

## تأثیر مواد آلی و میزان مصرف سولفوسولفورون بر پایداری آن در خاک

محمد حسن هادی زاده<sup>۱</sup>، مهدی نصیری محلاتی<sup>۲</sup>، علیرضا کوچکی<sup>۲</sup>، اسکندر زند<sup>۲</sup>، فروزان طباطبایی یزدی<sup>۴</sup>

### چکیده

به منظور مطالعه رفتار پایداری سولفوسولفورون در خاک، آزمایشی در مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی مشهد طی سال زراعی ۱۳۸۵ اجرا شد. دو تیمار ماده آلی، بدون کود حیوانی و یا افزودن کود حیوانی با دو میزان مصرف سم رایج (۲۶/۶ گرم در هکتار) و تقریباً ۳۰ درصد بیشتر (۳۳/۷۳ گرم در هکتار) در نظر گرفته شد. پس از نمونه گیری در فواصل زمانی معین، باقی مانده سم در نمونه ها با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) تعیین شد. شرایط دستگاه شامل استفاده از ستون تجزیه ای (RP-C8 (۲۵۰×۴/۶mm)، آشکار ساز PDA، فاز متحرک آب: استونیتریل: ارتوفسفریک اسید (به نسبت حجمی ۲۰: ۸۰: ۰/۱) با شدت جریان  $1 \text{ ml min}^{-1}$  و حجم تزریق  $20 \mu\text{L}$  بود. طول موج حداکثر جذب برای سولفوسولفورون، ۲۱۲ نانومتر انتخاب شد و زمان بازداری در شرایط ذکر شده ۳/۶ دقیقه بود. نتایج نشان داد که رفتار منتهی به کاستی سولفوسولفورون از غلظت اولیه خود پیرو روند معادله کینتیک مرتبه اول بود که در آن میزان سم در برابر زمان بطور نمایی کاهش یافت. صرف نظر از غلظت سم مورد استفاده سرعت کاستی سم در خاک حاوی کود حیوانی بطور معنی داری بیشتر از خاک بدون کود بود. با افزایش کود حیوانی نیمه عمر سم ( $t_{0.5}$ ) از ۳۳/۸ روز به ۱۴/۳ روز در مقدار مصرف رایج کاهش یافت و در مصرف ۳۰ درصد بیشتر از رایج، از ۲۵ روز به ۱۳/۳ روز رسید. همچنین زمان ۹۰ درصد کاستی سم ( $t_{0.1}$ ) با افزودن کود از ۱۱۲/۲ روز به ۴۷/۶ روز و از ۸۳/۲ روز به ۴۴/۲ روز به ترتیب برای مقدار مصرف رایج و مصرف ۳۰ درصد بیشتر کاهش نشان داد.

**واژه های کلیدی:** بقایای سولفوسولفورون، گندم، معادله کینتیک مرحله اول، نیمه عمر، کود حیوانی، تنفس خاک.

### مقدمه

تضمینی برای تحمل زیاد محیطی نیست و حتی در مواردی اندازه های کمتر از یک درصد مقدار مصرف اولیه باعث خسارت به گیاهان حساس شده است (۲). به علاوه این بقایای کم در خاک باعث ایجاد مشکلاتی در تعیین مقدار آنها شده و پیش بینی اثرات علفکش های نام برده را بر گیاه بعدی در تناوب دشوار می سازد (۱۳).

کاربرد نادرست، دیر هنگام و در شرایط تنش ناشی از محیط نیز می تواند بر ادامه یافتن اثر سم تا محصول بعد موثر واقع شود (۸، ۱۶). البته با کاربرد مدیریت زراعی در زمینه

سولفوسولفورون<sup>۵</sup> از خانواده علفکش های سولفونیل اوره است که به تازگی برای مهار علف های هرز باریک برگ و پهن برگ غلات بویژه گندم در ایران به ثبت رسیده است. از ویژگی های مهم علفکش های سولفونیل اوره، کاربرد آنها در اندازه کم، فعالیت زیستی زیاد و طیف علفکشی گسترده است (۴، ۱۶). اندازه مصرف آنها در محصولات مختلف ۴ تا ۷۰ گرم ماده موثره در هکتار بوده که تا ۲۵۰ برابر از علفکش های رایج دیگر کمتر است (۱۶). مصرف کم آنها

۱- دانشجوی دکتری زراعت-علفهای هرز دانشکده کشاورزی- دانشگاه فردوسی مشهد ۲- اعضای هیأت علمی گروه زراعت دانشکده کشاورزی- دانشگاه فردوسی مشهد ۳- عضو هیات علمی بخش تحقیقات علف های هرز-موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور ۴- کارشناس ارشد آزمایشگاه آنالیز دستگاهی گروه علوم دامی دانشکده کشاورزی- دانشگاه فردوسی مشهد.

5- Sulfosulfuron: 1-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-[(2-ethanesulfonylimidazo[1,2-a]pyridine) sulfonyl]urea

6- Low dose

آزمایشگاه، تجزیه بعضی از آنها در مقادیر بیشتر کود، پس از آمیختن کاه و کلش با خاک سرعت گرفت. نیمه عمر علفکش‌های سولفونیل اوره بطور کلی در آزمایشگاه نسبت به مزرعه بیشتر بود و آمیختن کاه و کلش با خاک، هیدرولیز سریعتر ترکیبات مذکور را به دلیل کاهش pH در پی داشت (۱۳).

