نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد 31، شماره 5، آذر – دی 1396، ص. 1324-1313

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 5, Nove.-Dec. 2017, p. 1313-1324

اثرات ماده آلی محلول بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین در دو خاک مختلف

محمدرضا ریگی[1*] - محسن فرحبخش[2]

تاریخ دریافت: 1395/05/16
تاریخ پذیرش: 1396/06/27

چکیده

مصرف بی‌رویه و نادرست آفت‌کش‌ها سبب آلودگی محیط زیست شده است. به منظور کاهش تحرک این ترکیبات در خاک و آلودگی محیط زیست، لزوم کمی نمودن سرنوشت علف‌کش‌هایی با مصرف خاکی وجود دارد. در این تحقیق جذب ماده آلی محلول با غلظت‌های 0، 10، 20، 40، 80 و 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر در دو خاک در شرایط آزمایشگاهی و در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر pH و ماده آلی محلول با غلظت های مختلف (0، 10، 40 و 160 میلی‌گرم در لیتر) بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین (با مقادیر 1/5، 2، 3، 4، 5 و 6 میلی‌گرم در کیلوگرم) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده آلی محلول بر روی خاک‌ها جذب سطحی شده و هم‌دماهای آن‌ها با مدل فروندلیچ مطابقت داشت. جذب سطحی علف کش متری‌بیوزین در هر دو خاک 1 و 2 در حضور ماده آلی محلول کاهش نشان داد. به‌طوری‌که بیشترین مقدار جذب متری‌بیوزین در هر دو خاک 1 و 2 در تیمار بدون حضور ماده آلی محلول به ترتیب 38/19 و 29/71 میلی‌گرم در کیلوگرم و کمترین میزان در تیمار 160 میلی‌گرم ماده آلی محلول در لیتر به ترتیب 7/75 و 5/42 میلی‌گرم در کیلوگرم بدست آمد. جذب متری‌بیوزین در دامنه pH 5/5-4 در خاک 1 و 2، در تیمار عدم حضور ماده آلی محلول به ترتیب 8/54 و 6/23 درصد بیشتر از تیمار حضور ماده آلی محلول محاسبه گردید. به‌طور کلی افزایش غلظت ماده آلی محلول، سبب کاهش جذب متری‌بیورزین بر روی دو خاک گردید.

واژه‌های کلیدی: آفت‌کش، تریازین،کربن آلی محلول، هم‌دمای جذب

مقدمه

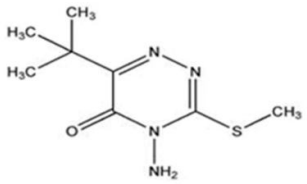
با توجه به مصرف روز افزون آفت‌کش‌ها در اراضی کشاورزی، این ترکیبات بعنوان ترکیبات مضر شناسایی شده و دارای اثرات نامناسب و مخرب بر محیط زیست بوده و به طور قابل ملاحظه‌ای مقادیر آنها در آب‌های سطحی و زیرزمینی در حال افزایش است (19). از این دسته ترکیبات می‌توان به علف‌کش‌های اضافه شده به خاک اشاره کرد که در اثر روانآب‌ها و فرآیند آبشویی می‌توانند به آب‌های زیرزمینی برسند (4 و 18). با توجه به این که تجزیه و آبشویی آفت کش‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای وابسته به جذب این ترکیبات بر ذرات خاک و به‌ویژه ماده آلی خاک می‌باشد، لذا کاهش غلظت این ترکیبات در خاک ناشی از فرآیند جذب است (13).

ورود مقادیر بسیار زیادی از ماده آلی محلول به درون خاک‌ها به طور معنی‌داری انتقال و سرنوشت ترکیبات آلی را در خاک‌ها تحت تأثیر قرار می‌دهد (12 و 25). ماده آلی محلول می‌تواند جذب آفت کش در سطح خاک را تحت تأثیر قرار دهد (2). ماده آلی محلول ممکن است جذب آفت‌کش را از طریق ایجاد ترکیب پایدار ماده آلی محلول- آفت‌کش (3) و یا از طریق رقابت با مولکول‌های آفت‌کش برای جذب در نقاط جذبی ذرات خاک، کاهش دهد (14). اما در برخی شرایط، اگر ماده آلی محلول جذب شده در سطح ذرات خاک مکان های جذبی اضافی را برای جذب آفت‌کش فراهم نماید در این صورت جذب آفت‌کش بر روی خاک تشدید می‌شود.

متری‌بیوزین با نام علمی (4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4*H*)-one) علف‌کشی از خانواده اس- تریازین می‌باشد. در شکل 1 ساختمان شیمیایی متری‌بیوزین نشان داده شده است. این علف‌کش بیشتر از طریق ریشه جذب می شود. تأثیر آن از طریق جلوگیری از فتوسنتز گیاه (فتوسیستم II) صورت می‌گیرد. این ماده علف‌کشی است انتخابی و پیش رویشی برای مبارزه با گراس‌های یک‌ساله و تعداد زیادی از پهن‌برگ‌ها که در کشت‌های سیب‌زمینی، نیشکر، سویا، گوجه‌فرنگی، مارچوبه و یونجه مصرف می‌شود. مقدار مصرف 1/1-0/6 کیلوگرم ماده مؤثره در هکتار

1- استادیار دانشکده کشاورزی، مجتمع آموزش عالی سراوان
(*- نویسنده مسئول: (Email: rezarigi@gmail.com
2- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران
DOI: 10.22067/jsw.v31i5.57650

است (9 و 27).



شکل 1- ساختمان شیمیایی متری‌بیوزین
Figure 1- Chemical structure of metribuzin

پنیگتون و همکاران (17) تأثیر برهم‌کنش‌های ماده آلی محلول با علف‌کش‌های بروماسیل، متری‌بیوزین، آلاکلر، داکوات و پاراکوات را بر پتانسیل آبشویی علف‌کش‌های مورد مطالعه، مورد بررسی قرار دادند. در آزمایش جذب، به‌جز داکوات و پاراکوات سایر علف‌کش‌ها با ماده آلی محلول پیوندی برقرار نکردند. سلیس و همکاران (5) گزارش کردند که کربن آلی استخراج شده از لجن فاضلاب جذب آترازین بر روی خاک را کاهش داد اما لجن کمپوست شده جذب آترازین توسط خاک را تشدید نمود که دلیل احتمالی آن جذب آترازین توسط کربن آلی جذب شده در سطح خاک گزارش شد. سیول و لی (21) اثر همراهی عصاره‌های مختلف ماده آلی محلول و هیومیک اسید را بر جذب آترازین و پرومترین در دو خاک مورد مطالعه قرار دادند. جذب ماده آلی محلول توسط خاک در دامنه 10-1/5 لیتر در کیلوگرم بدست آمد و خاک لوم‌سیلتی تمایل بالاتری برای ماده آلی محلول نسبت به خاک لوم‌شنی نشان داد. ماده آلی محلول تا غلظت 150 میلی‌گرم در لیتر هیچ گونه تأثیر معنی‌داری بر جذب آترازین و پرومترین در خاک‌ها نداشت. چن و همکاران (6) با مطالعه اثر اندازه اجزای ماده آلی محلول بر تحرک پرومترین در خاک نشان دادند که افزودن اجزای مختلف ماده آلی محلول در غلظت 50 میلی‌گرم در لیتر به خاک، سبب کاهش جذب و افزایش واجذب پرومترین گردید. چن و همکاران (7) با بررسی اثر اجزای ماده آلی محلول بر تحرک پرومترین در خاک نشان دادند که هر دو جزء مواد آب‌دوست و گروه های اسیدی آب‌گریز سبب کاهش جذب پرومترین در خاک‌ها شدند و تحرک آن را افزایش دادند. در این بین گروه‌های آب‌دوست تأثیر بیشتری بر تحرک پرومترین داشتند. دینگ و همکاران (8) در آزمایشی تأثیر مولکول‌های اسیدهای آلی سبک و ماده آلی محلول بر جذب و تحرک ایزوپروترون در دو خاک را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که داده‌های جذب با مدل فروندلیچ مطابقت بهتری داشته و ظرفیت جذب خاک‌ها برای ایزوپروتون در حضور هر دو ترکیب در خاک ژلی‌سول کاهش و واجذب آن افزایش داشت. هرچند که در خاک کمبی‌سول نتایج کاملا برعکس بود.

