعماق خاک حرکت کند.

در یک گروه‌بندی برای قابلیت حرکت علف‌کش‌ها در خاک‌های مختلف، علف‌کش‌ها به پنج گروه تقسیم شده‌اند، که گروه یک کمترین و گروه پنج بیشترین قابلیت حرکت در خاک را دارند. در این گروه‌بندی، آترازین در گروه سه (قابلیت حرکت متوسط) قرار داشته و قابلیت حرکت آفت‌کش که نشانه سرعت حرکت آن در خاک است، $0/34-0/98$ و به طور میانگین $0/51$ می‌باشد (۱۱). هم‌چنین، پژوهش پیترو و وبر (۱۹) نشان داد که RF آترازین در یک خاک شنی $0/25-0/47$ است.

جدول ۱. مشخصات خاک در مزرعه مورد بررسی^۱

| عمق (cm) | بافت | شن (%) | سیلت (%) | رس (%) | FC | PWP | OM (g/kg) | pH | CEC (cmol/kg) | ^۲ EC (dS/m) | K _s (cm/h) × 10 ⁶ | ρ (g/cm ³) |
|----------|------|--------|----------|--------|----|-----|-----------|------|---------------|------------------------|---|------------------------|
| ۰-۱۰ | SiC | ۱۰ | ۴۴ | ۴۰ | ۲۳ | ۸ | ۱۴/۵ | ۷/۶۰ | ۲۰/۸ | ۰/۷۶ | ۲۰/۳ | ۱/۲۶ |
| ۱۰-۲۰ | SiC | ۱۰/۵ | ۴۲/۵ | ۴۰ | ۲۳ | ۸ | ۱۴/۶ | ۷/۷۳ | ۲۱/۳ | ۰/۵۷ | ۲۰/۳ | ۱/۴۳ |
| ۲۰-۳۰ | SiC | ۱۱ | ۴۱ | ۴۰ | ۲۳ | ۸ | ۱۴/۶ | ۷/۷۰ | ۲۱/۸ | ۰/۷۳ | ۴۷/۱ | ۱/۴۳ |
| ۳۰-۴۰ | SiC | ۱۰ | ۴۲ | ۴۲ | ۲۴ | ۱۱ | ۱۱/۷ | ۷/۷۰ | ۲۰/۸ | ۰/۵۱ | ۴۷/۱ | ۱/۴۳ |
| ۴۰-۵۰ | SiC | ۱۰ | ۴۰ | ۴۳ | ۲۴ | ۱۱ | ۱۰/۲ | ۷/۹۰ | ۲۰/۸۲ | ۰/۴۱ | ۲۰/۹ | ۱/۴۳ |
| ۵۰-۶۰ | SiC | ۱۰ | ۳۸ | ۴۴ | ۲۴ | ۱۱ | ۸/۷ | ۷/۷۳ | ۲۰/۸۴ | ۰/۵۱ | ۲۰/۹ | ۱/۴۳ |
| ۶۰-۷۰ | SiCL | ۱۴ | ۴۰ | ۳۶ | ۲۴ | ۱۱ | ۶/۹ | ۷/۴۳ | ۲۰/۸۴ | ۰/۴۵ | ۱۰/۲ | ۱/۴۳ |
| ۷۰-۸۰ | SiCL | ۱۴ | ۴۳ | ۳۳ | ۲۴ | ۱۱ | ۸/۵ | ۷/۴۰ | ۲۰/۸۴ | ۰/۴۵ | ۱۰/۲ | ۱/۴۳ |
| ۸۰-۹۰ | SiCL | ۱۴ | ۴۶ | ۳۰ | ۲۴ | ۱۱ | ۱۰/۱ | - | - | - | ۴/۸۸ | ۱/۴۳ |
| ۹۰-۱۰۰ | SiCL | ۱۶ | ۴۰ | ۳۴ | ۲۷ | ۱۱ | ۵/۳ | - | - | - | ۴/۸۸ | ۱/۴۳ |
| ۱۰۰-۱۱۰ | SiCL | ۱۶ | ۴۲ | ۳۲ | - | - | ۴/۶ | - | - | - | ۴/۸۸ | - |
| ۱۱۰-۱۲۰ | SiCL | ۱۶ | ۴۴ | ۳۰ | - | - | ۳/۹ | - | - | - | ۴/۸۸ | - |

۱. همه پارامترهای فوق میانگین سه تکرار هستند.

۲. هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک.

FC= field capacity (gravitational); PWP = permanent wilting point (gravitational); OM = organic matter; K_s = saturated hydraulic conductivity; ρ = soil apparent density; SiC = silty clay; SiCL = silty clay loam

- اندازه‌گیری نشده است.

استخراج آترازین از خاک

نمونه‌های خاک که قبلاً در دمای ۲۰ °C - نگهداری شده بود، در هوای طبیعی از حالت انجماد خارج و سپس از الک ۱/۲ میلی متری عبور داده شد و ۵۰ گرم از خاک رد شده از الک با ۱۵۰ میلی لیتر متانول مرک با خلوص ۹۹/۸٪ مخلوط، و به مدت یک ساعت تکان داده شد (توسط تکان دهنده رفت و برگشتی). این مخلوط به وسیله پمپ خلأ صاف شد، و سپس متانول آن در دستگاه تبخیر کننده (Rotary evaporator) جدا گردید. سرانجام، فاز ارگانیکی باقی مانده با ۱۰ میلی لیتر هگزان مرک با خلوص ۹۹/۸٪ مخلوط، و در لوله‌های آزمایش مخصوص با درب پلاستیکی در یخچال نگهداری گردید.

