

مروری بر سرنوشت علف‌کش‌ها و ماندگاری آنها در بوم نظام‌های کشاورزی، علم و مدیریت

ابراهیم ایزدی دربندی

دانشیار دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

e-izadi@um.ac.ir

چکیده:

علف‌کش‌ها به عنوان مهمترین و پرکاربردترین آفت‌کش‌های کشاورزی هستند که سهم عمده‌ای از تولیدات کشاورزی رایج نیز مرهون مصرف آنها است. با این وجود تبعات زیست محیطی ناشی از کاربرد این گروه از آفت‌کش‌ها از قبیل آلودگی محیط زیست، تهدید سلامت انسان و موجودات غیر هدف از مهمترین عوامل تهدیدکننده سلامت بومها و بشر به شمار می‌روند. لذا شناخت رفتار آنها در محیط می‌تواند گام مهمی در مدیریت مشکلات مذکور باشد. بطور کلی فرایندهای تعیین‌کننده سرنوشت علف‌کش‌ها در محیط را می‌توان به دو دسته انتقال و تجزیه تقسیم بندی کرد. انتقال فرایندی فیزیکی است که در آن مولکول علف‌کش بدون تغییر از منطقه کاربرد خارج می‌شود و شامل جذب توسط ذرات خاک و گیاه، آبشویی، رواناب و تبخیر می‌شود و تجزیه فرایندی بیوشیمیایی است که در آن ماهیت اصلی مولکول علف‌کش در اثر فعل و انفعالات بیوشیمیایی تغییر می‌کند و شامل تجزیه زیستی، هیدرولیز، نوری و اکسایش و احیا می‌شود. هر چند ممکن است مجموعه این فرایندها در شرایط معین در تلفات کلی علف‌کش‌ها سهم چشمگیری داشته باشند، اما در بیشتر موارد بخش عمده علف‌کش‌های مصرف شده، توسط اجزاء معدنی و آلی خاک جذب و از دسترس تجزیه و انتقال دور می‌شوند. از اینرو ماندگاری علف‌کش‌ها در محیط و بویژه خاک از اشکال معمول آلودگی و سرنوشت آنها است که هر چند در افزایش کارایی کنترل علف‌های هرزی که به صورت متناوب سبز می‌شوند مفید است. اما خسارت به محصولات زراعی حساسی که در تناوب قرار می‌گیرند و نیز تأثیر منفی آنها بر ریز جانداران خاک از تبعات این پدیده است. از اینرو درک عوامل و مکانیسم‌های تعیین‌کننده پایداری و تجزیه علف‌کش‌ها ضمن ارائه راهکارهای مدیریتی، هم در جهت روش کاربرد و هم در جهت سلامت اکوسیستم‌های زراعی مفید است. در این مقوله ضمن ارزیابی وضعیت و اهمیت مطالعات مربوط به ماندگاری علف‌کش‌ها در ایران، به بررسی و معرفی این شاخه از علوم مربوط به علف‌کش‌ها، طبقه بندی علف‌کش‌ها بر مبنای ماندگاری آنها در محیط، روش‌های مطالعه (روش‌های آنالیز دستگاهی، روش‌های زیست‌سنجی و مولکولی) و چالش‌های موجود در این ارتباط پرداخته خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: تجزیه، ماندگاری، آبشویی، تجزیه نوری، تجزیه شیمیایی، تجزیه زیستی، هیدرولیز

مقدمه

علف‌کش‌ها مهمترین و پرکاربردترین آفت‌کش‌های کشاورزی هستند (لین و همکاران، ۲۰۰۳) که آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از کاربرد آنها از مهمترین عوامل تهدیدکننده سلامت زیست بومها و بشر هستند (کوندا و پازتور، ۲۰۰۱)، از اینرو شناخت رفتار علف‌کش‌ها در محیط در جهت کاهش اثرات سوء زیست محیطی و بهینه‌سازی فعالیت‌های کشاورزی ضروری است. صرفنظر از روش کاربرد و راه ورود علف‌کش‌ها به زیست بوم‌های گوناگون، خاک مخزن اصلی ذخیره و نگهداری آنها است (تنگ و همکاران، ۲۰۰۰) و این مهم بویژه در علف‌کش‌های خاک مصرف اهمیت و نمود بیشتری دارد (بولک و همکاران، ۲۰۰۰). تجزیه شیمیایی، تجزیه زیستی، تبخیر و تصعید، آبشویی، رواناب سطحی، جذب توسط کلونیدهای خاک و گیاه فرایندهای اصلی تعیین‌کننده سرنوشت علف‌کش‌ها در خاک هستند که در بین آنها تجزیه شیمیایی و زیستی مهمتر هستند (بولک و همکاران، ۲۰۰۵). هر چند ممکن است مجموعه این فرایندها در شرایط معین در تلفات کلی علف‌کش‌ها سهم چشمگیری داشته باشند، اما در بیشتر موارد بخش عمده علف‌کش‌های مصرف شده، توسط اجزاء معدنی و آلی خاک جذب و از دسترس تجزیه شیمیایی و میکروبی خارج می‌شوند (تنگ و همکاران، ۲۰۰۰) از اینرو ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک از اشکال معمول آلودگی و سرنوشت آنها است (آنپینگ و همکاران، ۱۹۹۹؛ جتتر و همکاران، ۱۹۹۹)، که هر چند در افزایش کارایی کنترل علف‌های هرزی که به صورت متناوب سبز می‌شوند مفید است. اما خسارت به محصولات زراعی حساسی که در