جذب فرآیند مهمی برای ترکیبات آلاینده آلی در خاک بوده که انتقال، تجزیه و قابلیت استفاده زیستی این ترکیبات را در محیط زیست تحت تأثیر قرار می‌دهد. تاکنون مطالعه محدودی برای بررسی جذب متری‌بیوزین در خاک صورت گرفته اما تاکنون گزارشی در مورد اثرات ماده آلی محلول بر جذب این علف‌کش در خاک به چاپ نرسیده است.

لذا این پژوهش با هدف بررسی اثر غلظت‌های مختلف ماده آلی محلول بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین در دو خاک با بافت و مقدار کربن آلی مختلف انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و خاک‌های مورد مطالعه

علف‌کش متری‌بیوزین از شرکت سیگما آلدریچ با خلوص بالا (بیش از 99 درصد) تهیه گردید. سایر حلال‌های آلی با خلوص کروماتوگرافی گازی-جرمی و از ترکیبات شیمیایی با خلوص بالا استفاده شد. هیومیک اسید (نمک سدیمی) به شکل پودری سیاه رنگ و با درجه تکنیکال[1] (70 درصد هیومیک اسید) از شرکت فیشر تهیه شد. نمونه‌های خاک سطحی (از عمق20-0 سانتی‌متری)، هوا خشک شده و از الک 2 میلی‌متری عبور داده شدند و ویژگی‌های آن‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری گردید. با توجه به این که در بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک دو ویژگی بافت و مقدار کربن آلی خاک تأثیر بیشتری بر جذب سطحی ترکیبات آلی دارند لذا در این تحقیق دو نمونه خاک با تفاوت در بافت و مقدار کربن آلی آن‌ها انتخاب گردید. برخی از ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه در جدول 1 آورده شده است.

تهیه ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف

برای این منظور محلول غلیظی از هیومیک اسید تهیه گردید و برای استخراج ماده آلی محلول به مدت 24 ساعت بر روی تکان دهنده رفت و برگشتی بهم زده و سپس در 15000 دور در دقیقه به مدت 30 دقیقه سانتریفیوژ گردید و محلول رویی از فیلتر سلولزی 0/45 میکرون عبور داده شد (5). مقدار pH و قابلیت هدایت الکتریکی عصاره به ترتیب 9/0 و 2/26 دسی‌زیمنس بر متر اندازه-گیری شد. به منظور جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی از تیمول با غلظت 0/01 مولار استفاده گردید. میزان کربن آلی محلول با استفاده از دستگاه TOC Analyzer (TOC-Apollo 9000) اندازه‌گیری شد. سایر غلظت‌های مورد نیاز در این آزمایش (10، 20، 40، 80 و 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر) از همین محلول در 0/01 مولار کلرید کلسیم تهیه شد و تا زمان مصرف، در یخچال و دمای 4 درجه

1- Technical grade

سانتی‌گراد نگه‌داری گردید.

آزمایش بررسی جذب ماده آلی محلول در دو نمونه خاک

در این آزمایش، جذب ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف در دو خاک در شرایط آزمایشگاهی و در دمای 0/2±22 سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش از محلول‌هایی شامل 0، 10، 20، 40، 80 و 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر در 0/01 مولار کلرید کلسیم، بعنوان الکترولیت زمینه برای ثابت نگه داشتن قدرت یونی محلول خاک و هماور کننده ذرات، استفاده گردید. تیمول با غلظت 0/01 مولار نیز به محلول الکترولیت برای جلوگیری از تجزیه میکروبی اضافه شد. میزان pH محلول‌ها در مقدار 9 با استفاده از اسید کلریدریک 0/1 مولار یا هیدروکسید کلسیم 0/1 مولار تنظیم شد. مقدار یک گرم از نمونه‌های خاک را در لوله‌های شیشه‌ای 15 میلی‌لیتری ریخته و 10 میلی‌لیتر از هر غلظت ماده آلی محلول به آن اضافه شد. یک نمونه شاهد با افزودن 10 میلی‌لیتر از محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم و نیز عصاره ماده آلی محلول خود نمونه‌های خاک (که به روش تکان دادن، سانتریفیوژ و صاف کردن تهیه شد) برای مقایسه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. آزمایشات در سه تکرار انجام شد. نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در 140 دور در دقیقه تکان داده شد و در پایان زمان تعادل، نمونه‌ها در 4500 دور در دقیقه به مدت 15 دقیقه سانتریفیوژ گردید. غلظت ماده آلی محلول در عصاره با استفاده از دستگاه TOC Analyzer اندازه‌گیری شد. کربن آلی جذب شده از اختلاف بین مقدار کربن آلی محلول مورد استفاده در ابتدای آزمایش و محلول تعادلی با خاک محاسبه گردید. با توجه به این که بخشی از ماده آلی خود خاک نیز به صورت محلول در می‌آید لذا این مقدار نیز با درنظر گرفتن نمونه شاهد، تعیین و در محاسبه کربن آلی جذب شده اعمال می‌گردد.