نیمه عمر سولفوسولفورون در خاک دارای مواد آلی کافی ۳/۹۷ روز و ۴/۲۲ روز به ترتیب برای مصرف عادی و دو برابر سولفوسولفورون، و در خاکی با فقر مواد آلی، ۴/۶۸ و ۵/۵۲ روز به ترتیب برای مصرف عادی و دو برابر از این علفکش بود. سرعت کاستی سولفوسولفورون از معادله کینتیک مرتبه اول<sup>۴</sup> پیروی می‌کرد که تا روز سی‌ام توجیه پذیر بود. در خاک غنی از مواد آلی، سولفوسولفورون آزاد کمتری برای تجزیه میکروبی در دسترس بود. اما نیمه عمر کوتاه تر سولفوسولفورون در خاک غنی از مواد آلی با اسیدیته پایین و ایجاد شدن شرایط مناسب برای تجزیه شیمیایی آن مرتبط بود (۱۲).

از روشهای تعیین و تشخیص علفکش‌های سولفونیل اوره می‌توان به کروماتوگرافی مایع با عمکرد بالا<sup>۵</sup> (HPLC) با استفاده از جداسازی فاز معکوس<sup>۶</sup> و ردیاب ماوراء بنفش (UV)<sup>۷</sup> اشاره کرد. استفاده از روش کروماتوگرافی گاز<sup>۸</sup> (GC) به دلیل نبود قابلیت تبخیر و تصعید و بی ثباتی ماده در درجه حرارت بالا بدون مشق سازی امکان پذیر نیست (۱۷، ۱). به دلیل مقادیر بسیار کم مصرف علفکش در خاک، عمل استخراج و تغلیظ نمونه‌ها در تشخیص موفق دستگاه از حساسیت زیادی برخوردار است (۲۶). استفاده از روش جداسازی مایع-مایع<sup>۹</sup> و جداسازی فاز جامد<sup>۱۰</sup> هر دو به کار برده شده است (۲۶).

هدف از انجام این آزمایش، مطالعه پایداری علفکش سولفوسولفورون در حضور ماده آلی یا بدون آن در دو میزان مصرف رایج (۲۶/۶ گرم در هکتار) و بیشتر (۳۳/۷۳ گرم در هکتار) از سم، در خاک مزرعه گندم با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بود.

تناوب، خاکورزی، مصرف کودهای آلی و شیمیایی و مدیریت مصرف آفتکش‌ها می‌تواند با تاثیر بر رفتار پایداری آنها در خاک از این امر دوری کرد. شواهدی مبنی بر برهمکنش میان اسیدیته خاک، کربن آلی، مواد غذایی، میکروفلور خاک و همچنین نقش کودهای آلی و شیمیایی بر رفتار علفکش‌ها وجود دارد (۱۱).

علفکش‌های سولفونیل اوره، جزو گروه اسیدهای ضعیف (۱۶) و بدون تبخیر و تصعید<sup>۱</sup> هستند (۲۰). در شرایط قلیایی که جذب آنها به ذرات خاک ضعیف است امکان دارد به افق‌های پایین تر خاک شسته شوند (۱۶). تجزیه شیمیایی و میکروبی به ترتیب دو راه اصلی کاستی<sup>۲</sup> علفکش‌های سولفونیل-اوره در خاک هستند (۳، ۷). بطور کلی در خاک‌های با pH کمتر تجزیه شیمیایی و جذب علفکش‌های سولفونیل-اوره در خاک افزایش می‌یابد در حالیکه در یک خاک خنثی و یا قلیایی تجزیه میکروبی چیره بوده و میزان جذب کمتر است (۱۳). تجزیه ملکولی علفکش‌های سولفونیل اوره در خاکی با pH پایین و نیز در شرایط محیطی گرم و مرطوب، مواد آلی بالا، و بافت سبک بطور کلی سرعت می‌گیرد (۳، ۱۰، ۱۵). تاثیر مواد آلی به میزان و ترکیبات سازنده آن بستگی دارد (۱۹).

در آزمایشی بر روی تاثیر کمپوست حاصل از ضایعات جامد شهری بر روی جذب و تجزیه تریاسولفورون در خاک فقیر از مواد آلی با اسیدیته قلیایی مشخص شد که با افزودن کمپوست، جذب تریاسولفورون در خاک به خاطر وجود اسید هیومیک و ترکیبات آلی آبگریز محلول افزایش یافت. در pH اسیدی، وجود ماده آلی بویژه جزء آلی آبگریز باعث افزایش سرعت تجزیه تریاسولفورون شد. جذب تریاسولفورون به مواد آلی توانست پتانسیل تجزیه شیمیایی آن را افزایش دهد (۱۹).

در آزمایش دیگر، برداشتن یا برجای گذاشتن کاه و کلش در آمیخته با خاک، در میزان توصیه شده کود یا نصف مقدار توصیه شده تاثیر بر زمان ناپدید شدن<sup>۳</sup> علفکش‌های سولفونیل اوره در مزرعه نداشت، اما در شرایط

1 Non-volatile

2- Dissipation

3- Disappearance time (DT50)

4-First-order kinetic

5- High Performance Liquid Chromatography

6- Reversed-phase separation

7-Ultra-Violet detector

8- Gas chromatography (GC)