تناوب قرار می‌گیرند (استرک، ۲۰۰۵) و نیز تأثیر منفی آنها بر ریز جانداران خاک از تبعات این پدیده است (ایتو و همکاران، ۲۰۰۳). از اینرو درک عوامل و مکانیسم‌های تعیین کننده پایداری و تجزیه علف‌کش‌ها ضمن ارائه راهکارهای مدیریتی، هم در جهت روش کاربرد و هم در جهت سلامت اکوسیستم‌های زراعی مفید است.

سرعت تجزیه علف‌کش‌ها در محیط خاک در نتیجه ترکیبی از پدیده‌های بیولوژیکی و شیمیایی است (استرک، ۲۰۰۵) که در بین آنها نقش عوامل محیطی از قبیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی علف‌کش، اسیدیته، درجه حرارت، رطوبت و بافت خاک بارزتر از سایر عوامل می‌باشند (کوندا و همکاران، ۲۰۰۱). لذا بررسی کمی و کیفی چگونگی تأثیر عوامل محیطی و تغییرات آنها بر سرنوشت علف‌کش‌ها در خاک به منظور پیش بینی اثرات این سموم در کنترل علف‌های هرز و خسارت احتمالی به محصولات بعدی و نیز ماندگاری آنها در خاک بسیار مهم است. همچنین به منظور برآورد توان بالقوه انتقال این سموم و متابولیت‌های حاصل از آنها به محیط‌های مجاور مانند آب‌های سطحی و زیر زمینی و امکان اثرات سوء آنها بر سایر موجودات زنده و نیز به منظور دستیابی احتمالی به روشهایی کم هزینه و موثر برای حذف این دسته از آلاینده‌ها از محیط، مطالعه رفتار سموم کشاورزی و علف‌کش‌ها در خاک دارای اهمیت ویژه بوده و مورد توجه متخصصان قرار گرفته است.

سرنوشت علف‌کش‌ها در محیط

به محض ورود علف‌کش‌ها به اکوسیستم، تحت تأثیر فرایندهای محیطی به تدریج در معرض حذف شدن قرار می‌گیرند. به طور کلی فرایندهای تعیین کننده سرنوشت علف‌کش‌ها به دو زیر مجموعه فرایندهای انتقال (جذب توسط ذرات خاک و گیاه، آبشویی، رواناب و تبخیر) که فیزیکی هستند و فرایندهای تجزیه (تجزیه زیستی، هیدرولیز، تجزیه نوری و اکسایش و احیا) که بیوشیمیایی هستند (مولر و همکاران، ۲۰۰۷؛ لین و همکاران، ۲۰۰۸). که به اختصار تشریح می‌شوند.

فرایندهای انتقال

جذب توسط گیاه^۱

هر چند هدف از کاربرد علف‌کش، جذب توسط گیاه هدف است، اما مقدار علف‌کشی که توسط گیاه جذب می‌شود سهم چندانی در سرنوشت علف‌کش‌ها ندارد. مشاهده شده است که کمتر از یک درصد مقدار کاربرد علف‌کش‌های پس رویشی به محل عمل می‌رسند (کلی، ۱۹۹۵). و در شرایط ایده آل آزمایشگاهی بیشترین مقدار جذب علف‌کش‌ها ۵ درصد گزارش شده است (تاسلی و همکاران، ۱۹۹۶) شواهدی وجود دارد که مقداری از علف‌کش‌های جذب شده توسط گیاه ممکن است تجزیه نشده و در بافتهای آن باقیمانده و دوباره همراه با بقایای آن به خاک باز گردد. این فرایند در علف‌کش‌های کلوپیرالید، دالاپون، گلیفوست و پیکلورام گزارش شده است (ایگل، ۱۹۹۰). برخی مطالعات نیز نشان داده اند که علف‌کش‌هایی مانند دیکلوبنیل پس از جذب توسط گیاه از سطوح برگ آن تبخیر می‌شوند و در برخی از علف‌کش‌ها مثل دایکامبا، گلیفوسیت و ایمازاتاپیر علف‌کش جذب شده دوباره از طریق تراوش با مواد گیاه از راه ریشه به خاک باز گردانده می‌شود (کلی، ۱۹۹۵).