جدول 1- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

Table 1- Some physical and chemical properties of the soils

شماره خاک Soil No.	بافت Texture	pH	کربن آلی Organic Carbon	رس Clay	سیلت Silt	شن Sand	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC
			درصد (%)				$cmol_c kg^{-1}$
1	Loam	7.20	2.01	22.43	36.69	40.88	**20.52**
2	Silty loam	6.93	0.68	24.24	64.65	11.11	**20.27**

آزمایش بررسی جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه

مقدار 10 میلی‌لیتر از ماده آلی محلول با غلظت‌های مختلف (0، 10، 40 و 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر) به لوله‌های شیشه‌ای (با درپوش پلی اتیلنی[1]) حاوی یک گرم از نمونه‌های خاک، اضافه شد. مقدار مناسبی از محلول استاندارد غلیظ متری‌بیوزین در استونیتریل طوری به نمونه‌ها اضافه شد که غلظت علف‌کش در نمونه‌های خاک 1/5، 2، 3، 4، 5 و 6 میلی‌گرم در کیلوگرم گردید. برای جلوگیری از اثر حلال همراه، غلظت استونیتریل همیشه کمتر از 0/1 درصد از کل حجم محلول بود. تمامی غلظت‌های ماده آلی محلول، در کلرید کلسیم 0/01 مولار تهیه و برای غیر فعال نمودن فعالیت میکروبی از محلول 0/01 مولار تیمول استفاده گردید. میزان pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم 0/1 مولار در مقدار 9 تنظیم گردید. لوله‌ها به مدت 24 ساعت در 140 دور در دقیقه و دمای 0/2±22 درجه سانتی‌گراد تکان داده شد. سپس در 4500 دور در دقیقه به مدت 15 دقیقه سانتریفیوژ و مقدار یک میلی‌لیتر از محلول رویی جهت استخراج علف‌کش برداشته، و سپس مقدار pH محلول رویی نیز اندازه‌گیری شد. این آزمایش در سه تکرار انجام گرفت. از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی علف‌کش در محلول، مقدار متری‌بیوزین جذب شده به دست آمد.

آزمایش بررسی اثر pH محلول بر جذب علف‌کش متری بیوزین در خاک‌ها

این آزمایش به منظور بررسی اثر pH ماده آلی محلول بر جذب متری‌بیوزین با غلظت پنج میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت. مقادیر pH های ماده آلی محلول (در دو وضعیت صفر و 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر در محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم) در چهار مقدار (4، 5/5، 7 و 9/5) با استفاده از محلول 0/1 مولار اسید کلریدریک یا هیدروکسید کلسیم تنظیم گردیدند. این آزمایش در دو نوع خاک و در سه تکرار انجام گرفت. در پایان زمان تعادل و سانتریفیوژ کردن میزان pH محلول رویی با استفاده از الکترود شیشه‌ای اندازه‌گیری گردید. در این شرایط آزمایشات جذب مطابق آنچه در بخش جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌ها اشاره شده، انجام گرفت.

1- Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE)

استخراج علف‌کش متری‌بیوزین از نمونه محلول

یک میلی‌لیتر از محلول عصاره (از آزمایشات قبلی ذکر شده) عبور داده شده از فیلتر 0/45 میکرون برداشته و دو میلی‌لیتر اتیل‌استات به آن اضافه شده و به مدت یک دقیقه بهم زده شد. بعد از اتمام زمان هم زدن، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه به حال خود رها شده و یک میلی‌لیتر از محلول رویی برداشته و پس از عبور از فیلتر 0/45 میکرون به میکروتیوب انتقال داده شد. به منظور حذف آب در نمونه مقدار کمی سولفات سدیم خشک به هر نمونه اضافه گردید. نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری با دستگاه کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز جرمی[1] در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شدند.

اندازه‌گیری متری‌بیوزین

غلظت متری‌بیوزین در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی ایجیلنت مدل 6890N مجهز به آشکارساز جرمی مدل 5973 بر روی حالت SIM[2] و ستون HP-5 (30 متر طول × 0/25 میلی‌متر قطر × 0/5 میکرون ضخامت جداره) حاوی 5 درصد فنیل‌متیل تعیین گردید. شرایط عملیاتی دستگاه به این شرح بود: دمای اولیه آون 150 درجه سانتی‌گراد، دمای آون از 150 تا 300 درجه سانتی‌گراد با روند 25 درجه سانتی‌گراد در دقیقه افزایش یافته و در انتها به مدت 0/5 دقیقه در دمای 300 درجه سانتی‌گراد باقی ماند. دمای آشکارساز 250 درجه سانتی‌گراد و دما تزریق‌کننده 250 درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. در شرایط ذکر شده زمان بازداری متری‌بیوزین 4/76 دقیقه بدست آمد. برای تعیین غلظت متری‌بیوزین از استاندارد خارجی و نمودار کالیبراسیون استفاده شد.

نتایج و بحث

جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها

همدماهای جذب ماده آلی محلول در دو خاک در شکل 2 نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در خاک 1 مقدار بیشتری از ماده آلی محلول، در سطح خاک قرار گرفته است. اختلاف بین مقدار ماده آلی محلول در سطح خاک‌های 1 و 2 در غلظت‌های بالاتر، بیشتر می‌شود.

بررسی همدماهای غیرخطی نشان داد که مدل فروندلیچ مطابقت بهتری ($R^2 > 0.999$) با جذب ماده آلی محلول در این دو خاک دارد. مقادیر پارامترهای فروندلیچ (K_F, 1/n) و ضرایب تبیین متناظر در جدول 2 ارائه شده است. مقادیر K_F در دو خاک 1 و 2 به ترتیب در دامنه 3/82 و 0/95 لیتر در کیلوگرم می‌باشند که نشان می‌دهد خاک 1 دارای ظرفیت جذبی بالاتری از خاک 2 می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که جذب تابع غلظت ماده آلی محلول می‌باشد.

ضریب توزیع ماده آلی محلول (K_{DOM}) بین خاک و ماده آلی محلول با استفاده از رابطه (1) محاسبه گردید:

$$K_{DOM} = \frac{q_{DOM}}{C_{DOM}} \quad (1)$$

که q_{DOM} و C_{DOM} به ترتیب غلظت ماده آلی محلول جذب شده در واحد وزن خاک و غلظت ماده آلی محلول در محلول تعادلی می باشند. در غلظت‌های مورد بررسی، مقادیر ضریب توزیع ماده آلی محلول خاک‌های 1 و 2 به ترتیب 0/59± 6/95 و 0/55± 3/88 لیتر بر کیلوگرم بدست آمدند. جذب ماده آلی محلول در خاک 1 بیشتر از خاک 2 می‌باشد. با توجه خصوصیات خاک‌ها، می‌توان افزایش جذب ماده آلی محلول را بر روی خاک‌ها به افزایش ماده آلی خاک نسبت داد به طوری که با افزایش ماده آلی خاک نقاط جذبی برای جذب ماده آلی محلول افزایش می‌یابد.