9- Liquid-liquid extraction

10-Solid phase extraction

## مواد و روش‌ها

۲۰ میکرولیتر) به ستون تزریق شد و منحنی کالیبراسیون سطح پیک بر حسب غلظت‌های استاندارد ترسیم گردید. عصاره گیری<sup>۲</sup> از نمونه (۵۰ گرم خاک)، جداسازی<sup>۳</sup>، و تمیز کردن طبق روش سریواستوا و همکاران (۲۴) انجام شد که بطور خلاصه شامل مراحل زیر بود. پس از توزین ۵۰ گرم خاک در یک ارلن مایر، مقدار ۵۰ میلی لیتر از محلول استونیتریل + کربنات آمونیوم (۱ مولار به نسبت ۹ به ۱ حجمی) به ارلن محتوی خاک افزوده و با استفاده از شیکر افقی به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد. لایه آلی بالایی از فیلتر گذرانده شد و مراحل مذکور بر روی نمونه خاک ته ظرف دوباره انجام گرفت. فاز آلی حاصله مجدداً به مقدار جمع آوری شده قبلی اضافه شد و حجم محلول جمع آوری شده با استفاده از دستگاه تبخیر چرخشی به ۲۰ میلی لیتر کاهش یافت. پنجاه میلی لیتر محلول کلرید سدیم (۱ ملار) به نمونه کاهش یافته از مرحله قبل افزوده و با انتقال نمونه به قیف جداساز و افزودن ۵۰ میلی لیتر متیلان کلراید تفکیک فاز آلی از آبی انجام شد و این مرحله نیز دو بار تکرار شد. نمونه حاصله با استفاده از سولفات سدیم بدون آب<sup>۴</sup> رطوبت گیری شده و حجم محلول جمع آوری شده با دستگاه تبخیر چرخشی تا نزدیک خشک شدن کاهش یافت. دو میلی لیتر استونیتریل با خلوص کروماتوگرافی به بالن افزوده و پس از عبور از فیلتر ۰/۴۵ میکرون (Millipore) در ویال جمع آوری و به ستون دستگاه HPLC تزریق شد. دستگاه مورد استفاده مدل واترز<sup>۵</sup> با پمپ مدل W600<sup>۶</sup> دارای سیستم حذف گاز<sup>۷</sup>، واحد آشکار ساز از نوع فوتونی<sup>۸</sup> (PDA)، سیستم تزریق با استفاده از نمونه گیر خودکار<sup>۹</sup>، محفظه گرم و سرد کننده<sup>۱۰</sup> و مجهز به نرم افزار ملنیوم<sup>۱۱</sup> تحت سیستم عامل ویندوز ۲۰۰۰ بود. ستون مورد استفاده Spherosorb RP-C8 از جنس بدنه استیل ساخت شرکت واترز با طول ۲۵۰ میلی متر و قطر خارجی ۴/۶ میلی متر بود. فاز متحرک مورد استفاده شامل آب: استونیتریل: ارتوفسفریک اسید (به نسبت حجمی ۲۰: ۸۰: ۰/۱) با نسبت ثابت حلال<sup>۱۲</sup> بود که با سرعت عبور یک میلی لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر استفاده

این آزمایش در مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد و در زمینی که قبلاً آیش بود به اجرا در آمد. دو تیمار مصرف کود حیوانی و عدم مصرف آن همراه با دو میزان مصرف سم رایج (۲۶/۶ گرم ماده تجارتي ۷۵٪ در هکتار) و تقریباً ۳۰ درصد بیشتر (۳۳/۷۳ گرم در هکتار) در نظر گرفته شد. مقدار کود مصرفی ۴۰ تن در هکتار بود که قبل از کشت در پائیز به خاک داده شد. قالب طرح اسپلت پلات در سه تکرار و اندازه کرتها ۵ متر طول در ۲/۵ متر عرض بود. برای هر تکرار جوی آبیاری مجزا در نظر گرفته شد تا فاضلاب تکرار با آب آبیاری تکرار بعد مخلوط نشود. کشت گندم در دهه آخر مهرماه صورت گرفت. بر اساس نمونه گیری از عمق صفر تا ۱۵ سانتی متری خاک تعدادی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی (جدول ۱) تعیین و مقدار کود شیمیایی مورد نیاز طبق توصیه قبل از اعمال تیمارها به شکل سه نوبتی (هنگام کاشت و دو نوبت سرک در بهار) برای کود نیتروژن (از منبع اوره) و یک نوبتی برای کود فسفر و پتاسیم (به ترتیب از منبع فسفات آمونیوم و سولفات پتاسیم) در خاک مصرف شد. مصرف سولفوسولفورون در بیستم فروردین با استفاده از سمپاش پستی<sup>۱</sup> با فشار ثابت ۲ بار با نازل تی-جت شماره ۸۰۰۴ در هنگام صبح انجام گرفت. همچنین در فاصله‌های ۱، ۸، ۱۵، ۳۰، ۶۵ و ۹۷ روز پس از مصرف علفکش، اقدام به نمونه گیری از خاک در عمق مذکور شد و میزان باقی مانده سم و تنفس میکروبی در آنها تعیین گردید. قسمتی از خاک نمونه گیری شده از کرتها پس از خشک شدن در هوا و عبور از الک ۲ میلی متری در دمای ۲۶- درجه سانتیگراد تا زمان تجزیه دستگاهی نگهداری شد.

ده میلی گرم سولفوسولفورون (۹۷ درصد) را در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری با استفاده از استونیتریل با خلوص کروماتوگرافی (HPLC-grade) به حجم رسانده و سپس مجموعه رقت‌های استاندارد از سولفوسولفورون (۱۰، ۵، ۱، ۰/۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ میکروگرم در میلی لیتر) در استونیتریل تهیه شد. از هر محلول استاندارد سه بار (هر بار

1- Matabi  
5- Waters  
9- Auto-sampler

2- Extraction  
6- Pressure pump W600  
10- Heater Cooler W717

3- Partition  
7- Degasser  
11- Millennium 32

4- Anhydrous sodium sulfate  
8- Type:2996 PDA (Photodiode Array)  
12- Isocratic

جدول ۱: تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک مزرعه آزمایشی

بافت خاک (%)			pH	قسمت در میلیون		درصد		وزن مخصوص (g cm <sup>-3</sup> )		
شن	پیل	گل		کربن آلی	کربن کل	کربن آلی	کربن کل	کربن آلی	کربن کل	
۳۸	۵۰	۱۲	۸/۴۳	۱۸/۹۴	۴۹	۰/۰۸۹	۰/۴۵	۳۸/۵	۲/۶۱	۱/۲۱

$$EMDL(\mu\text{g g}^{-1}) = \frac{IDL \times 100 \times V}{M \times \%Rec} \quad (2)$$