کروماتوگرافی گازی (GC یا Gas chromatography)

برای تعیین مقادیر آترازین در نمونه‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شد. دستگاه GC مدل شیمادزو برای این آزمایش واسنجی گردید. ستون این GC از نوع OV-17 با قطر دو

میلی متر بود، و ردیاب FID (Flame ionisation detector) نیز برای تعیین آترازین به کار رفت. مناسب‌ترین دما در تزریق کننده (Injector) و تعیین کننده (Detector) به ترتیب ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین گردید. نخست، دمای ستون برای ۱۵ دقیقه در ۱۵۰ °C تنظیم شد. سپس، با سرعت ۱۰ °C/min به ۱۶۰ °C رسانده و برای ۲۵ دقیقه در این درجه حرارت نگهداری گردید. پس از این مدت، دمای ستون با سرعت ۴۰ °C/min به ۲۸۰ °C رسانده و پنج دقیقه در این درجه حرارت نگهداری شد. مقادیر نیتروژن، هیدروژن و هوا به ترتیب در ۲۰، ۳۰ و ۳۰۰ میلی لیتر در دقیقه تنظیم گردید. با توجه به شرایط فوق، درجه دقت اندازه‌گیری آترازین توسط دستگاه GC برابر ۰/۰۱ mg/kg-soil بود، که دقت خوبی است.

مدل PRZM-2 (Pesticide Root Zone Model)

مدل PRZM-2 یک مدل یک بعدی و دینامیک است، که حرکت مواد شیمیایی در خاک را در حالت اشباع و غیر اشباع

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n M_i - \sum_{i=1}^n S_i}{\sum_{i=1}^n M_i} \quad [4]$$

که:

M_i = غلظت آتزازین اندازه‌گیری شده (mg/kg خاک)

S_i = غلظت آتزازین شبیه‌سازی شده (mg/kg خاک)

\bar{M} = غلظت متوسط آتزازین اندازه‌گیری شده در خاک (mg/kg خاک)

n = تعداد مشاهدات

پارامتر EF (Model efficiency) برای تعیین دقت داده‌های شبیه‌سازی شده به کار می‌رود. حداکثر مقدار آن یک است، و هنگامی این مقدار به دست می‌آید که داده‌های شبیه‌سازی شده و مشاهده شده با هم برابر باشند.

پارامتر RMSE (Relative root mean square error) نشان دهنده اختلاف داده‌های شبیه‌سازی شده و مشاهده شده می‌باشد. حداقل مقدار RMSE صفر است، و هنگامی رخ می‌دهد که بین هر زوج داده مشاهده شده و شبیه‌سازی شده اختلافی وجود نداشته باشد. آشکار است که هرچه RMSE کوچک‌تر باشد، شبیه‌سازی دقیق‌تر صورت گرفته است.

پارامتر CRM (Coefficient of residual mass) نشان دهنده خطا در توزیع همه مقادیر شبیه‌سازی شده در برابر همه مقادیر اندازه‌گیری شده (بدون در نظر گرفتن ترتیب اندازه‌گیری‌ها) است. مقدار صفر برای این پارامتر نشانه نبود چولگی در توزیع داده‌های شبیه‌سازی شده نسبت به داده‌های اندازه‌گیری شده است.

پارامتر ME (Maximum error) نشان دهنده حداکثر خطا بین داده‌های اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی شده است. حداقل مقدار این پارامتر صفر است، که نشانه نبود اختلاف میان زوج داده‌های مشاهده شده و شبیه‌سازی شده می‌باشد.

نتایج و بحث

در همه تکرارها حداکثر عمقی که آتزازین ردیابی شد، عمق

در داخل و زیر منطقه ریشه شبیه‌سازی می‌کند (۳). این مدل آلودگی بالقوه ناشی از مواد شیمیایی (به ویژه آفت‌کش‌ها) را، که در خاک یا روی برگ گیاهان پاشیده شده است، شبیه‌سازی می‌کند. بنابراین، با استفاده از این مدل می‌توان غلظت مواد شیمیایی در پروفیل خاک را در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری کرد. پدیده‌های همرفت و پخشیدگی (Advection and dispersion) نیز در مدل وجود دارد. در مدل PRZM-2 غلظت مواد شیمیایی در فازهای جذب سطحی شده، مایع و گاز در خاک به وسیله محاسبه هم‌زمان فرایندهای جذب توسط گیاه، رواناب سطحی، فرسایش، تجزیه، تبخیر، شست‌شو از روی برگ گیاه و پخشیدگی تعیین می‌گردد. تجزیه آفت‌کش نیز به وسیله معادله نمایی مرتبه اول محاسبه می‌شود.

مدل PRZM-2 دارای دو برنامه اصلی است: برنامه هیدرولوژی و برنامه انتقال مواد شیمیایی. برنامه اول برای محاسبه رواناب، فرسایش، تبخیر و تعرق، حرکت آب در خاک و آبیاری به کار می‌رود. برنامه انتقال مواد شیمیایی برای محاسبه غلظت آفت‌کش‌ها در فازهای مایع، جامد و گاز در خاک، جذب آفت‌کش‌ها توسط گیاه و تعیین نیم‌رخ غلظت این مواد در خاک و در زمان‌های مختلف استفاده می‌شود.