جذب توسط ذرات خاک^۲

جذب علف‌کش‌ها توسط اجزاء خاک فرایند اصلی تعیین کننده تعاملات بین خاک و علف‌کش است (مولر و همکاران، ۲۰۰۷). این فرایند از این جهت که انتقال علف‌کش‌ها به منابع آب‌های زیر زمینی را به تاخیر می‌اندازد مورد توجه است (تائو و تانک، ۲۰۰۴). از سوی دیگر سایر فرایندهای تعیین کننده سرنوشت علف‌کش‌ها رابطه مستقیم با آن دارند (مولر و همکاران، ۲۰۰۷). جذب توسط ذرات خاک، زیست فراهمی آنها را برای تجزیه زیستی کاهش می‌دهد که در ماندگاری آنها

^۱ Uptake by plant

^۲ Adsorption

تاثیر گذار است (آسپلین، ۱۹۹۴؛ باریوز و هاوت، ۱۹۹۶). از این رو درک اصول و عوامل موثر بر جذب علف‌کش‌ها توسط خاک در پیش بینی مقدار بقایای آنها و نیز اتخاذ روش‌های موثر و کارآمد برای پالایش آنها مهم است. به دلیل پیچیدگی و ناهمگنی محیط خاک و فراوانی عوامل موثر بر جذب، پیش بینی فرایند جذب در شرایط مزرعه کار دشواری است. در مجموع مقدار مواد آلی، رس و آب خاک، اسیدیته، درجه حرارت و همچنین ساختار مولکولی علف کش عوامل تعیین کننده جذب سطحی علف‌کش‌ها هستند. توانایی خاک در جذب علف‌کش‌ها تحت تاثیر آن دسته از ترکیبات اجزاء خاک قرار می‌گیرد که از سطح ویژه زیادی برخوردار هستند. در این ارتباط مواد آلی و رس، سطوح اصلی جاذب آنها هستند (کاسکینن و هارپر، ۱۹۹۰). مطالعات مربوط به جذب سطحی علف‌کش‌ها و سایر ترکیبات شیمیایی در خاک بوسیله هم دماهای جذب سطحی^۳ انجام می‌شود که متغیرهای مربوط به آنها در ارزیابی سرنوشت محیطی علف‌کش‌ها مهم هستند (مولر و همکاران، ۲۰۰۷). جاگیری ماده شیمیایی بین محلول و اجزاء جامد خاک از طریق ضریب پخش ماده بین فاز جامد و مایع بیان می‌شود. در این ارتباط دو معادله رایج فروندلیک و لانگمویر رایج ترین و کاربردی ترین معادلات هستند (دراگون، ۱۹۹۸).

معادله فروندلیک که به صورت معادله (۱) بیان می‌شود.

$$S = K_f C^n \quad [1]$$

که در آن C ، غلظت تعادلی علف کش در فاز محلول (میلی مول در لیتر)، S ، مقدار علف کش جذب شده در واحد وزن ماده جذب کننده (میلی گرم در کیلوگرم) و K_f و n ضرایب جذب فروندلیک هستند که از داده های آزمایشگاهی بدست می آیند .

معادله لانگمویر که به صورت معادله (۲) بیان می‌شود .

$$S = \frac{kbc}{1 + kc} \quad [2]$$

که در آن k و b ، ضرایب لانگمویر هستند

و به ترتیب ثابت مربوط به انرژی اتصال ماده جذب شونده به سطح ماده جذب کننده و حداکثر جذب سطحی ماده جذب شده توسط سطح جذب کننده S و C ، نیز به ترتیب مقدار علف کش جذب شده و غلظت تعادلی علف کش در فاز محلول هستند . اختلاف عمده معادلات مذکور در این است که معادله لانگمویر بر این فرض استوار است که سطوح جذب را نامحدود فرض می‌کند. از مزایای هم دماهای جذب لانگمویر امکان اندازه گیری k و b ، از طریق مطالعات نسبتاً ساده آزمایشگاهی است که در این صورت می‌توان مقدار ماده جذب شده در هر مقدار مشخص ورودی به خاک را تخمین زد.

به طور کلی زمانی که غلظت علف‌کش‌ها در خاک از محدوده غلظتهای معمول و طبیعی تجاوز نکند ، هم دماهای جذب سطحی عمدتاً خطی خواهند بود. در غیر این صورت مانند آنچه که در مورد آترازین گزارش شده است (مولر و همکاران، ۲۰۰۳) هم دماهای غیر خطی بدست می‌آید.

اگر ضریب n در معادله فروندلیک برابر با یک باشد ($n=1$) معادله جذب سطحی به صورت معادله (۳) خواهد بود .

$$S = K_d C \quad [3]$$

که در آن K_d ، ضریب پخش یا توزیع (لیتر بر کیلوگرم) است که یک شاخص بسیار مهم و کاربردی برای توصیف و رفتار جذب سطحی علف‌کش‌ها است و به آن ضریب جذب (K_s) یا ضریب تفکیک (K_f) نیز اطلاق می‌شود . این معادله ساده خطی در بسیاری از مدل‌های محیطی بکار می‌رود و مقدار آن تعیین کننده مقدار جذب یا توزیع ماده آلی مورد نظر بین فاز محلول و جامد است و به صورت زیر بیان می‌شود .

$$K_d = \text{ماده جذب شونده در محلول خاک} / \text{غلظت ماده شیمیایی در واحد وزن خاک}$$

از آنجایی که ماده آلی نقش تعیین کننده ای در جذب سطحی ترکیبات شیمیایی آلی خاک دارد ، به منظور کاربردی کردن K_d و نیز پرهیز در اختلافات K_d ناشی از ویژگیهای علف‌کش‌ها و خاک و استاندارد کردن آن از ضرایب K_{om} (ضریب توزیع علف