که M معادل وزن خاک (g)، V حجم نهایی محلول برای آنالیز (در اینجا ۲ میلی لیتر) و %Rec برابر متوسط درصد بازیابی سولفوسولفورون طبق روش بکار گرفته شده است. برای توصیف رفتار منتهی به کاستی سم از معادله کینتیک مرتبه اول (معادله ۳) استفاده شد (۵،۲۵):

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

پس از انتگرال گیری:

$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad (3)$$

با جایگزینی  $C = 0.5 \times C_0$  و سپس تبدیل به لگاریتم طبیعی:

$$\ln(0.5) = -kt_{1/2} \quad (4)$$

و

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} \quad (5)$$

در آن‌ها C غلظت سم در خاک، k ضریب ثابت سرعت (بر واحد زمان<sup>-1</sup>) و t زمان (روز) است. همچنین برای محاسبه DT<sub>90</sub> یعنی مدت زمان لازم برای کاستی نود درصد مقدار اولیه آفتکش به جای لگاریتم ۰/۵، لگاریتم ۰/۱ (برابر با ۲/۳۰۲-) قرار داده شد.

## نتایج و بحث

### حد تشخیص و درصد بازیابی

حد تشخیص دستگاهی طبق معادله ۱ برابر  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  (۰/۰۰۶۵) و با در نظر گرفتن  $20 \mu\text{L}$  حجم تزریق حساسیت ۱/۳ نانوگرم برای اندازه گیری سولفوسولفورون بدست آمد. حد تشخیص تخمینی روش مورد استفاده  $0.002 \mu\text{g g}^{-1}$  (۰/۰۰۲) محاسبه شد. جذب طیف ماورای بنفش (UV) برای سولفوسولفورون محلول در استونیتریل ( $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) در طول موجهای مختلف از ۱۹۰ تا ۳۲۰ نانومتر بر روی آشکار ساز فتودیود (PDA) در دستگاه HPLC نشانگر دو قله مناسب یکی در محدوده ۲۱۲ نانومتر و

طول موج حداکثر جذب برای سولفوسولفورون ۲۱۲ نانومتر انتخاب شد و تحت شرایط فوق زمان بازداری برای سولفوسولفورون ۳/۶ دقیقه تعیین گردید. ماده خالص سولفوسولفورون (۹۷٪) به عنوان استاندارد مرجع برای تجزیه دستگاهی از شرکت دکتر ارنستوفر<sup>۱</sup> و فرمولاسیون تجارتي آن از بخش تحقیقات علف‌های هرز موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور تهیه شد. استونیتریل و دیکلرومتان با خلوص کروماتوگرافی و سایر مواد مورد استفاده در آزمایش از شرکت مرک (Merck) با خلوص تجزیه‌ای (Analytical grade) تهیه شد.

در آزمایش بازیابی و حد تشخیص، برای تهیه نمونه اسپایک بر اساس دو غلظت ۰/۲۵، ۰/۵ میکروگرم در گرم خاک، به ترتیب صفر، ۲/۵ و ۵ میلی لیتر از غلظت استاندارد ( $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) به ۵۰ گرم خاک شاهد (بدون ماده آلی و با ماده آلی) در ۳ تکرار اضافه شده و خوب مخلوط شد. از این نمونه‌ها، به روش بالا عصاره گیری صورت گرفته و به ستون دستگاه تزریق شد.

با ده بار تزریق استاندارد  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  سولفوسولفورون به دستگاه مقدار حد تشخیص دستگاهی<sup>۲</sup> (IDL) طبق معادله (۱) محاسبه شد.

$$IDL(\mu\text{g mL}^{-1}) = \frac{SD \times St \times C}{A} \quad (1)$$

که در آن SD؛ معادل انحراف استاندارد، St؛ ضریب t-Student (معادل ۲/۲۶۲)؛ C؛ غلظت سولفوسولفورون ( $\text{g mL}^{-1}$ ) و A؛ میانگین سطح پیک سولفوسولفورون در غلظت مربوطه است. همچنین برای محاسبه حد تشخیص تخمینی روش<sup>۳</sup> (EMDL) طبق معادله (۲) بر اساس کارایی روش جداسازی عمل شد.