تحلیل‌های آماری

در این پژوهش، برای ارزیابی مدل PRZM-2، پارامترهای آماری زیر محاسبه گردیده است:

$$ME = \max |M_i - S_i|_{i=1}^n \quad [1]$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (M_i - S_i)^2 \right]^{0.5} \times \frac{100}{\bar{M}} \quad [2]$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2 - \sum_{i=1}^n (M_i - S_i)^2}{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2} \quad [3]$$

ساتنتی متری خاک به کار رفته است:

معادله نمایی مرتبه اول (First order kinetics)

تجزیه آفت کش‌ها در خاک به طور کلی از معادله‌ای به شکل زیر پیروی می‌کند (۱۸):

$$C = C_0 e^{-kt} \quad [5]$$

که:

C = غلظت آترازین در زمان t (mg/kg خاک)

C_0 = غلظت آترازین در زمان صفر (mg/kg خاک)

k = ضریب ثابتی که نشان دهنده سرعت تجزیه آترازین است (d^{-1})

t = زمان پس از کاربرد آترازین (d)

ضرایب معادله فوق برای این آزمایش عبارت است از:

$$C_0=15/37 \quad k=-0/092 \quad r^2=0/95 \quad \text{عمق } 0-10 \text{ cm} \quad [6]$$

$$C_0=10/13 \quad k=-0/092 \quad r^2=0/84 \quad \text{عمق } 10-20 \text{ cm} \quad [7]$$

$$C_0=2/50 \quad k=-0/0167 \quad r^2=0/50 \quad \text{عمق } 20-30 \text{ cm} \quad [8]$$

یک راه مفید برای بیان تجزیه آفت‌کش‌ها و مقایسه پتانسیل تجزیه آنها، تعیین نیمه عمر آفت‌کش است، که می‌توان از رابطه زیر آن را محاسبه کرد (۱۶):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad [9]$$

از معادله ۹، و با توجه به مقادیر k در معادلات ۶، ۷ و ۸، نیمه عمر آترازین در عمق‌های ۰-۱۰، ۱۰-۲۰ و ۲۰-۳۰ سانتی متری به ترتیب برابر با ۷/۵، ۷/۵ و ۴۱/۵ روز به دست می‌آید. به طور کلی، تجزیه آفت‌کش‌ها با افزایش دما زیاد می‌شود (۱۳، ۱۵ و ۲۳). در واقع افزایش دما در معادله نمایی بر k در معادله ۵ اثر می‌گذارد. نتایج واکر (۳۰) نشان داد که افزایش دما می‌تواند نیمه عمر آفت‌کش‌ها را از ۱۲۴ به ۱۶ روز برساند. بنابراین، افزایش دما می‌تواند نیمه عمر آفت‌کش‌ها را تا حدود ۷/۸ برابر کم کند. در این آزمایش، تاریخ کاربرد آترازین در خاک ۱۸ تیرماه بوده، که در فصل تابستان می‌باشد. میانگین دمای خاک از تاریخ ۱۸ تیر (روز کاربرد آترازین) تا ۱۳ شهریور (آخرین روز نمونه‌برداری) در عمق‌های ۵، ۱۰ و ۳۰ سانتی متر به ترتیب

۴۰-۵۰ سانتی متری بود. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب گویای تغییرات مکانی و زمانی غلظت آترازین در خاک می‌باشند. حداکثر غلظت آترازین به میزان ۱۴/۳۲ mg/kg-soil (میانگین سه تکرار) و در لایه ۰-۱۰ سانتی متری بالایی خاک دیده شد. نتایج آزمایش نشان داد که آترازین تا عمق ۵۰ سانتی متر نشت کرده، و حداکثر غلظت مشاهده شده در این عمق ۰/۳۳ mg/kg-soil بود. تحلیل داده‌های مربوط به آترازین نشان داد که پس از ۵۷ روز از کاربرد آترازین، ۹۷٪ از آن تجزیه گردیده است.