کش بین ماده آلی و خاک) و k_{oc} (ضریب توزیع علف کش بین کربن آلی و خاک) (مولر و همکاران، ۲۰۰۷) رابطه بین عوامل مذکور را می‌توان به صورت معادله های (۴) و (۵) بیان کرد.

$$K_{om} = \frac{K_d}{om} \quad [4]$$

$$K_{oc} = \frac{k_d}{oc} \quad [5]$$

که om و oc ، به ترتیب مقدار ماده آلی و کربن آلی خاک (کیلوگرم کربن یا ماده آلی در کیلوگرم خاک) هستند. رابطه بین دو پارامتر فوق به صورت معادله (۲-۶) توصیف می‌شود.

$$K_{oc} = 1.724 k_{om} \quad [6]$$

از این رو مواد آلی نقش مهمی در فرایند جذب علف‌کش‌ها دارند. از یک سو جذب علف‌کش‌ها توسط مواد آلی خاک سبب کاهش انتقال آنها در پروفیل خاک می‌شود و این مهم در کاهش آلودگی آبهای زیرزمینی موثر است و از سوی دیگر با افزایش مواد آلی خاک فعالیت میکروبی آن به دلیل فراهمی قندها و اسیدهای آمینه تشدید می‌شود که این مساله در تجزیه علف‌کش‌ها مهم است (مورمان و همکاران، ۲۰۰۱).

بررسیهای انجام شده k_{oc} را برای آترازین در خاکهای مختلف بین ۶۹ تا ۶۵۰ گزارش کرده اند. با توجه به معادله ضریب توزیع علف‌کش‌ها در خاک، جذب مواد تحت تاثیر دو شکل جامد و محلول ماده آلی است. که هر دو قادر به جذب علف کش هستند. لذا به نظر می‌رسد وابستگی ضریب پراکنش علف کش به این دو شکل مواد آلی در ارزیابی جذب و پویایی تحرک آن بسیار موثر است (کلی و کاسکینن، ۱۹۹۰؛ عبدال حفید و باریوزو، ۲۰۰۰)

جذب علف‌کش‌ها توسط ماده آلی انتقال آن را در پروفیل خاک کاهش می‌دهد (مورمان، ۲۰۰۱)، اما تحرک بخش آبی ماده آلی را نیز در این مهم نباید نادیده گرفت. به طوریکه تشکیل پیوندهای بین ماده آلی محلول و مولکولهای علف کش باعث افزایش حلالیت و پویایی تحرک آن می‌شود (مولر و همکاران، ۲۰۰۷ و سنول، ۲۰۰۰). در این راستا باریوزو و همکاران (۱۹۹۲) در ارزیابی نقش افزاینده های آلی مانند فاضلاب مایع، جامد، زه آب و هیومیک اسید خاک در جذب آترازین مشاهده کردند که تشکیل کمپلکس بین آترازین و ماده آلی محلول جذب آن را توسط اجزاء خاک کاهش و تحرک و پویایی آترازین در محلول خاک را افزایش می‌دهد. به دلیل پیوستگی بین اجزاء معدنی و آلی خاک تفکیک سهم نسبی آنها در جذب دشوار است (تنگ و تیت، ۱۹۸۹).

در بررسی جذب علف‌کش‌ها توجه به ساختار مولکولی آنها، اسیدیته خاک و غلظت املاح در خاک نیز در درک مکانیسم جذب مهم هستند. با افزایش درجه قطبیت علف کش حلالیت آنها در آب افزایش یافته و از دسترس اجزاء خاک خارج می‌شود. علف‌کش‌های با خاصیت اسیدی یا بازی ضعیف تحت تاثیر اسیدیته خاک واقع می‌شوند. برای مثال 2,4-D در pH کمتر از ۶ به صورت غیر یونی ولی در pH بیشتر از ۶ به صورت یونی است. لذا با توجه به اینکه ذرات خاک دارای بار منفی هستند، جذب آن در pH کمتر از ۶ بیشتر خواهد بود (لایندی، ۱۹۹۴). اسیدیته خاک علف‌کش‌های قابل یونیزه شدن را تحت تاثیر قرار می‌دهد و از آنجائیکه ترکیبات بازی مانند تراپازینهای متقارن در شرایط اسیدی قادر به جذب پروتون هستند با کاهش pH خاک، مقدار و قدرت جذب آنها در خاک افزایش می‌یابد (هالووی و همکاران، ۲۰۰۶؛ مولر و همکاران، ۲۰۰۳؛ مولر و همکاران، ۲۰۰۷؛ ویلاوردی و همکاران، ۲۰۰۸) و در علف‌کش‌های اسیدی که پروتون دهنده هستند، شرایط اسیدی خاک توان جذب آنها را کاهش می‌دهد. توجه به این مهم می‌تواند در مدیریت خاکهایی که در نتیجه کوددهی اسیدی شده اند مناسب باشد. در این راستا آهک دهی به خاکهای اسیدی به منظور بر طرف کردن مشکل اسیدی آنها در مدیریت بقایای علف‌کش‌ها موثر خواهد بود (هانس، ۱۹۸۷). املاح و شوری خاک نیز از طریق رقابت برای تشکیل پیوند با مکانهای سطحی خاک در جذب علف‌کش‌ها موثر است. کوکانا و آیلو (۱۹۹۳) گزارش کردند که افزایش غلظت کلریدکلسیم در محلول خاک از ۰/۰۵ تا ۰/۰۵ مولار، جذب دیکوات و پاراکوات را از ۱۷ درصد (در یک خاک شنی) تا ۴۰ درصد (برای یک خاک رسی) کاهش داد. همچنین