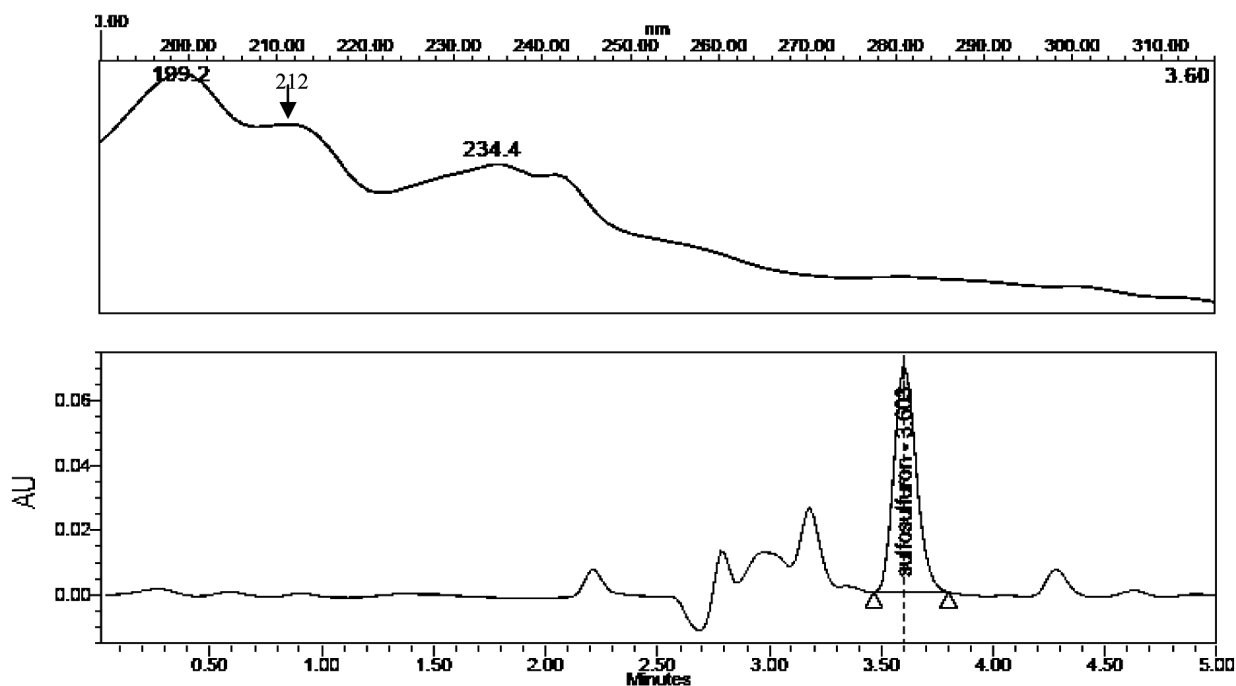
جدول ۲: درصد بازیابی سم از خاک مورد مطالعه برای دو مقدار ۰/۵ و ۰/۲۵ میکروگرم بر گرم خاک

۰/۵ $\mu\text{g g}^{-1}$		۰/۲۵ $\mu\text{g g}^{-1}$		
انحراف معیار	میانگین	انحراف معیار	میانگین	
۶/۹	۶۷/۰۸۸	۶/۶	۴۷/۱۸۵	بدون ماده آلی
۵/۵	۵۳/۴۴۴	۷/۹	۴۳/۳۲۸	با ماده آلی

مطالعه باشد که در مواردی ایجاب می کند که عملیات اضافی جهت جداسازی سم از خاک یا تمیز کردن عصاره جدا شده انجام شود. برای مثال سینگ و کولشستا (۲۲) با پیشنهاد یک روش جدید که با توجه به حل شونده گی زیاد سولفوسولفورون در آب پیشنهاد شده بود توانستند ۸۰ تا ۹۰ درصد سم را بازیابی کنند. روشهای جداسازی مایع-مایع که در آنها مقدار زیادی حلالهای مختلف مصرف می شود نه تنها صرفه اقتصادی نداشته بلکه به دلیل خطرات زیاد آنها تهدیدی برای سلامتی و محیط زیست محسوب می شوند. رویکرد جدید به سوی روشهای عصاره گیری میکرو<sup>۱</sup> یا روش های استخراج فاز جامد<sup>۲</sup> است.

دیگری در ۲۳۴ نانومتر بود که طول موج حداکثر ( $\lambda_{max}$ ) برای تشخیص سولفوسولفورون ۲۱۲ نانومتر انتخاب شد (شکل ۱).

روش جداسازی در این مطالعه در ابتدا توسط ساها و همکاران (۱۸) پیشنهاد شد که میزان بازیابی ۷۱ تا ۷۵ درصد را گزارش کردند. سریواستاوا و همکاران (۲۴) با اصلاح روش مذکور، میزان قابل بازیابی را به ۸۶-۸۴ درصد رساندند. نتایج حاصل از آزمایش بازیابی در مطالعه فعلی هر چند بر اساس روش اصلاح شده انجام گرفت ولی متوسط میزان قابل بازیابی چندان زیاد نبود (جدول ۲). این امر ممکن است به دلیل تفاوت در ماهیت خاک مورد آزمایش در دو



شکل ۱: جذب طیف ماورای بنفش برای سولفوسولفورون (بالا) و کروماتوگرام حاصله (پایین) در آن طیف برای ۵  $\mu\text{g mL}^{-1}$  محلول استاندارد (زمان بازداری ۳/۶ دقیقه).

جدول ۳: مقدار پارامتر سرعت (k) و آماره‌های محاسبه شده برای تیمارهای آزمایش از روی معادله خطی شده کینتیک مرتبه اول ( $\ln(C/C_0) = -kt$ )

کود	مقدار مصرف سم	شیب منحنی (k)	خطای معیار k (SE)	t	p
بدون کود حیوانی	مصرف رایج	-۰/۰۴۸۴۸۳	۰/۰۱۲۵۴۰	-۳/۸۶۶۴	۰/۰۳۰
	مصرف بیشتر	-۰/۰۵۲۶۰۰	۰/۰۱۴۷۵۱	-۳/۵۶۵۷	۰/۰۳۷
با کود حیوانی	مصرف رایج	-۰/۰۲۰۵۱۲	۰/۰۰۴۱۶۴	-۴/۹۲۵۴	۰/۰۱۶
	مصرف بیشتر	-۰/۰۲۷۶۵۲	۰/۰۰۷۹۰۷	-۳/۴۹۷۲	۰/۰۳۹