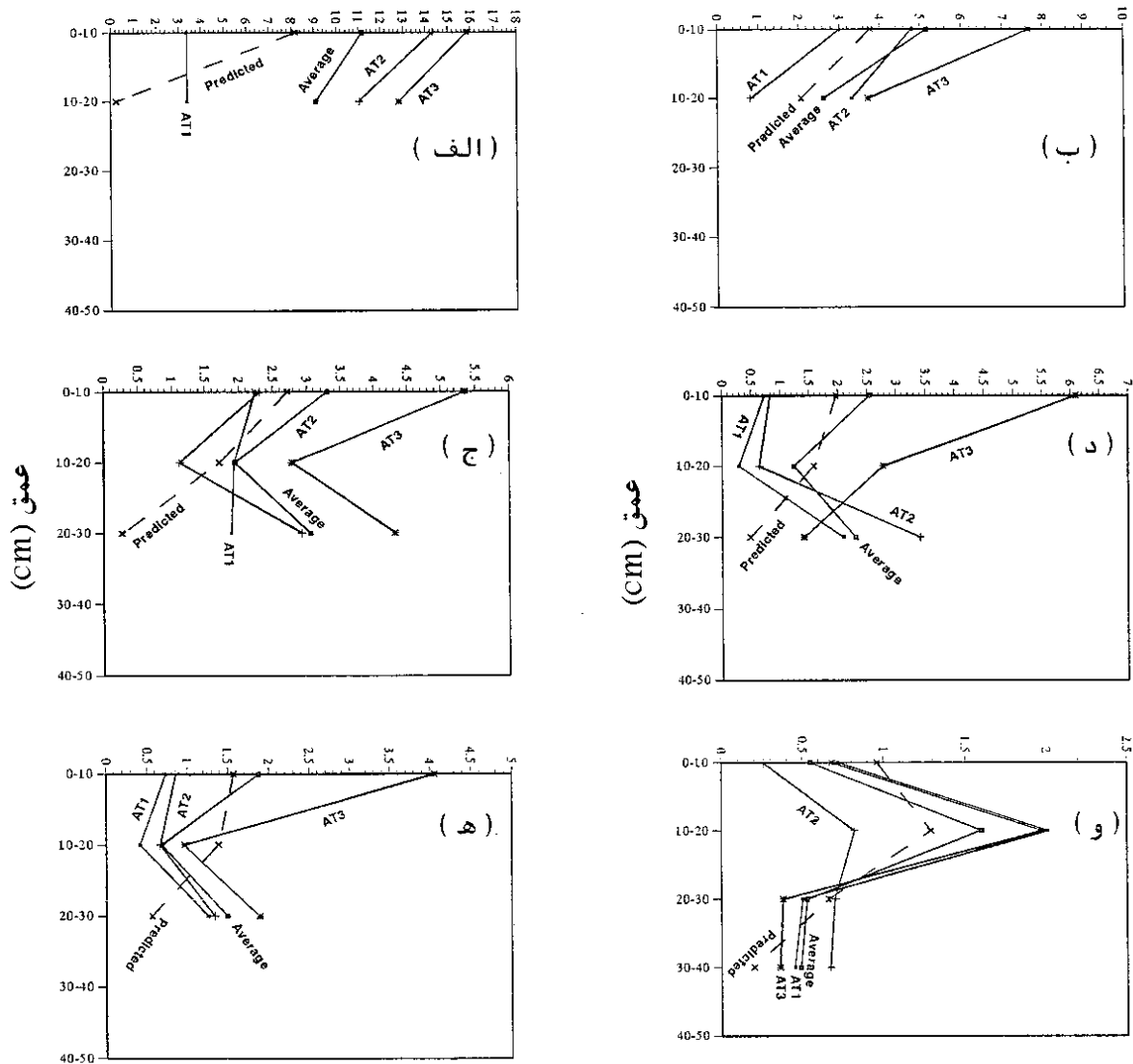
آترازین در حدود دو روز پس از به کار بردن آن تا عمق ۲۰ سانتی متری نفوذ کرده است. دلیل این نشت سریع مربوط به آبیاری صورت گرفته در یک روز پس از کاربرد آترازین در خاک می‌باشد. به دلیل وجود بافت رس سیلتی در اعماق بالای خاک (۶۰-۰ cm)، آترازین فرصت کافی برای تماس با آب و در نتیجه وارد فاز محلول شدن خاک و برقراری تعادل بین فاز جامد و محلول را داشته، و بنابراین به سرعت تا عمق ۲۰ سانتی متری نشت کرده است.

معادلات تشریح کننده تجزیه آترازین

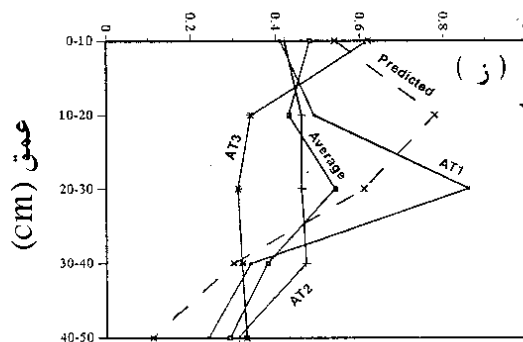
بررسی آترازین در عمق‌های مختلف خاک نشان داد که بیشترین غلظت آترازین در لایه سطحی خاک (۰-۱۰ cm) بوده و تنها غلظت‌های ناچیزی از آن در عمق ۴۰-۵۰ سانتی متری وجود دارد. بنابراین، می‌توان گفت که آترازین عمدتاً در لایه‌های بالایی خاک تجزیه شده است.

بسته به شرایط محیطی خاک در عمق‌های مختلف (دما، رطوبت و بافت خاک)، رفتار آفت‌کش‌ها در خاک متغیر است. بنابراین، خاک به لایه‌های ۱۰ سانتی متری تقسیم، و از هر لایه در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری گردید، تا بتوان رفتار آترازین را در خاک به صورت دقیق بررسی نمود. معمولاً یک رشته معادلات استاندارد برای تشریح تغییرات آفت‌کش‌ها با زمان در خاک به کار می‌رود. این معادلات استاندارد به شرح زیر با استفاده از رگرسیون غیر خطی با روش نیوتن-رافسون، برای تشریح تغییرات غلظت آترازین با زمان در لایه‌های ۱۰