مشاهده شد که ۶۰ درصد از دیکوات جذب شده در یک خاک لوم شنی با استفاده از محلول کلریدکلسیم ۰/۰۵ مولار استخراج شد. به نظر می‌رسد خاکهای شور ظرفیت کمتری در جذب علف‌کش‌ها را دارا هستند و آبشویی علف‌کش‌ها در این خاکها به مراتب بیشتر از خاکهای غیر شور است. جذب علف‌کش‌ها توسط اجزاء خاک باعث تشکیل پیوندهای قوی و بقایای غیر قابل استخراج می‌شود بطوریکه تقریباً ۱۰ تا ۲۵ درصد علف‌کش‌ها پس از جذب به صورت بقایای غیر قابل استخراج باقی می‌مانند و از روشهای آنالیتیکی قابل استخراج نیستند. این مکانیسم به دلیل پیوندهای کووالانسی گروههای کارکردی مثل هیدروکسیلیک، نیترو، آمینو و فسفات با مواد آلی است (برایسینو و پالما، ۲۰۰۵).

تبخیر و تصعید^۴

تبخیر از سطح خاک در بسیاری از علف‌کش‌ها نقش مهمی در سرنوشت آنها دارد. در مطالعه ای که توسط تیلور و گلوئفلیتی (۱۹۸۸) انجام شده است، مشاهده شد که بسته به نوع علف‌کش اختلاف زیادی در مقدار تبخیر آنها وجود دارد. نامبردگان گزارش کردند که ۷۴ درصد اپتام پس از ۷۴ ساعت، ۹۰ درصد تریفلورالین مخلوط نشده با خاک در طی ۱۲۰ روز، ۲۱ درصد 2,4-D استر در طی ۵ روز و ۲/۴ درصد آترازین در ۲۴ روز تبخیر شد. صرفنظر از نوع علف‌کش بیشترین مقدار تبخیر بلافاصله یا چند ساعت پس از کاربرد علف‌کش رخ می‌دهد و با ورود آن به داخل خاک و جذب توسط اجزاء خاک از شدت تبخیر کاسته می‌شود. پس از آن مقدار تبخیر بستگی به مقدار باقیمانده آن در خاک و یا سرعت حرکت و انتقال آن از لایه های پایین به سطح خاک دارد. لذا به نظر می‌رسد کاربرد پس رویشی علف‌کش‌ها، سهم تبخیر را در سرنوشت علف‌کش افزایش داده و کاربرد قبل از کشت و مخلوط با خاک باعث کاهش آن خواهد شد. از طرفی امکان دارد در مناطق خشک بقایای علف‌کش‌ها از لایه های پایین در اثر جریان توده ای به سطح خاک حرکت کرده و تلفات گازی علف‌کش افزایش یابد (یارون و همکاران، ۱۹۹۶). تبخیر هم از سطح گیاه و هم از سطح خاک صورت می‌گیرد، در غلات دانه ریز سمپاشی شده با 2,4-D استر تبخیر باعث تلفات عمده علف‌کش از این طریق شده و باعث خسارت به محصولات مجاور می‌شود. این مسئله ممکن است در سایر علف‌کش‌ها مانند دی نیتروآنیلین‌ها، دی فنیل اترها و علف‌کش‌های بنزوئیک نیز رخ دهد.

مهمترین عوامل تاثیر گذار بر تبخیر علف‌کش‌ها از سطح خاک، درجه حرارت، رطوبت و فشار بخار علف‌کش هستند که در مدل‌های شبیه سازی تبخیر علف‌کش پارامترهای اصلی مدل را تشکیل می‌دهند. فراری و همکاران (۲۰۰۵) در ارزیابی مدل PELMO 3.31 در پیش بینی تبخیر علف‌کش‌ها از سطح خاک عوامل اقلیمی مثل دما و رطوبت خاک را پارامترهای اصلی در دقت پیش بینی مدل عنوان کردند. نامبردگان اشاره کردند که با افزایش دما و رطوبت، حساسیت مدل در پیش بینی تبخیر علف‌کش‌ها افزایش یافت، به طوریکه بیشترین مقدار تبخیر در نیمه های روز و در فصل تابستان رخ داد. سعید و وی (۱۹۹۳) گزارش کردند که سرعت و مقدار تبخیر آلاکلر رابطه مستقیم با درجه حرارت و رطوبت نسبی دارد. بر اساس مطالعات نامبردگان مشخص شد که افزایش هر ۱۰ درجه سانتی گراد دمای محیط، تبخیر آلاکلر را ۳ تا ۴ برابر افزایش می‌دهد. در بین عوامل مختلف تاثیر گذار بر تبخیر علف‌کش‌ها ساختار فیزیکوشیمیایی و مهمتر از آن فشار بخار ماده آلی است. این ویژگی رابطه مستقیم با درجه حرارت دارد و افزایش درجه حرارت با افزایش فشار بخار ماده آلی همراه است. به طوریکه در علف‌کش‌های با فشار بخار بالا تبخیر بیشتری دارند و علف‌کش‌هایی مثل آترازین که فشار بخار کمتری دارند، سهم تبخیر در سرنوشت آنها کمتر است.