### پایداری سم در خاک

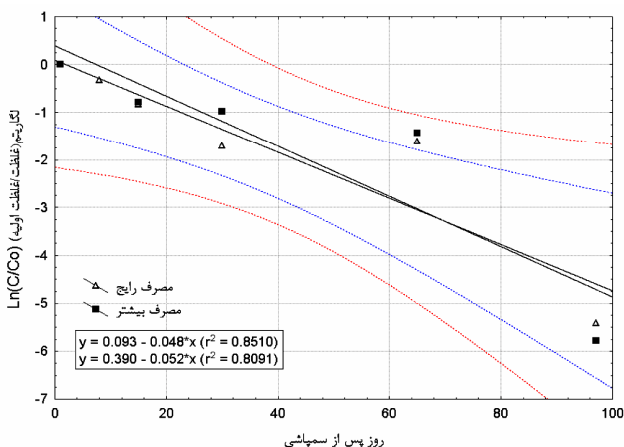
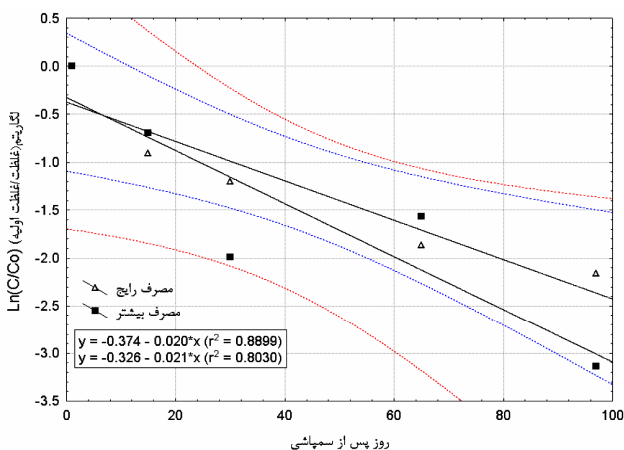
مقدار سرعت ناپدید شدن سولفوسولفورون در خاک بر حسب پارامتر k در تیمارهای آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است. مقایسه سرعت کاستی سم در دو خاک حاوی کود حیوانی و بدون کود حیوانی صرف نظر از غلظت سم مورد استفاده نشان داد که در خاک کود داده شده سرعت کاستی سم بطور معنی داری بیشتر از خاک بدون کود بود ( $p=0/0156$ )، (شکل ۲). اختلاف سرعت کاستی بین خاک دارای کود حیوانی با خاک بدون کود در مصرف رایج سم بیشتر از مصرف افزوده بر میزان رایج بود. بین مقدار مصرف رایج سم با میزان مصرف بیشتر، در خاک بدون کود و در خاک حاوی کود حیوانی تفاوت آماری مشاهده نشد هر چند در مقدار مصرف بیشتر، کاهش سریعتر سم در طول زمان نسبت به مصرف رایج مشاهده شد (شکل ۲).

نتایج پژوهش سوندیا و سینگای (۲۳) بروی پایداری سولفوسولفورون در کاربرد پس رویشی با سه میزان مصرف ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ گرم ماده موثره در هکتار در خاک سطحی (۱۵-۰ سانتی متر) و عمقی (۳۰-۱۵ سانتی متر) در شرایط مزرعه نشان داد که بطور کلی سرعت کاستی در اندازه‌های مصرف بالا بیشتر از مصرف کمتر بود. همچنین نیمه عمر سم در خاک عمقی (۱۷/۱ روز) بود که اختلاف آن در مقدار مصرف بالای مصرف سم بیشتر از مصرف کمتر بود. بقایای سولفوسولفورون در مقدار مصرف کمتر پس از ۱۰۰ روز و برای مصرف بیشتر پس از ۱۵۰ روز، زیر حد تشخیص  $0/001 \mu\text{g g}^{-1}$  قرار گرفت (۲۳). طبق نظر این محققین، بیشتر بودن میزان مواد آلی و رس در خاک سطحی و افزایش فعالیت میکروبی، عامل نیمه عمر کمتر سم بود.

مقدار سم مصرف شده در مواردی بر سرعت تجزیه آفتکش‌ها تاثیر دارد که این موضوع مربوط به اثر سمی آن برای میکروارگانیسم‌ها (۹، ۱۴) یا اشباع شدن مکانهای واکنش در خاک است. در این صورت سرعت تجزیه در غلظت بیشتر، کندتر از غلظت کمتر است (۶).

ماهشوری و رامش (۱۲) نشان دادند که نیمه عمر علفکش سولفوسولفورون برای خاک‌هایی با مواد آلی بالا، کمتر از خاک فقیر از مواد آلی بود ولی دلیل آن را مربوط به تجزیه میکروبی ندانستند بلکه غالب شدن شرایط اسیدی که منتهی به افزایش تجزیه شیمیایی می‌شود را دلیل آن ذکر کردند (۱۲).

در مطالعه حاضر بین اسیدیته دو خاک بدون کود و کود داده شده تفاوتی مشاهده نشد (داده‌ها نشان داده نشده‌اند). سرعت تنفس خاک شاخصی از فعالیت میکروبی بوده و

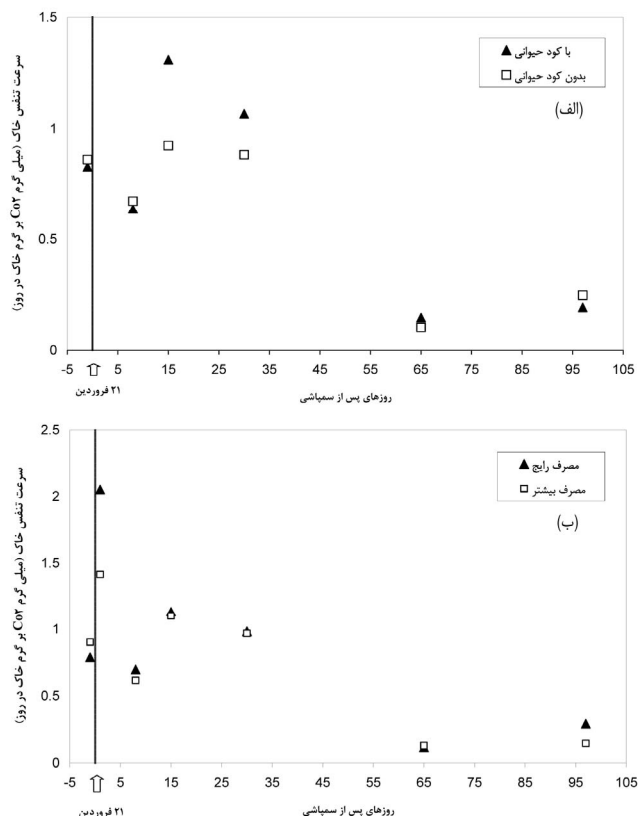


شکل ۲: روند کاستی سم در برابر زمان در خاک بدون کود حیوانی (بالا) و خاک حاوی کود حیوانی (پایین)، فواصل اطمینان ۹۵٪ برای هر خط رگرسیون به شکل خطوط نقطه چین در شکل نشان داده شده است.