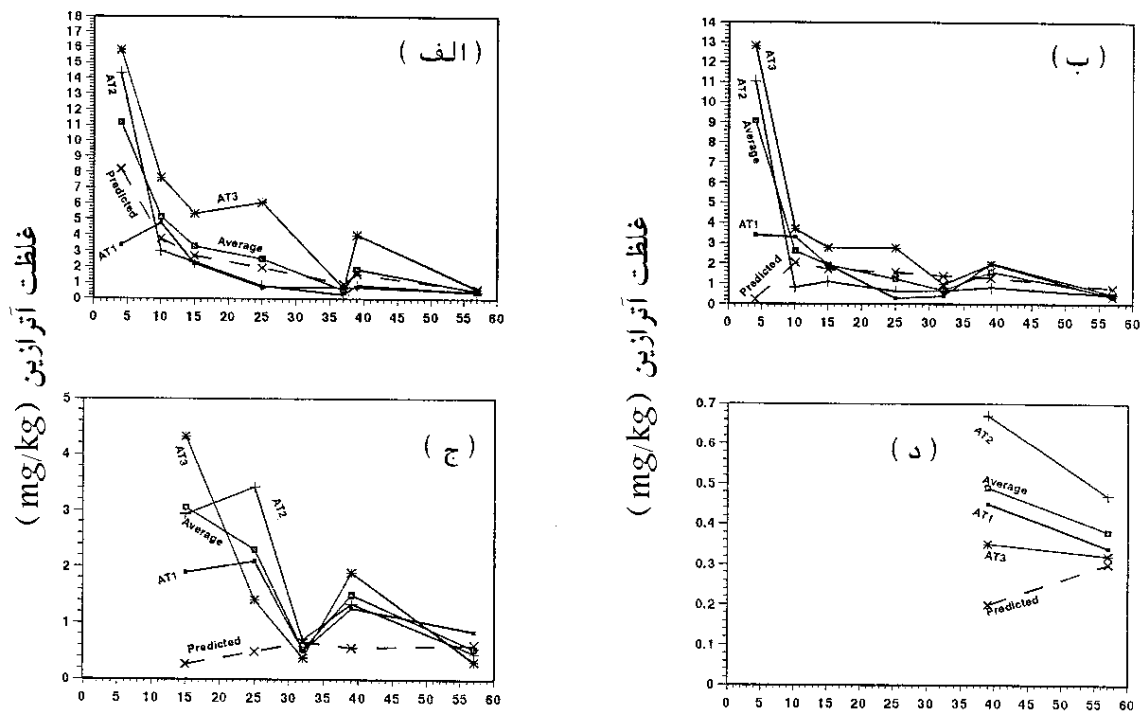
غلظت آتزازین (mg/kg خاک)



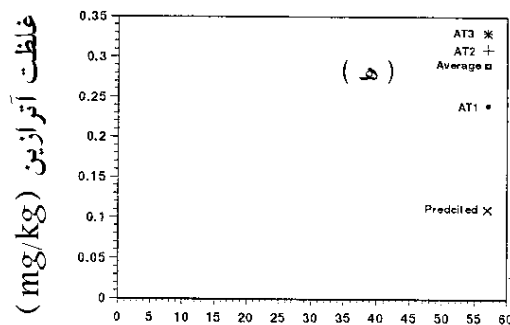
غلظت آتزازین (mg/kg خاک)



شکل ۱. غلظت‌های آتزازین مشاهده شده و شبیه‌سازی شده به وسیله مدل PRZM-2 در سال ۱۳۷۸: الف) ۲۲ تیر، ب) ۲۸ تیر، ج) ۲ مرداد، د) ۱۲ مرداد، ه) ۱۹ مرداد، و) ۲۶ مرداد و ز) ۱۳ شهریور



زمان پس از کاربرد آترازین (روز)



زمان پس از کاربرد آترازین (روز)

شکل ۲. مقایسه غلظت‌های آترازین در پروفیل خاک در تیمارهای مختلف با مقادیر شبیه‌سازی شده توسط مدل PRZM-2:

الف) عمق ۰-۱۰ cm، ب) عمق ۱۰-۲۰ cm، ج) عمق ۲۰-۳۰ cm، د) عمق ۳۰-۴۰ cm و ه) عمق ۴۰-۵۰ cm

$$\frac{dC}{dt} = KC^n \Rightarrow C = \left[-Kt(1-n) + C_0^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad [10]$$

که:

C = غلظت آترازین در زمان t (mg/kg خاک)

C_0 = غلظت آترازین در زمان صفر (mg/kg خاک)

t = زمان پس از کاربرد آترازین (د)

۳۰/۴، ۲۹/۰ و ۲۶/۵ درجه سانتی‌گراد بود. بنابراین، یک دلیل پایین بودن نیمه عمر آترازین در این آزمایش، بالا بودن دمای خاک است.

معادله توانی

معادله توانی به شکل زیر است (۱۰):

$$C = a e^{bt} t^c \quad [17]$$

که:

C = غلظت آتزازین در زمان t (mg/kg خاک)

t = زمان پس از کاربرد آتزازین (d)

a , b و c = ثابت‌های تابع

ضرایب معادله فوق برای این آزمایش عبارت است از:

$$a=31/907, b=-0/0199, c=-0/7008, r^2=0/99,$$

$$\text{عمق } 0-10 \text{ cm} \quad [18]$$

$$a=59/13, b=0/0258, c=-1/428, r^2=0/98, 10-20 \text{ cm عمق}$$

[19]

$$a=0/080, b=-0/140, c=2/12, r^2=0/89, 20-30 \text{ cm عمق}$$

[20]

معادلات دیگر

همان گونه که پیش‌تر گفته شد، معادلات ۵، ۱۰، ۱۴ و ۱۷ معادلات استاندارد هستند که معمولاً برای تشریح تغییرات غلظت آفت‌کش‌ها در خاک به کار می‌روند. در این پژوهش علاوه بر این معادلات، روابط زیر نیز از طریق رگرسیون غیر خطی به روش نیوتن-رافسون به دست آمده است:

$$C = e^{(3.55-0.58\sqrt{t})} \quad r^2=0/985 \quad \text{عمق } 0-10 \text{ cm} \quad [21]$$

$$C = \left(0.709 + \frac{9.27}{t}\right)^2 \quad r^2=0/99 \quad \text{عمق } 10-20 \text{ cm} \quad [22]$$

$$C = \left(2.91 - 0.304\sqrt{t}\right)^2 \quad r^2=0/91 \quad \text{عمق } 20-30 \text{ cm} \quad [23]$$

برای تعیین بهترین معادله تجزیه آتزازین با استفاده از معادلات ۱ تا ۴، پارامترهای آماری به شرح جدول ۲ محاسبه گردید. برابر این جدول، از میان معادلات تبیین شده برای تجزیه آفت‌کش‌ها، در عمق ۰-۱۰ سانتی‌متری بر اساس هر چهار پارامتر آماری، معادله هورل بهترین معادله بوده، و بعد از آن معادله ۲۱ در مرتبه دوم قرار می‌گیرد. در عمق ۱۰-۲۰