علف‌کش‌ها بسته به ساختار فیزیکوشیمیایی خود تنوع زیادی در فشار بخار دارند و از این نظر درجه تبخیر متفاوتی دارند. علف‌کش‌هایی مانند گلیفوسیت، پاراکوات و دایکوات که به شدت جذب ذرات خاک می‌شوند کمتر در معرض تبخیر قرار می‌گیرند. ولی ترکیباتی که پتانسیل جذب کمتری دارند بیشتر در معرض تبخیر هستند (لایندی، ۱۹۹۵).

^۴ Volatility

آبشویی^۵

علف‌کش‌ها همراه جریان آب از لایه های سطحی خاک خارج و بسته به نوع علف کش، به آبهای زیر زمینی نفوذ می کنند (پاتر و بوش، ۲۰۰۷؛ کروتز و همکاران، ۲۰۰۷؛ کروتز و همکاران، ۲۰۰۳). خروج علف‌کش‌ها همراه با جریان عمودی آب از یک سو کارایی آنها را در مبارزه با عوامل هدف (علف‌های هرز) می کاهش دهد و از سوی دیگر با نفوذ به آبهای زیرزمینی زمینه آلودگی آنها را فراهم می کنند (مولر و همکاران، ۲۰۰۷). خصوصیات فیزیکیوشیمیایی علف کش مثل توان جذب و دفع و ویژگیهای فیزیکی خاک و مقدار جریان آب عوامل تعیین کننده مقدار آبشویی علف‌کش‌ها هستند. گزارش شده است که در آبهای ۴۲ استان ایالات متحده ۱۴۳ علف کش و ۲۱ فرآورده حاصل از تجزیه آنها مشاهده شده است (کوندا و پازتور، ۲۰۰۱). مطالعات مشابهی (بلوم هورست، ۱۹۹۶؛ خوری و همکاران، ۲۰۰۳) نیز در اروپا نتایج مشابهی را ارائه داده اند. در بین مطالعات انجام شده بیشترین فراوانی در علف‌کش‌هایی مشخص شده است که کاربرد وسیعی دارند. برای مثال خانواده تریازینها (آترازین، سیمازین و سیانازین) و علف‌کش‌های خانواده استانیدیل (آلاکلر، متولاکلر و استولاکلر) و 2,4-D از علف‌کش‌هایی هستند که پتانسیل آلاینده‌گی آبهای زیر زمینی را دارند (کوندا و پازتور، ۲۰۰۱).

به طور کلی ۴ روش معمول جهت حرکت علف‌کش‌ها در خاک وجود دارد.

۱- از طریق ذرات حل نشده (غیر قابل حل)

۲- از طریق محلول خاک

۳- کلوئیدهای جدا شده خاک

۴- در علف‌کشهای فرار، از طریق فاز گازی خاک

در بین روشهای فوق انتقال علف‌کش‌ها از طریق محلول خاک شکل معمول آن است که به صورت جریان توده ای است. در مجموع سهم نسبی هر یک از روشهای فوق علاوه بر ویژگیهای علف کش به مقدار بارندگی و عوامل خاکی بستگی دارد. الگوی بارندگی بلافاصله پس از کاربرد تاثیر زیادی بر آبشویی دارد. زمانیکه به فاصله اندکی پس از کاربرد بارندگی سنگین رخ دهد آبشویی افزایش می یابد و این مسئله بویژه در علف‌کش‌هایی مثل فنوکسی ها که از توانایی جذب کمتری برخوردارند نمود بیشتری دارد (کلی، ۱۹۹۵). وبر و همکاران (۲۰۰۶) در ارزیابی آبشویی آترازین متولاکلر و پرمیسولفورون مشاهده کردند که خصوصیات علف کش، شرایط بارندگی و خصوصیات خاک اثرات تعیین کننده مقدار آبشویی علف‌کش‌های مذکور هستند. نامبردگان در دو سال متوالی پس از ۱۲۸ روز مقدار آبشویی را در عمق ۹۰ سانتی متری خاک برای آترازین، متولاکلر و پرمیسولفوران به ترتیب ۰/۱ تا ۵/۵، ۰/۴ تا ۲/۱ و ۰/۱ تا ۲/۳ درصد گزارش کردند و بیشترین مقدار آبشویی در خاکهای بافت سبک و در شرایطی که شدت بارندگی بالا بود مشاهده شد. در مطالعه ای مشابه کوریا و همکاران (۲۰۰۷) مقدار آبشویی آترازین و متابولیت‌های آن (دی اتیل آترازین و دی ایزوپروپیل آترازین) را ۱۲ درصد گزارش کردند. تسلی و همکاران (۱۹۹۶) گزارش کردند که ۵ تا ۳۰ درصد آترازین بسته به بافت خاک از طریق آبشویی تلف می شود.