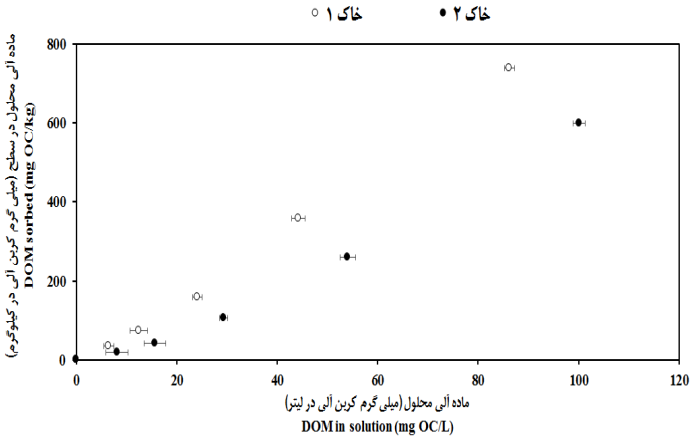
جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه

همدماهای مدل خطی جذب‌متری‌بیوزین توسط دو خاک در حضور و عدم حضور ماده آلی محلول در شکل 3 نشان داده شده است. مقادیر متری‌بیوزین جذب شده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت متری‌بیوزین در محلول مقدار متری‌بیوزین جذب شده در سطح افزایش می‌یابد به‌طوری‌که، دامنه مقدار متری‌بیوزین جذب شده در خاک 1 و در تیمار صفر میلی‌گرم کربن آلی در لیتر از 10/00 تا 38/19 میلی‌گرم متری‌بیوزین در کیلوگرم می‌باشد. همچنین افزایش غلظت ماده آلی محلول، سبب کاهش جذب متری‌بیورزین بر روی دو خاک گردید. به طوری‌که با افزایش غلظت ماده آلی محلول در خاک 1 از صفر تا 160 میلی‌گرم در لیتر، مقدار متری‌بیوزین جذب شده در تیمار 1/5 میلی‌گرم در لیتر، از 10/00 به 7/75 میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت. بیشترین مقدار جذب متری‌بیوزین در هر دو خاک 1 و 2 در تیمار بدون حضور ماده آلی محلول به ترتیب 38/19 و 29/71 میلی‌گرم در کیلوگرم و کمترین میزان در تیمار 160 میلی‌گرم ماده آلی محلول در لیتر به ترتیب 7/75 و 5/42 میلی‌گرم در کیلوگرم بدست آمد.

نتایج نشان داد که همدمای فروندلیچ مطابقت بهتری با داده‌های جذب متری‌بیوزین در تیمارهای مختلف ماده آلی محلول، دارد. پارامترهای مدل فروندلیچ و ضرایب تبیین تیمارهای مختلف ($R^2 >$ 0.981) در جدول 3 ارائه شده است. در شرایط عدم وجود ماده آلی محلول، مقدار K_F برای خاک‌های 1 و 2 به ترتیب برابر با 18/52 و 10/01 لیتر بر کیلوگرم می‌باشد که نشان می‌دهد متری‌بیوزین تمایل کمی برای جذب در این خاک‌ها دارد هر چندکه مقدار ظرفیت جذب در خاک 1 بیشتر از خاک 2 می‌باشد. در حضور ماده آلی محلول، با

1- Mass selective detector
2- Selected Ion Monitoring (SIM)

افزایش غلظت ماده آلی محلول در هر دو خاک، مقدار ظرفیت جـذب کاهش نشان داد. دلیل احتمالی کاهش جذب علف‌کش متری‌بیوزین با افزوده شدن ماده آلی محلول به خاک می‌تواند ناشی از رقابت ماده آلی محلول با علف‌کش متری‌بیوزین برای مکان‌هـای جـذبی باشـد. نتایج به‌دست آمده با یافته‌های سایر محققان مطابقت داشت (19، 21 و 25).



شکل 2- همدماهای جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها (میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار می‌باشند)

Figure 2- Sorption isotherms of dissolved organic matter (DOM) in the soils (Error bars indicates Standard deviation)

جدول 2- ضرایب فروندلیچ جذب ماده آلی محلول در خاک‌ها (انحراف معیار ± میانگین)

Table 2- Freundlich coefficients of DOM sorption on soils (mean ± standard deviation)

شماره خاک Soil No.	1/n	K_F (L kg^{-1})	R^2
1	1.18 ± 0.01	3.82 ± 0.02	0.999
2	1.4 ± 0.01	0.95 ± 0.01	0.999

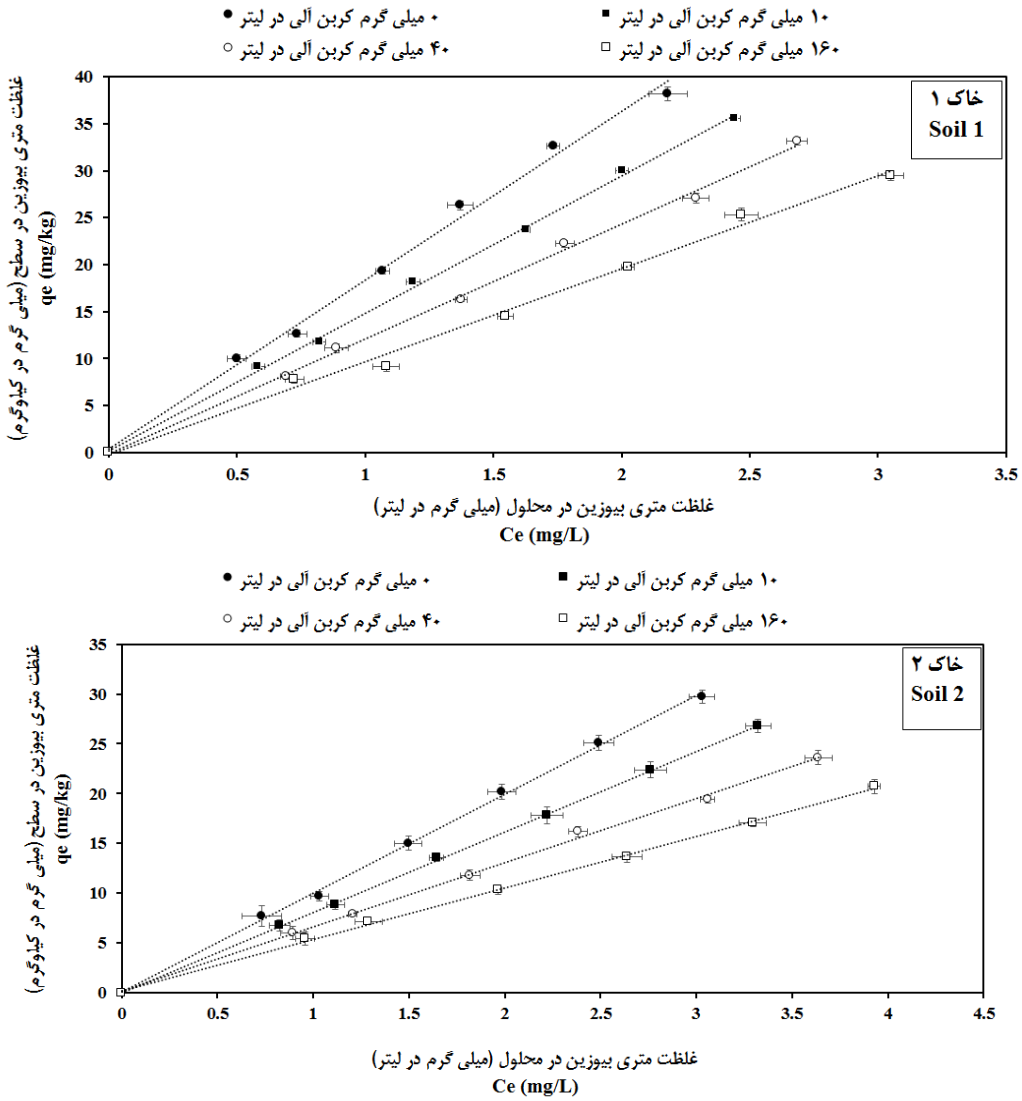
K_F و 1/n ضرایب مدل فروندلیچ می‌باشند

جدول 3- پارامترهای مدل فروندلیچ جذب متری‌بیوزین در خاک‌های تیمار شده با غلظت‌های مختلف ماده آلی محلول و مقادیر pH محلول رویی در حالت تعادل (انحراف معیار ± میانگین)