مصرف بیشتر از رایج، کاهش پیدا کرد. همچنین زمان ۹۰ درصد کاستی با افزودن کود از ۱۱۲/۲ روز به ۴۷/۶ روز و ۸۳/۲ روز به ۴۴/۲ روز به ترتیب برای مقدار مصرف رایج و بیشتر از رایج کاهش نشان داد. مقایسه شیب منحنی‌ها در دو خاک بدون کود و حاوی کود دامی در مصرف رایج سم در سطح ۹۰٪ معنی دار بود ولی در مصرف بیشتر از رایج چنین نبود.

از آنجا که هر یک از فرایندهای جزئی دخیل در فرایند اتلاف و فرسایش از روند معادله کینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند، فرایند کلی اتلاف و فرسایش نیز تابع همان معادله است که پیامدهای مهمی را در پی دارد (۲۱). معادله مرتبه اول فرایند کاستی علفکش، لگاریتمی بوده و حاکی از نمایی بودن تغییرات مقدار بقایای علفکش در برابر زمان بسته به غلظت اولیه سم است. در واقع هر چه غلظت سم از مقدار اولیه خود در هنگام کاربرد کمتر می‌شود برای ناپدید شدن مقدار باقی مانده، زمان به مراتب طولانی تری لازم است. نتیجه اینکه برای بالا بردن حد تشخیص همواره به روش‌های حساس تر با کارایی بیشتر نیاز است.

نتایج این مطالعه بطور کلی حاکی از تاثیر مفید مصرف کود حیوانی در افزایش سرعت ناپدید شدن سولفوسولفورون تحت شرایط مزرعه بود. سم با مقدار مصرف بیشتر در شرایط آزمایش با سرعت بیشتری نیز از بین رفت که با نتایج بعضی از مطالعات منطبق بود (۲۳). همچنین تنفس میکروبی در مقدار مصرف بیشتر علفکش در مواردی کمتر از مقدار مصرف رایج بود که شاید ناشی از اثر سمیت آن برای میکروارگانیسم‌ها باشد. آنچه مسلم است کود حیوانی به نحوی نقش بافری در خاک داشته و تعدیل کننده اثرات سوء مواد سمی است که از طریق تاثیر بر فعالیت میکروبی، شیمیایی، نوری و یا میزان آبشویی صورت می‌گیرد. تعیین اثرات کودهای دامی بر مسیرهای از بین رفتن علفکش‌های سولفونیل اوره در محیط به همراه روشهای دقیق تر ارزیابی بقایای سم در خاک زمینه تحقیقاتی گسترده‌ای است که برای تکمیل نتایج آزمایشاتی از این دست باید مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۳: سرعت تنفس خاک در زمان‌های مختلف پس از سمپاشی در (الف) دو خاک بدون کود و حاوی کود دامی و (ب) دو مقدار مصرف علفکش سولفوسولفورون

افزایش آن می‌تواند حاکی از تسریع تجزیه میکروبی باشد. شکل (۳-الف) نشان دهنده سرعت تنفس خاک بین دو تیمار بدون کود و حاوی کود حیوانی است. تنفس خاک در زمان‌های مختلف نمونه برداری پس از سمپاشی سرعت ثابتی نداشت که این امر احتمالاً به دلیل شرایط محیطی حاکم بر زمان نمونه برداری بود. به جز پانزده روز پس از سمپاشی در بقیه زمان‌های نمونه گیری، تنفس خاک بین دو تیمار بدون کود و حاوی کود حیوانی تفاوت آماری نداشت ولی بطور کلی در خاک دارای کود دامی تنفس میکروبی بیشتر بود. تنفس خاک در مصرف رایج یا بیشتر سم به جز در یک زمان نمونه برداری اختلاف آماری نداشتند که در آن زمان نیز تنفس میکروبی در مصرف بیشتر سم بطور معنی داری کمتر از مصرف رایج بود (شکل ۳-ب).

محاسبه نیمه عمر سولفوسولفورون نشان داد که با افزایش کود حیوانی نیمه عمر سم از ۳۳/۸ روز به ۱۴/۳ روز در مقدار مصرف رایج و از ۲۵ روز به ۱۳/۳ روز در مقدار