در کنار عوامل خاکی و اقلیمی، خصوصیات و ساختار علف کش نیز در این راستا نقش مهمی دارند. علف‌کش‌های با ساختار قطبی حلالیت بیشتری در آب داشته و پتانسیل آبشویی بالاتری دارند. کوندا و پازتور (۲۰۰۱) در بررسی توان ماندگاری و آبشویی علف‌کش‌های آترازین، استولاکلر، کلرپیریفوس و پروپیریفوس مشاهده کردند که آترازین نسبت به سه علف کش دیگر بیشترین آبشویی را داشت. بطوریکه پس از ۲۸ روز بیشترین بقایا در آترازین در آب ثقلی یافت شد. نامبردگان اشاره کردند که آترازین و کلرپیریفوس تنها علف‌کش‌های بودند که پس از گذشت ۱۴ تا ۴۲ روز در عمق ۵ تا ۲۰ سانتیمتری خاک یافت شدند و دو علف کش دیگر به دلیل تحرک کم در همان لایه ۰ تا ۵ سانتیمتری تجزیه و از بین رفتند. اولیور و همکاران (۲۰۰۱) در مطالعه خود علف‌کش‌ها را به دو گروه اسید ضعیف و باز ضعیف طبقه بندی کردند. نامبردگان اشاره کردند که علف‌کش‌های دایکامبا، ایمازاتاپیر، متسولفورون متیل، نیکوسولفورون و سولفوسولفورون متیل که دارای خاصیت اسیدی ضعیف هستند از

توان جذب کمتر و پتانسیل آبشویی بیشتری برخوردار هستند. در مقابل علف‌کش‌های با خاصیت بازی ضعیف مانند تراپازینها و علف‌کش‌های غیر یونی مثل آلاکلر به اجزاء خاک جذب و درجه آبشویی آنها بستگی به نوع خاک دارد. نامبرندگان آترازین، سیمازین و دایکامیا را بسته به نوع خاک (مواد معدنی و رس) متحرک یا کمی متحرک و علف‌کش‌های سولفونیل اوره را متحرک دانستند و مشاهده کردند که با افزایش مواد آلی و رس خاک ضریب جذب آترازین (K_{oc}) افزایش و آبشویی علف‌کش‌های آترازین آلاکلر و سیمازین کاهش یافت. از آنجایی که مواد آلی در لایه سطحی خاک باعث افزایش ضریب جذب علف‌کش‌ها می‌شود، نقش مهمی در کاهش آبشویی به لایه‌های پایین داشته و مدیریت خاک‌های بافت سبک با افزودن مواد آلی و بقایای گیاهی سبب کاهش آبشویی علف‌کش‌ها و عدم آلودگی سفره‌های زیر زمینی می‌شود. محققین (مولر و همکاران، ۲۰۰۷؛ راکی و همکاران، ۱۹۹۷) اشاره کرده‌اند که افزایش مواد آلی هم از مکانیسم فوق و هم از طریق افزایش فعالیت میکروبی نقش مهمی در این راستا دارد. برای مثال با افزایش ۰ و ۵ و ۱۰ درصد مواد آلی به خاک ضریب جذب فروندلیک و سیمازین به ترتیب ۰/۹۴، ۱/۶۹ و ۲/۳۴ درصد افزایش یافت و آبشویی آن به طور چشمگیری کم شد. مساله مهم دیگری که در انتقال علف‌کش‌ها در خاک‌های زراعی مطرح است احتمال بروز جریان از بین حفره‌های درشت، جریان در طول سطح خاکدانه‌ها و حفره‌های ناشی از فعالیت زیستی موجودات در خاک است که این جریان ممکن است از جریان درون زمینه خاک بیشتر باشد. جابجایی علف‌کش‌ها به واسطه جریان در حفره‌های درشت و یا جریانهای فرعی اثر قابل ملاحظه‌ای بر عمق آبشویی و آلودگیهای ناشی از آن دارد. حفره‌های درشت در انتقال گازی علف‌کش‌های فرار نیز نقش مهمی دارند (هانس، ۱۹۸۷).

رواناب^۶

علف‌کش‌ها همراه با سوسپانسیون خاک، جریان سطحی آب و حتی در اثر جابجایی ذرات خاک همراه آب از منطقه کاربرد خارج می‌شوند. راه‌های خروج علف‌کش در زمان کاربرد فرار^۷ و تبخیر^۸ هستند و پس از رسوب علف‌کش در منطقه هدف فرایندهای فیزیکی، زیستی و شیمیایی تعیین‌کننده سرنوشت آنها خواهند بود. در خاک‌های با ضریب نفوذ بالا و علف‌کش‌های با توان جذب کم و حلالیت زیاد (بیش از ۱۰ میلی گرم در لیتر) رواناب نقش عمده‌ای در تلفات آنها دارد. اما در خاک‌های با ضریب نفوذ کم و علف‌کش‌های آبگریز (با حلالیت کمتر از یک میلی گرم در لیتر) بیشتر تلفات آبی آن از طریق رسوبات خاک سطحی^۹ است (لایندی، ۱۹۹۴).