Table 3- Freundlich model parameters of metribuzin sorption in the absence and presence of DOM, and the pH values of the supernatants at equilibrium (mean ± standard deviation)

شماره خاک Soil No.	ماده آلی محلول (میلی‌گرم کربن آلی در لیتر) DOM (mg OC L^{-1})	K_F (L kg^{-1})	1/n	ضریب تبیین R^2	pH
1	0	18.52 ±0.03	0.96± 0.01	0.993	6.86± 0.01
	10	15.01± 0.01	0.97± 0.02	0.997	6.98± 0.01
	40	12.04± 0.05	1.01± 0.02	0.997	7.12± 0.01
	160	9.68± 0.03	1.00± 0.02	0.981	7.31± 0.03
2	0	10.01± 0.02	0.99± 0.01	0.995	6.81± 0.01
	10	8.11± 0.04	0.99± 0.02	0.999	6.95± 0.02
	40	6.68± 0.11	0.97± 0.01	0.998	7.04± 0.02
	160	5.59± 0.02	0.94± 0.02	0.999	7.28 ±0.04

K_F و 1/n ضرایب مدل فروندلیچ می‌باشند



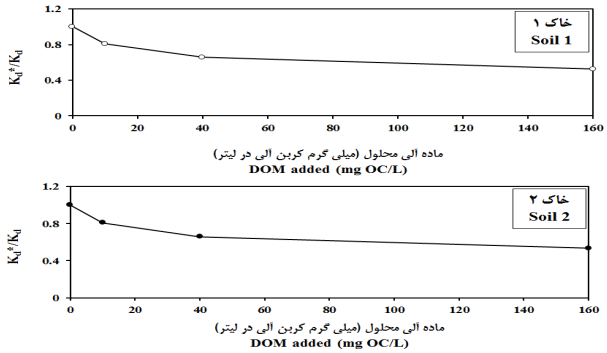
شکل 3- همدماهای جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها، در حضور و عدم حضور ماده آلی محلول (میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیارمی‌باشند)

Figure 3- Metribuzin sorption isotherms in the soils with and without DOM (Error bars indicates Standard deviation)

در تیمار حضور ماده آلی محلول، با مقایسه ضریب توزیع ظاهری متری‌بیوزین در حضور (K_d^*) و عدم حضور (K_d) ماده آلی حل شده می‌توان اثر ماده آلی محلول بر جذب متری‌بیوزین را کمی نمود. در صورتی‌که نسبت K_d^*/K_d بیش از یک گردد، مقدار جذب افزایش یافته و با کاهش آن به کمتر از یک، جذب کاهش می‌یابد.

نمودار K_d^*/K_d در مقابل غلظت‌های اضافه شده ماده آلی محلول در شکل 4 نشان داده شده است. جذب متری‌بیوزین در خاک 1 و 2، در تیمار حضور ماده آلی محلول در مقایسه با عدم حضور ماده آلی محلول، کاهش یافت و مقدار جذب شده با افزایش غلظت ماده آلی محلول، کاهش نشان داد. به‌طور مثال در تیمار 10 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر، مقادیر K_d^* برای جذب متری‌بیوزین در خاک‌های 1 و 2 به ترتیب 19/27 و 19/04 درصد کمتر از مقادیر K_d متناظرشان می باشد. همچنین در تیمار 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر مقادیر K_d^* در خاک‌های 1و 2 به ترتیب از 18/47 و 9/98 به 9/71 و 5/34 (مقادیر K_d متناظرشان) کاهش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که اثرات ماده آلی محلول بر جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها به ویژگی های خاک و غلظت‌های مختلف ماده آلی محلول بستگی دارد. گاربر و همکاران (11) مشاهده کردند که در حضور ماده آلی محلول در

دامنه غلظتی 150-70 میلی‌گرم بر لیتر جذب آترازین از 1/07 به 0/93 کاهش پیدا کرد. سئول و لی (21) نیز با بررسی اثر ماده آلی محلول بر جذب آترازین نیز به نتیجه مشابهی دست یافتند. دلیل احتمالی کاهش جذب علف‌کش با افزایش غلظت ماده آلی محلول را می‌توان در ارتباط با میزان و تغییرات pH محلول، قلیائیت، املاح محلول و ذرات معلق دانست. هنگامی که pH افزایش می‌یابد، فرم پروتونی متری‌بیوزین کاهش یافته و در نتیجه جذب آن بر روی سطوح منفی خاک کاهش می‌یابد.

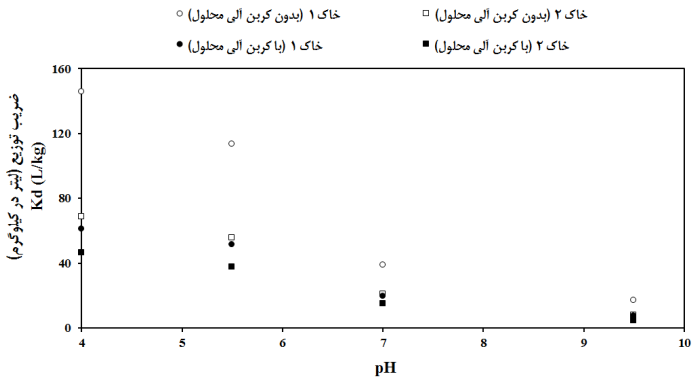


شکل 4- نسبت ضرایب توزیع متری‌بیوزین در حضور و عدم حضور ماده آلی محلول (K_d^*/K_d) بعنوان تابعی از ماده آلی افزوده شده به خاک‌ها

Figure 4- Ratio of distribution coefficients of metribuzin with and without DOM (K_d^*/K_d) as a function of added DOM to the soils