## منابع

- 1-Ayano, E., H. Kanazawa, M. Ando and T. Nishimura. 2004. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 507: 211-218.
- 2-Beyer, E. M., H. M. Brown and M. J. Duffy. 1987. Sulfonylurea herbicide soil relations. *Proceedings of the British Crop Protection Conference-Weeds*, Brighton, UK, 531-540.
- 3-Bossi, R., K. Vejrup and C. S. Jacobsen. 1999. Determination of sulfonylurea degradation products in soil by liquid chromatography-ultraviolet detection followed by confirmatory liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 855: 575-582.
- 4-Brown, H. M. 1990. Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides. *Pestic. Sci.*, 29: 263-281.
- 5-Chesworth, W. 2008. Encyclopedia of soil science. In: Chesworth, W. (Ed.), *Encyclopedia of Earth Science Series*. 902 p. Springer.
- 6-Chowdhury, A., S. Pradhan, M. Saha and N. Sanyal. 2008. Impact of pesticides on soil microbiological parameters and possible bioremediation strategies. *Indian J. Microbiol.*, 48: 114-127.
- 7-Cranmer, B. K., P. Westra and R. L. Zimdahl. 1999. Sorption, dissipation, and leaching of metsulfuron in colorado soils. *Weed Sci.*, 47: 353-359.
- 8-Devlin, D. L., D. E. Peterson and D. L. Regher. 1992. Residual herbicides, degradation, and recropping intervals. Kansas State University, available at: <http://www.oznet.ksu.edu>
- 9-Gupta, S. and V. T. Gajbhiye. 2002. Effect of concentration, moisture and soil type on the dissipation of flufenacet from soil. *Chemosphere*, 47: 901-906.
- 10-Hall, J. C., K. Sagan, I. Macdonald, P. Zhang, M. Carter and G. R. Stephenson. 2000. Persistence and detection of the low-use rate herbicides. *Proceedings of the 2000 National Meeting - Expert Committee on Weeds*, 20-29.
- 11-Hance, R. J. 1980. *Interactions between herbicides and the soil*. London: Academic Press.
- 12-Maheswari, S. T. and A. Ramesh. 2007. Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils. *Environ. Monit. Assess*, 127: 97-103.
- 13-Menne, H. J. and B. M. Berger. 2001. Influence of straw management, nitrogen fertilization and dosage rates on the dissipation of five sulfonylureas in soil. *Weed Res.*, 41: 229-453.
- 14-Prado, A. G. and C. Airoidi. 2001. The effect of the herbicide diuron on soil microbial activity. *Pest Manag. Sci.*, 57: 640-644.
- 15-Rao, V. 2000. *Principles of weed science*. Science Publishers Enfield, NE, USA.
- 16-Russell, M. H., J. L. Saladini and F. Lichtner. 2002. Sulfonylurea herbicides. *Pesticide Outlook*: 166-173.
- 17-Saha, S. and G. Kulshrestha. 2002. Degradation of sulfosulfuron, a sulfonylurea herbicide, as influenced by abiotic factors. *J. Agric. Food Chem.*, 50: 4572-4575.
- 18-Saha, S., S. B. Singh and G. Kulshrestha. 2003. High performance liquid chromatographic method for residue determination of sulfosulfuron. *J. Environ. Sci. Health*, B38: 337-347.
- 19-Said-Pullicino, D., G. Gigliotti and A. J. Vella. 2004. Environmental fate of triasulfuron in soils amended with municipal waste compost. *J Environ Qual*, 33: 1743-1751.
- 20-Schmuckler, M. E., A. C. Barefoot, D. A. Kleier and D. P. Cobranchi. 2000. Vapor pressures of sulfonylurea herbicides. *Pest Manag. Sci.*, 56: 521-532.
- 21-Seiber, J. N. 2002. Environmental fate of pesticides. In: Wheeler, W. B. (Ed.), *Pesticides in agriculture and the environmet*. Marcel Dekker, Inc., 139-173.
- 22-Singh, S. B. and G. Kulshrestha. 2007. Determination of sulfosulfuron residues in soil unde wheat crop by a novel and cost-effective method and evaluation of its carryover effect. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42: 27-31.
- 23-Sondhia, S. and B. Singhai. 2008. Persistence of sulfosulfuron under wheat cropping system. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80: 423-427.
- 24-Srivastava, A., V. Agarwal, P. C. Srivastava, S. K. Guru and G. Singh. 2006. Leaching of sulfosulfuron from two texturally different soils under saturated moisture regime *EJEAFChe*, 5 1553-1559.
- 25-Stenersen, J. 2004. *Chemical pesticides: Mode of action and toxicology*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 274.
- 26-Szmigielska, A. M., J. J. Schoenau and K. Greer. 1998. Comparison of chemical extraction and bioassay for measurement of metsulfuron in soil. *Weed Sci.*, 46: 487-493.



## The effects of organic amendments and sulfosulfuron application rates on its persistence in soil

M. H. Hadizadeh<sup>1</sup>, M. Nassiri Mahallati<sup>1</sup>, A. Koocheki<sup>1</sup>, E. Zand<sup>2</sup>, F. Tabatabaie<sup>1</sup>

### Abstract

Persistence behavior of sulfosulfuron in soil was studied under wheat cropping conditions at the Research Field of Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad in 2006. Forty ton ha<sup>-1</sup> animal manure was applied to the soil and a none applied manure was allocated as check. Two doses of herbicide application, common (26.6 g ha<sup>-1</sup>) and overdose (33.73 g ha<sup>-1</sup>) also were sprayed. Soil samples were collected at predetermined intervals after herbicide application and residues of sulfosulfuron were analyzed by HPLC using photodiode array detector. The method was set by using RP-C8 column (250×4.6 mm) and acetonitril: water: orthophosphoric acid (80:20:0.1 v/v/v) as mobile phase at a flow rate of 1 ml min<sup>-1</sup> with 20 µl injection volume and 212<sup>nm</sup> as maximum absorbance wave length. In this condition sulfosulfuron was resolved at 3.6 min retention time. The dissipation of sulfosulfuron was found to have first-order kinetics in soil and its rate was faster in the amended soil than another. The Half-time (t<sub>0.5</sub>) decreased from 33.8 days to 14.3 days and 25 days to 13.3 days in common and overdose of sulfosulfuron respectively. These quantities for t<sub>0.1</sub> (90% reduction in initial herbicide concentration) were from 112.2 days to 47.6 days and 83.2 days to 44.2 days.

**Keywords:** Farmyard manure, first-order kinetic, half-time, soil respiration, sulfosulfuron residue, wheat.