K = ثابت $(d^{-n} \text{ mg/kg خاک})$

n = عدد ثابت

ضرایب معادله فوق برای این آزمایش عبارت است از:

$$C_0=15/37, K=0/0531, n=1/263, r^2=0/97, 0-10 \text{ cm عمق}$$

[11]

$$C_0=10/13, K=0/0737, n=1/319, r^2=0/93, 10-20 \text{ cm عمق}$$

[12]

$$C_0=2/50, K=0/0345, n=1/580, r^2=0/89, 20-30 \text{ cm عمق}$$

[13]

معادله دو نمایی (Biexponential)

معادله دو نمایی به صورت زیر بیان می‌گردد (۲۰):

$$C = \frac{K_1 C_0}{(K_1 + K_2 C_0) e^{K_1 t} - K_2 C_0} \quad [14]$$

که:

C = غلظت آتزازین در زمان t (mg/kg خاک)

C_0 = غلظت آتزازین در زمان صفر (mg/kg خاک)

t = زمان پس از کاربرد آتزازین (d)

K_1 و K_2 = ثابت (به ترتیب d^{-1} و بدون بعد)

ضرایب معادله فوق برای این آزمایش عبارت است از:

$$C_0=15/37, K_1=0/0612, K_2=0/034, r^2=0/96,$$

$$\text{عمق } 0-10 \text{ cm} \quad [15]$$

$$C_0=10/13, K_1=0/3215, K_2=-0/0292, r^2=0/96,$$

$$\text{عمق } 10-20 \text{ cm} \quad [16]$$

برای عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متر، اعداد مربوط به غلظت آتزازین در خاک به گونه‌ای است که نمی‌توان این معادله را با آنها برازش داد. در نتیجه، در این پژوهش معادله فوق برای عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متر همگرا نگردیده است. بنابراین، معادله ۱۴ برای این عمق مناسب نمی‌باشد.

تابع هورل (Horel function)

تابع هورل به صورت زیر است (۱۴):

جدول ۲. پارامترهای آماری معادلات تجزیه آتازین در خاک

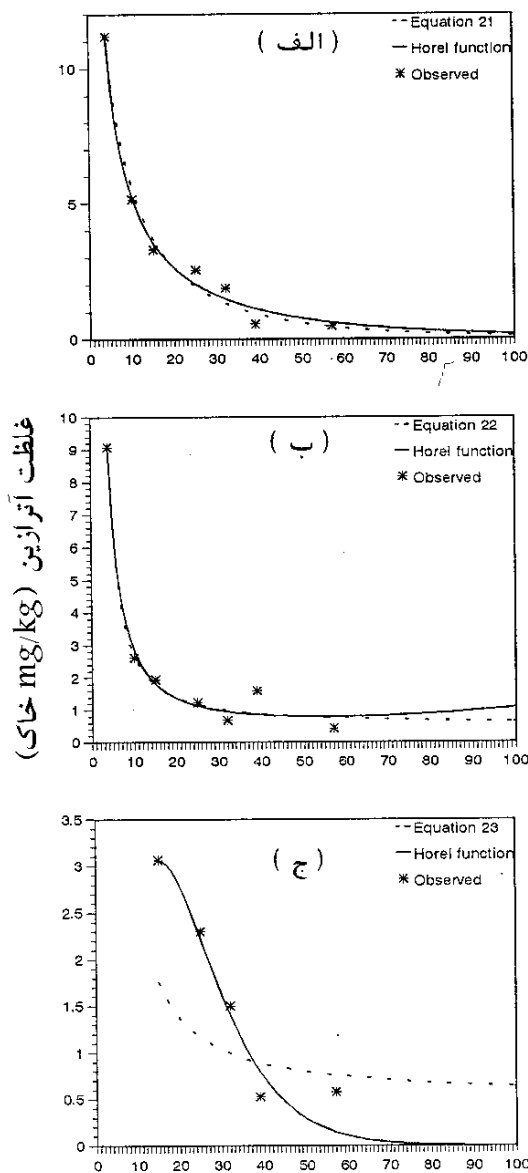
| عمق خاک (cm) | معادله | ME | RMSE | EF | CRM |
|--------------|-----------------|------|-------|-------|------|
| ۰-۱۰ | نمایی مرتبه اول | ۱/۰۷ | ۲۰/۸۴ | ۰/۹۵ | ۰/۰۶ |
| | توانی | ۱/۰۱ | ۱۷/۶۱ | ۰/۹۷ | ۰/۰۲ |
| | دو نمایی | ۱/۰۳ | ۱۸/۷۴ | ۰/۹۶ | ۰/۰۲ |
| | هورل | ۰/۵۸ | ۹/۶۳ | ۰/۹۹ | ۰/۰ |
| | معادله ۲۱ | ۰/۶۲ | ۱۱/۸۴ | ۰/۹۸ | ۰/۰۱ |
| ۱۰-۲۰ | نمایی مرتبه اول | ۲/۰۷ | ۴۴/۱۵ | ۰/۸۴ | ۰/۱۲ |
| | توانی | ۳/۳۱ | ۵۴/۰۳ | ۰/۷۶ | ۰/۳۰ |
| | دو نمایی | ۱/۶۰ | ۳۹/۴۷ | ۰/۸۷ | ۰/۲۷ |
| | هورل | ۰/۷۴ | ۱۳/۷۵ | ۰/۹۸ | ۰/۰۱ |
| | معادله ۲۲ | ۰/۷۰ | ۱۳/۰۴ | ۰/۹۹ | ۰/۰۱ |
| ۲۰-۳۰ | نمایی مرتبه اول | ۱/۱۱ | ۳۶/۸۵ | ۰/۵۰ | ۰/۰۸ |
| | توانی | ۱/۸۳ | ۵۸/۵۴ | -۰/۲۷ | ۰/۵۳ |
| | دو نمایی | - | - | - | - |
| | هورل | ۰/۰۴ | ۰/۹۴ | ۱۲/۵۳ | ۰/۴۴ |
| | معادله ۲۳ | ۰/۴۹ | ۱۵/۵۴ | ۰/۹۱ | ۰/۰۳ |