اثر pH محلول بر جذب علف‌کش متری‌بیوزین در خاک

متری‌بیوزین ترکیب آلی قابل یونیزه می‌باشد که pK_a آن در دمای 25 درجه سانتی‌گراد 0/99 است (1). بنابراین حلالیت، جذب و قابلیت استفاده زیستی متری‌بیوزین وابسته به pH است. اثرات pH بر جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها در شکل 5 نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش pH از 4 تا 9 مقدار جذب متری بیوزین در هر خاک و در تیمار عدم حضور ماده آلی محلول کاهش یافت. در هر دو تیمار حضور و عدم حضور ماده آلی محلول، بیشترین میزان جذب متری‌بیوزین در هر دو خاک در دامنه pH 4 تا 5/5 رخ داد. اما مقادیر جذب در تیمار عدم حضور ماده آلی محلول بیشتر از تیمار مصرف 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر بدست آمد. به‌طوری‌که متوسط جذب متری‌بیوزین در دامنه pH 5/5-4 در خاک 1 و 2، در تیمار عدم حضور کربن آلی به ترتیب 8/54 و 6/23 درصد بیشتر از تیمار حضور کربن آلی محاسبه گردید. در دامنه pH مورد آزمایش، متری‌بیوزین در هر دو فرم یونی و مولکولی موجود می‌باشد. هنگامی که pH افزایش می‌یابد، فرم پروتونی متری‌بیوزین کاهش یافته و در نتیجه جذب آن بر روی سطوح منفی خاک کاهش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش pH ممکن است سبب تشدید رهاسازی کربن آلی بومی خاک به داخل محلول شده که نتیجه آن کاهش جذب متری‌بیوزین می‌باشد. نتایج مشابه‌ای در ارتباط با اثر افزایش pH بر کاهش ظرفیت جذب ترکیبات آلی قابل یونیزه در خاک و رسوبات گزارش شده است (15، 23 و 26). در pH یکسان، مقدار متری‌بیوزین جذب شده توسط خاک 2 کمتر از مقدار جذب شده توسط خاک 1 می‌باشد که دلیل احتمالی آن تفاوت در مقدار کربن آلی خاک‌ها است.



شکل 5- اثر pH بر جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها

Figure 5- Effect of pH on the sorption of metribuzin by the soils

مکانیسم‌های جذب متری‌بیوزین در حضور ماده آلی محلول

همان‌طورکه در جدول 3 مشاهده می‌شود، مقادیر pH محلول رویی با افزایش غلظت ماده آلی محلول در حالت تعادل افزایش یافته است که بعلت ظرفیت بافری خوب محلول‌های ماده آلی محلول می باشد. pH نقش مهمی در جذب متری‌بیوزین توسط خاک‌ها دارد. بنابراین در حضور ماده آلی محلول جذب متری‌بیوزین توسط خاک علاوه بر pH محلول، تحت کنترل برهم‌کنش‌های رقابتی بین خاک- متری‌بیوزین، خاک- ماده آلی محلول و متری‌بیوزین- ماده آلی محلول می‌باشد. شکل 5 نشان می‌دهد که مقادیر ضریب توزیع (K_d) با افزایش pH محلول کاهش یافته است و مطابق داده‌های بدست آمده، منحنی ضریب توزیع بعنوان تابعی از pH در تیمار عدم حضور ماده آلی محلول با رابطه 2 مطابقت دارد.

$$\text{Log } K_d = a \times pH + b \quad (2)$$

که a و b ثابت‌های تجربی معادله می‌باشند. پارامترهای معادله در جدول 4 نشان داده شده است.

جدول 4- پارامترهای معادله $\log K_d$ بعنوان تابعی از pH

Table 4- Parameters of the equation of $\log K_d$ as a function of pH

شماره خاک Soil No.	a	b	ضریب تبیین R^2
1	- 0.18	2.93	0.967
2	- 0.19	2.63	0.971

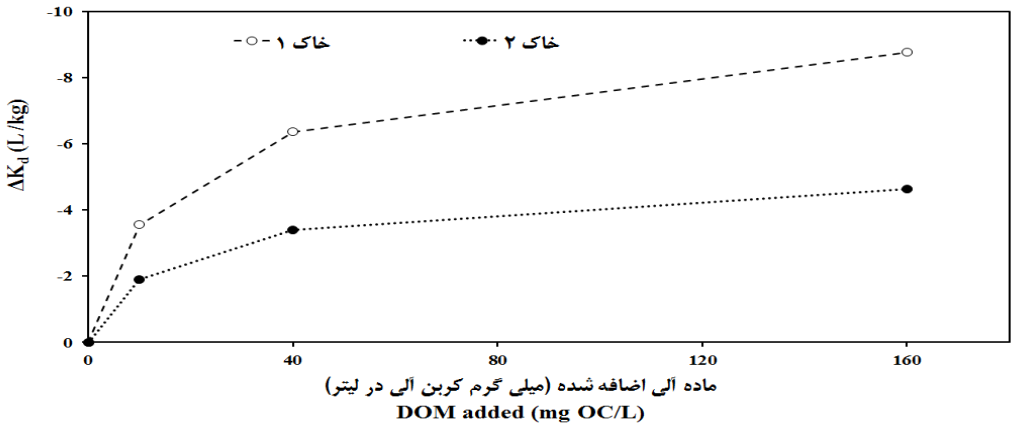
a و b ثابت‌های تجربی می‌باشند.

مقدار ضریب توزیع را می‌توان در یک pH معین (در دامنه pH مورد مطالعه)، با استفاده از معادله فوق برآورد نمود. میزان افزایش جذب (ΔK_d) (رابطه 3) را می توان از تفاضل بین ضریب توزیع در حالت حضور ماده آلی محلول (K_d^*) و ضریب توزیع در حالت عدم حضور ماده آلی محلول (K_d) در یک pH معین محاسبه نمود یعنی:

$$\Delta K_d = K_d^* - K_d \quad (3)$$

که ΔK_d بیانگر اثرات خالص ماده آلی محلول بر جذب متری بیوزین بدون اثر pH می‌باشد. نمودارهای ΔK_d در مقابل غلظت‌های مختلف ماده آلی محلول اضافه شده در شکل 6 نشان داده شده است. مقادیر ΔK_d در حضور ماده آلی محلول کمتر از تیمار عدم حضور ماده آلی محلول در هر دو خاک می‌باشند که نشان می‌دهد ماده آلی محلول نقش مهمی در کاهش جذب متری‌بیوزین ایفاء می‌کند. تأثیر ماده آلی محلول بر جذب ترکیبات آلاینده آلی ممکن است ناشی از برهم‌کنش آن‌ها در محلول، رقابت برای مکان‌های جذبی و جذب به همراه ترکیب دیگر باشد (10، 16 و 24).

رقابت ماده آلی محلول با آلاینده‌های آلی قطبی برای مکان‌های جذبی سبب کاهش جذب آلاینده آلی توسط خاک‌ها می‌گردد (24)، و ماده آلی محلول بر روی سطح کانی رسی جذب می‌شود (20). حضور ماده آلی محلول سبب کاهش جذب متری‌بیوزین گردیده است و لذا رقابت متری‌بیوزین با ماده آلی محلول برای مکان‌های جذبی یکی از مکانیسم‌های تأثیر ماده آلی بر جذب متری‌بیوزین به‌شمار می‌رود. همراهی ترکیب آلی با ماده آلی محلول ممکن است سبب کاهش جذب ترکیب آلی گردد (25) یا تشکیل کمپلکس آلاینده آلی و ماده آلی محلول و جذب این کمپلکس توسط خاک (جذب همراه) می‌تواند سبب بهبود جذب آلاینده آلی گردد (5). هرچندکه به نظر نمی‌رسد این مکانیسم جذب تأثیری در جذب متری‌بیوزین در خاک‌ها داشته باشد چراکه در حضور ماده آلی محلول، جذب متری‌بیوزین کاهش یافته است.