سانتی‌متری، معادلات هورل و ۲۲ از نظر پارامترهای آماری بسیار به هم نزدیک می‌باشند. در عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متری، بر اساس پارامترهای ME و RMSE، معادله هورل، و بر اساس پارامترهای EF و CRM، معادله ۲۳ بهتر است. بنابراین، به طور کلی معادله هورل را می‌توان بهترین معادله از مجموعه معادلات تبیین شده دانست، و پس از آن معادلات ۲۱، ۲۲ و ۲۳ برتری دارند. شکل ۳ بهترین معادلات تشریح کننده تجزیه آتازین را نشان می‌دهد.

واسنجی مدل PRZM-2

مدل PRZM-2 با استفاده از داده‌های مشاهده شده برای شبیه‌سازی تغییرات زمانی و مکانی غلظت آتازین واسنجی گردید. برای واسنجی این مدل پارامترهایی مانند ضریب توزیع آفت‌کش (K_d)، ثابت مربوط به سرعت تجزیه آفت‌کش (k).

ثابت مربوط به قانون هنری (K_H)، ثابت تجزیه ناشی از هیدرولیز، ضخامت لایه‌های محاسباتی خاک و پخشیدگی، متناسب با داده‌های مشاهده شده تنظیم گردید. با توجه به این که در ایران اطلاعات مورد نیاز در این زمینه موجود نیست، و نیز با دسترسی نداشتن به داده‌های مربوط به کارهای انجام شده در خارج از کشور، در نتیجه تأیید (Verification) مدل صورت نگرفت. نتایج شبیه‌سازی این مدل در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. با مقایسه میانگین غلظت آتازین مشاهده شده و پیش‌بینی شده، مقادیر ME، RMSE، EF و CRM (معادلات ۱ تا ۴) به ترتیب برابر ۲/۷۸ و ۱۲/۷۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، ۰/۴۹ و ۰/۲۵ می‌باشد. بنابراین، EF و RMSE گویای توانایی شبیه‌سازی مدل در حد نسبتاً خوب بوده و ME و CRM نشان می‌دهند که پیش‌بینی مدل خوب بوده است. پژوهندگان دیگر مانند ترویزان و همکاران (۲۹) نیز مدل



زمان پس از کاربرد آترازین (روز)

شکل ۳. مقایسه معادلات تشریح کننده تجزیه آترازین در خاک: الف) عمق ۰-۱۰ cm، ب) عمق ۱۰-۲۰ cm و ج) عمق ۲۰-۳۰ cm

Organic carbon adsorption coefficient (گروه بندی نمود جدول ۳).

مقدار K_{oc} از رابطه زیر قابل محاسبه است (۳۱):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}} \quad [24]$$

که:

K_d = ضریب توزیع آفت کش بین خاک و آب (بدون بعد)

PRZM-2 را برای شبیه سازی اتوپروفوس (Ethoprophos) و بنتازون (Bentazone) در یک خاک شنی به کار بردند، و از نظر کارایی مدل، نتیجه ای مشابه این پژوهش به دست آوردند.

پتانسیل نشت آترازین

گاس (۸) پتانسیل نشت آفت کش ها را بر اساس نیمه عمر در خاک، حلالیت در آب، و ضریب جذب کربن آلی خاک (K_{oc}) یا

جدول ۳. خطر قابلیت نشت آفت کش ها در خاک (۸)

| پتانسیل نشت پذیری | ضابطه | | |
|-------------------|--|---------------------|-----------------------------------|
| | $\text{Log}(t_{1/2}) [4 - \text{Log } K_{oc}]$ | حلالیت ^۱ | نیمه عمر ^۱ $(t_{1/2})$ |
| زیاد | $\geq 2/8$ | - | - |
| کم | $< 1/8$ | - | - |
| خیلی کم | < 0 | یا < 1 | و ≤ 1 |
| متوسط | هر حالت دیگر | | |

۱. $t_{1/2}$ نیمه عمر بر حسب روز و حلالیت بر حسب میلی گرم در لیتر می باشد.

غلظت $0/33$ میلی گرم در کیلوگرم خاک به نظر ناچیز می رسد، ولی باید توجه داشت که حداکثر غلظت مجاز آترازین در آب آشامیدنی در اروپا $0/1 \mu\text{g/L}$ بیان گردیده (۷)، که به مراتب از حداقل غلظت آترازین در این آزمایش بیشتر است. بنابراین، هرچند که در محل انجام این آزمایش عمق سطح ایستابی زیاد بوده (حدود ۸۰ متر) و در نتیجه خطر آلودگی آب های زیرزمینی وجود ندارد، ولی در اراضی با عمق سطح ایستابی کم، پتانسیل آلودگی ناشی از آترازین وجود خواهد داشت.