شکل 6- افزایش جذب (ΔK_d) متری‌بیوزین بعنوان تابعی از ماده آلی افزوده شده به خاک‌ها

Figure 6- Increment of the sorption (ΔK_d) of metribuzin as a function of added DOM to the soils

افزایش pH محلول اثر معکوسی بر جذب متری‌بیوزین داشت که می‌تواند ناشی از افزودن محلول‌های ماده آلی محلول باشد. سیول و لی (21) دریافتند که جذب علف‌کش‌های تریازین‌ها بیش از میزان پیش‌بینی شده توسط مدل، کاهش یافت که بعلت ماده آلی محلول می‌باشد. در تحقیقی دیگر اظهار داشتند که pH بالا و ظرفیت بافری آب جاری، سبب افزایش pH محلول خاک می‌گردد. پرومترین بالاترین حساسیت را به تغییرات pH نشان داد لذا سبب تشدید تحرک آن در خاک‌ها گردید (22).

مقدار ΔK_d در دو خاک 1 و 2 در غلظت 160 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر کمترین میزان (به ترتیب 8/76- و 4/64-) می‌باشد (شکل 6)، هر چند میزان کاهش در خاک 1 بیشتر است. بیشترین شدت کاهش ΔK_d در هر دو خاک تا تیمار مصرف 40 میلی‌گرم کربن آلی در لیتر می‌باشد و از 40 تا 160 میلی‌گرم در لیتر شدت کاهش دارای روند کندتری می‌باشد. کاهش مقدار ΔK_d می‌تواند ناشی از همراه شدن و جذب متری‌بیوزین بر روی ماده آلی محلول باشد.

نتایج این تحقیق نشان داد که مدل فروندلیچ مطابقت بهتری با جذب ماده آلی محلول در این دو خاک دارد. با توجه به مقادیر K_F در دو خاک 1 و 2، می توان نتیجه گرفت که خاک 1 دارای ظرفیت جذبی بالاتری از خاک 2 می‌باشد. تمایل جذبی متری‌بیوزین در هر دو خاک پایین بوده هرچندکه مقدار ظرفیت جذب در خاک 1 بیشتر از خاک 2 است. همچنین در حضور ماده آلی محلول، با افزایش غلظت ماده آلی محلول در هر دو خاک، مقدار ظرفیت جذب کاهش یافت. افزایش pH از 4 تا 9 مقدار جذب متری‌بیوزین در هر دو خاک و در تیمار عدم حضور ماده آلی محلول را کاهش داد. همچنین در هر دو تیمار حضور و عدم حضور ماده آلی محلول، بیشترین میزان جذب متری‌بیوزین در هر دو خاک در دامنه pH 4 تا 5/5 رخ داد. نتایج نشان داد که در تیمار عدم حضور کربن آلی محلول، مقادیر جذب متری‌بیوزین بیشتر از تیمار حضور کربن آلی محلول می باشد، به طوری‌که متوسط جذب متری‌بیوزین در دامنه pH 5/5-4 در خاک 1 و 2، در تیمار عدم حضور کربن آلی به ترتیب 8/54 و 6/23 درصد بیشتر از تیمار حضور کربن آلی محاسبه گردید.

منابع

1- Agriculture & Environment Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire. 2011. The Pesticide Properties DataBase (PPDB). Available at http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint.
2- Barriuso E., Baer U., and Calvet R. 1992. Dissolved organic matter and adsorption- desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils. Journal of Environmental Quality, 21: 359-367.
3- Barriuso E., Houot S., and Serra-Wittling C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behavior of herbicides. Pesticide Science, 49: 65-75.
4- Beck A.J., Johnston A.E., and Jones K.C. 1993. Movement of non-ionic organic chemicals in agricultural soils. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 23:219–248.
5- Celis R., Barriuso E., and Houot S. 1998. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amend soil: Dissolved organic matter effects. Journal of Environmental Quality, 27: 1348–1356.
6- Chen G., Lin C., Chen L., and Yang H. 2010. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil. Chemosphere, 79: 1046–1055.
7- Chen G., Lin C., Chen L., and Yang H. 2011. Effect of polar-dissolved organic matter fractions on the mobility of prometryne in soil. Journal of Soils and Sediments, 11: 395–405
8- Ding Q., Wu H.L., Xu Y., Guo L.J., Liu K., Gao H.M., and Yang H. 2011. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils. Journal of Hazardous Materials, 190: 823–832
9- Gallaher K., and Mueller T. 1996. Effect of crop presence on persistence of atrazine, metribuzin, and clomazone in surface soil. Weed Science, 44: 698–703.
10- Gao Y.Z., Xiong W., Ling W.T., Wang X.R., and Li Q.L. 2007. Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils. Journal of Hazardous Materials, 140: 138–144.
11- Graber E.R., Fischer G.C., and Mingelgrin U. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. Soil Science Society of American Journal. 59: 1513-1519.
12- Huang X.J., and Lee L.S. 2001. Effect of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. Journal of Environmental Quality, 30: 1258–1265.
13- Koskinen W.C., and Harper S.S. 1990. The retention process: Mechanisms. p. 51–77. In H.H. Cheng (ed) Pesticides in The Soil Environment: Processes, Impact, and Modeling. SSSA Book Ser. 2. SSSA, Madison, WI.
14- Lee D.Y., Farmer W.J., and Aochi Y. 1990. Sorption of napropamide on clay and soil in the presence of dissolved organic matter. Journal of Environmental Quality, 19: 567-573.
15- Li J.H., Zhou B.X., Shao J.H., Yang Q.F., Liu Y.Q., and Cai W.M. 2007. Influence of the presence of heavy metals and surface-active compounds on the sorption of bisphenol A to sediment. Chemosphere, 68: 1298–1303.

16- Ling W.T., Xu J.M., and Gao Y.Z. 2006. Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil. Biology and Fertility of Soils, 42: 418–425.
17- Pennington K.L., Harper S.S., and Koskinen W.C. 1991. Interactions of herbicides with water-soluble soil organic matter. Weed Science, 39: 667-672.
18- Rigi M.R., Farahbakhsh M., and Rezaei K. 2015. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. Journal of Agricultural Science and Technology, 3: 777-787.
19- Ritter W.F., Scarborough R.W., and Chirnside A.E.M. 1994. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. Journal of Contaminant Hydrology, 15: 73–92.
20- Satterberg J., Amarson T.S., Lessard E.J., and Keil R.G. 2003. Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite, and kaolinite in seawater. Marine Chemistry, 81: 11–18.
21- Seol Y., and Lee L.S. 2000. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. Soil Science Society of America Journal, 64: 1976–1983.
22- Seol Y., and Lee L.S. 2001. Coupled effects of treated effluent irrigation and wetting-drying cycles on transport of triazines through unsaturated soil columns. Journal of Environmental Quality, 30: 1644–1652.
23- Sheng G.Y., Yang Y.N., Huang M.S., and Yang K. 2005. Influence of pH on pesticides sorption by soil containing wheat residue derived char. Environmental Pollution, 134: 457–463.
24- Spark K.M., and Swift R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. Science of the Total Environment, 298: 147–161.
25- Williams C.F., Agassi M., Letey A.J., Farmer W.J., Nelson S.D., and Ben-Hur M. 2000. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns. Soil Science Society of American Journal, 64: 590–594.
26- Zeng G.M., Zhang C., Huang G.H., Yu J., Wang Q., and Li J.B. 2006. Adsorption behavior of bisphenol A on sediment in Xiangjiang River, central-south China. Chemosphere, 65: 1490–1499.
27- Zimdah R.L., Cranmer B.K., and Sroup W.W. 1994. Use of empirical equations to describe dissipation of metribuzin and pendimethalin. Weed Science, 42: 241–248.

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 5, Nove.-Dec. 2017, p. 1313-1324

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد 31، شماره 5، آذر – دی 1396، ص. 1324-1313

Effects of Dissolved Organic Matter on Sorption of Metribuzin Herbicide by Two Different Soils

M. R. Rigi[1*] – M. Farahbakhsh[2]

Received: 06-08-2016
Accepted: 18-09-2017

Introduction: The environment is contaminated through intensive or inappropriate use of herbicides. Quantifying the fate of applied herbicides in the soil is essential for minimizing their mobility in the soil and environmental pollution. The adsorption behavior of the soil-applied herbicides is one of the most important factors governing its environmental impacts such as degradation, transition and leaching. To date, No studiy has been conducted to investigate the effects of DOM on the sorption of metribuzin by soils. The objective of this study was to investigate the impacts of DOM on metribuzin sorption by two defferent soils.

Materials and Methods: In this research, DOM (0, 10, 20, 40, 80 and 160 mg of OC/L) adsorption in two different soil samples was assayed under laboratory conditions at constant temperature. The effect of pH and DOM concentrations (0, 10, 40 and 160 mg/L) on metribuzin (1.5, 2, 3, 4, 5 and 6 mg/kg) adsorption was also studied. Soil samples were selected and collected from surface layers (0–20 cm). The soil samples were air-dried and passed through a 2-mm sieve. The DOM sorption in both soils was performed by adding 10 ml DOM solution with a series of initial concentrations in each 15 ml glass tube containing 1.00 g soil. All the DOM solutions contained 0.01 mol/L $CaCl_2$ and 0.01 mol/L thymol, and the pH of the solutions were adjusted to 9.0 (about the pH of the initial extracted DOM solution) with 0.1 mol/L HCl or 0.1 mol/L $Ca(OH)_2$. The tubes were shaken at 140 rpm for 24 h at 22°C. After centrifugation at 4,500 rpm for 15 min, the DOM concentrations in solutions (presented as OC) were measured using a total organic carbon analyzer. Sorbed organic carbon was calculated from the difference between the OC content of the DOM solution, which was initially added, and that found in equilibrium solution with the soil, of which the amount of native DOM released from the air-dried soil samples was subtracted. DOM solutions (10 ml) with different concentrations were added to the soils in 15 ml glass tubes with PTFE lined screw caps. The solid-to-solution ratios were adjusted to attain 20–80 percentage of the initially added metribuzin adsorption by the soils. All the DOM solutions contained 0.01 mol/L $CaCl_2$ to maintain a constant ionic strength and 0.01 mol/L thymol to inhibit potential microbial activities, and the pH values of the solutions were adjusted to 9.0 with 0.1 mol/L HCl or 0.1 mol/L $Ca(OH)_2$. Metribuzin was mixed at high concentration in acetonitrile before being added to the DOM solutions. Acetonitrile concentrations were always less than 0.1 percentage of the total solution volume to avoid the cosolvent effect. The tubes were shaken at 140 rpm for 24 h at 25°C. Preliminary studies showed that sorption equilibrium was approached within this time period. After mixing, the tubes were centrifuged at 4,500 rpm for 15 min, and 1.0 ml of the supernatant was removed into a sampling vial for analysis. All sorption samples were conducted in triplicate. The sorption experiments were conducted at different pH values in the absence of DOM by addition of HCl and $Ca(OH)_2$ as required to solutions containing 0.01 mol/L $CaCl_2$ and 0.01 mol/L thymol. The investigated pH values ranged from 4 to 9.5. The initially added concentration of metribuzin was 5 mg/L. After shaking and centrifugation, the pH values of the supernatants were measured using a pH meter. The samples were analyzed by gas chromatography equipped with a mass (6890N, Agilent, USA). Metribuzin sorption was calculated from the difference between the total amount of metribuzin initially added to the solution and the amount remained in the solution at equilibrium.

Results and Discussion: Dissolved organic matter (DOM) was adsorbed on the soils and the experimental data was better fitted to the Freundlich isotherm (R>0.999). The KF parameter amount of DOM sorbed on the soils were 3.82 and 0.95 L/kg for the soils of 1 and 2, respectively which suggested that the soils have low affinity to metribuzin . In the presence of DOM, the sorption behaviors of metribuzin by the soils were different. The effects of DOM on metribuzin sorption were dependent on the characteristics of soils and the concentrations

1- Assistant Professor of College of Agriculture, Higher Educational Complex of Saravan
(*- Corresponding Author Email: rezarigi@gmail.com)
2- Associate Professor of Soil Science Department, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran

of present DOM. Metribuzin sorption by soil 1 and soil 2 was inhibited in the presence of DOM. Metribuzin sorption was quantified by comparing the apparent distribution coefficient of metribuzin in the presence of DOM (Kd*) and the absence of DOM (Kd). The sorption was promoted when the ratio of Kd*/Kd was more than 1, and was inhibited when the ratio of Kd*/Kd was less than 1. The aqueous solubility, sorption, and bioavailability of metribuzin are pH dependent. The effects of pH on the metribuzin sorption by soils showed when pH increased from 4 to 9, metribuzin sorbtion by soils was decreased. When the pH was higher than 6.0, it was clear that the amount of sorbed metribuzin decreased as the solution pH increased in each soil in the absence of DOM. Metribuzin was present in both molecular and ionic forms owing to the ionization in the pH range examined in the study. As the solution pH increases, the protonic form decreases. Therefore, the sorption of metribuzin protonic form and the negatively charged surface of soils become more pronounced and the amount of metribuzin partitioned to soil decreases. In addition, an increasing pH may enhance the release of native organic matter from the soils into the solution that results in the decrease of metribuzin sorption. At the same pH, the amount of metribuzin sorbed by soil 2 was lower than soil 1 which was probably owing to the different organic matter content of the soils.

Conclusions: The effects of DOM on metribuzin sorption were dependent on the characteristics of soils and the concentrations of present DOM. In general, metribuzin sorption by the soils was inhibited in the presence of DOM. Metribuzin sorption by the soils also decreased with increasing the solution pH in the absence and present of DOM. The results of the study will be useful for the better understanding of the behavior of metribuzin in soils and its ecological risks.

Keywords: Herbicide, Metribuzin, pH, Soil organic mattert