F_{oc} = مقدار کربن آلی خاک (اعشار)
 میانگین مقدار ماده آلی و کربن آلی خاک مورد بررسی، نیمه عمر و K_d آترازین به ترتیب $0/95$ ، $0/55$ ، 12 روز و $3/2$ می باشد. بنابراین، طبق جدول ۳، از نظر پتانسیل نشت، آترازین در گروه "پتانسیل کم" قرار می گیرد.
 حداکثر غلظت تعیین شده در اعماق $30-40$ و $40-50$ سانتی متری خاک به ترتیب $0/67$ و $0/47$ میلی گرم در کیلوگرم خاک بوده، و آترازین باقی مانده در خاک نیز پس از ۵۷ روز از کاربرد آن $0/33$ میلی گرم در کیلوگرم خاک است. البته هرچند

منابع مورد استفاده

- Bowman, B. T. 1990. Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in Plainfield sand, and atrazine and isazofos in Honeywood silt loam, using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 453-461.
- Burnside, O. C., C. R. Fenster and G. A. Wicks. 1963. Dissipation and leaching of monuron, simazine, and atrazine in Nebraska soils. *Weeds* 11: 209-213.
- Carsel, R. F., L. A. Mulkey, M. N. Lorber and L. B. Baskin. 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to ground water. *Ecological Modeling* 30: 49-69.
- Cohen, S., C. Eiden and M. N. Lorber. 1986. Monitoring ground water for pesticides. PP. 170-196. *In: W. Y. Garner (Ed.), Evaluation of Pesticide in Groundwater.* Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- Darrell, W. N. and L. E. Nelson. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. PP. 982-991. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis.* SSSA Book Series No. 5, Madison, WI.
- Erickson, L. E. and K. H. Lee. 1989. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev. Environ. Control* 19: 1-13.
- Felding, G. 1992. Leaching of atrazine and hexazinone from abies nordmanniana (steven) spach plantations. *Pestic. Sci.* 35: 271-275.
- Goss, D. W. 1992. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technol.* 6: 701-708.
- Gustafson, D. I. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 339-357.
- Hamaker, J. W. and J. M. Thompson. 1972. Adsorption. PP. 49-143. *In: C. A. I. Goring and J. W. Hamaker (Eds.), Organic Chemicals in the Environment.* Marcel Dekker, New York.

11. Helling C. S. 1971. Pesticide mobility in soils. II. Applications of soil thin-layer chromatography. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 737-743.
12. Helling, C. S. and T. J. Gish. 1991. Physical and chemical processes affecting preferential flow. *In: T. G. Gish and A. Shirmohammadi (Eds.), Preferential Flow. Proc. Soc. Agric. Eng. Chicago, IL., Dec. 16-17.*
13. Herner, A. E. 1992. The USDA-ARS pesticide properties database: a consensus data set for modelers. *Weed Technol.* 6: 749-752.
14. Horel, A. E. 1954. Fitting curves to data. PP. 55-57. *In: J. H. Perry (Ed.), Chemical Business Handbook. McGraw-Hill, New York.*
15. Hyzak, D. L. and R. L. Zimdahl. 1974. Rate of dissipation of metribuzin and three analogs in soil. *Weed Sci.* 22: 75-79.
16. Kearney, P. C. and T. Roberts. 1998. *Pesticide Remediation on Soils and Water.* John Wiley & Sons, New York.
17. Monke, E. J., E. J. Kladviko, G. E. Van Scoyoc, M. A. Martinez and R. L. Hauffman. 1989. Movement of pesticides and nutrients in drainage water. *Proc. 11th International Cong. Agric. Eng., Dublin, Ireland.* 1: 305-310.
18. Nash, R. G. 1980. Dissipation rate of pesticides from soils. User manual of CREAMS. USDA Conservation Res. Rep. 26, USDA, SEA, Washington, DC. PP. 560-594.
19. Peter, C. J. and J. B. Weber. 1985. Adsorption, mobility and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. *Weed Sci.* 33: 874-881.
20. Reyes, C. and R. L. Zimdahl. 1988. Mathematical description of trifluralin degradation in soil. *Weed Sci.* 37: 314-318.
21. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. PP. 417-436. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series No. 5,*
22. Sabatini, D. A. and T. A. Austin. 1990. Sorption and transport of pesticides in ground water. *ASCE, J. Irrig. and Drain. Eng.* 116(1): 3-15.
23. Savage, K. E. 1977. Metribuzin persistence in soil. *Weed Sci.* 25: 55-59.
24. Schroeder, J. and P. A. Banks. 1986. Persistence of norflurazon in five Georgia soils. *Weed Sci.* 34: 599-606.
25. Steenhuis, T. S., W. Staubitz, M. S. Andreini, J. Surface, T. L. Richard, R. Paulsen, N. B. Pickering, J. R. Hagerman, and L. D. Geohring. 1990. Preferential movement of pesticides and tracers in agricultural soils. *ASCE, J. Irrig. and Drain. Eng.* 116(1): 50-66.
26. Stover, J. A. and J. C. Guitens. 1990. Adicarb in vadose zone. *ASCE, J. Irrig. and Drain. Eng.* 116(1): 36-49.
27. Summer, M. E. and W. P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. PP. 1201-1230. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series No. 5, Madison, WI.*
28. Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP. 475-490. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series No. 5, Madison, WI.*
29. Trevisan, M., G. Errera, G. Goerlitz, B. Remy and P. Sweeney. 2000. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. *Agric. Water Manag.* 44: 317-335.
30. Walker, A. 1974. A simulation model for the prediction of herbicide persistence. *J. Environ. Qual.* 3: 396-401.
31. Wauchope, R. D., T. M. Buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn Beckers and J. P. Burrt. 1992. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making. *Environ. Contam. Toxicol.* 23: 1-164.