آب‌های سطحی از مهمترین منابع آب شرب هستند که ورود رواناب‌های آلوده باعث آلودگی آنها خواهند شد. شرایط آب و هوایی از قبیل مقدار، شدت و دوام بارندگی بخصوص در زمان کاربرد علف‌کش از مهمترین عوامل تعیین‌کننده مقدار رواناب هستند (کلی، ۱۹۹۵) و عملیات زراعی از قبیل وجود پوشش گیاهی، مقدار کاربرد علف‌کش و زمان کاربرد آن، عوامل خاکی از جمله نوع خاک و شیب زمین در مقدار رواناب تاثیر دارند (پاتر و بوش، ۲۰۰۷؛ کروتز و همکاران، ۲۰۰۵؛ کروتز و همکاران، ۲۰۰۷؛ گوپتا و همکاران، ۲۰۰۲؛ میکایلسون و همکاران، ۲۰۰۱). ویژگیهای علف‌کش از جمله پایداری، حلالیت و فشار بخار نیز عوامل مهمی در پتانسیل رواناب هستند. علف‌کش‌های با نیمه عمر بالا از پتانسیل سالانه رواناب بیشتری برخوردار هستند. اینکه روش کاربرد علف‌کش قبل از کاشت و مخلوط با خاک باشد و یا پس از کاشت و پس رویشی باشد، تاثیر زیادی در رواناب دارد. کاربرد علف‌کش‌ها قبل از کاشت و مخلوط با خاک رواناب کمتری را دارد. در این ارتباط میکایلسون و همکاران (۲۰۰۱) در ارزیابی روشهای مختلف شخم بر رواناب علف‌کش‌های متولاکلر، آترازین و سیانازین گزارش کردند که در کاربرد

1- Run-off

2- Drift

3- Volatilization

4- Sediment

سراسری علف‌کش‌های مذکور در سیستم بدون شخم، بیشترین رواناب را نسبت به سایر سیستم‌های شخم هنگامی مشاهده شد که در آنها علف کش با خاک مخلوط می‌شد. به طور کلی مقدار علف کشی که از طریق رواناب، تلف می‌شود بسته به نوع علف کش متفاوت است و بر اساس برآوردهای انجام شده برای کل مواد شیمیایی ۵ درصد و در اکثر علف‌کشها از ۳ درصد تجاوز نمی‌کند (واکویی و همکاران، ۱۹۹۵)

فرایندهای بیوشیمیایی

تجزیه شیمیایی^{۱۰}

ترکیبات آلی از جمله علف‌کش‌ها بلافاصله پس از کاربرد در محیط آب و خاک تحت تاثیر فرایندهای شیمیایی قرار گرفته و تغییر شکل می‌یابند. مهمترین فرایندهای شیمیایی موثر بر سرنوشت علف‌کش‌ها به شرح زیر هستند.

هیدرولیز^{۱۱}

هیدرولیز تجزیه و تغییر شکل شیمیایی مولکول علف کش در اثر واکنش با مولکول آب و یا سطوح مواد معدنی مثل رس است. اگر چه هیدرولیز علف‌کش‌ها در چندین علف‌کش شناخته شده است (کلی، ۱۹۹۵). اما این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهای تجزیه از قبیل تجزیه نوری و زیستی در بیشتر علف‌کش‌ها چندان بررسی نشده است. این مساله احتمالاً به دلیل مشکلات آزمایشی مطالعه مکانیسم های هیدرولیزی در غیاب فرایندهای رقابتی محیط پیچیده خاک است. در علف‌کش‌های کارباماتی، ترکیبات آلی فسفردار و فنوکسی های استری در صورت عدم مسیر تجزیه زیستی، هیدرولیز مهمترین عامل تجزیه آنها است (راکی و همکاران، ۱۹۹۷). در این ارتباط رطوبت خاک نقش مهمی دارد. بطوریکه در خاکهای با وضعیت رطوبتی مناسب و یا در فصل مرطوب روند تجزیه هیدرولیزی علف‌کش‌ها سریعتر است. محققین روند تجزیه علف کش را در ارتباط با رطوبت خاک یک رابطه مستقیم ذکر کرده اند که از مدل عمومی تجزیه علف‌کش‌ها پیروی می‌کند. در این مدل که به صورت معادله (۷) است:

$$H(m) = AM^{-b} \quad [7]$$

$H(m)$ ، نیمه عمر علف کش در رطوبت m ، A ، غلظت اولیه علف کش در رطوبت معادل خاک (یک کیلوگرم آب در صد کیلوگرم خاک)، M ، محتوی رطوبتی خاک (کیلوگرم آب در صد کیلوگرم خاک) و b ، ضریب تجزیه علف کش است. رس ها نیز دگرگونی و تجزیه ناشی از هیدرولیز را برای بسیاری از علف‌کش‌ها افزایش می‌دهند. علف‌کش‌هایی که جذب رس شده و در شرایط اسیدی کاتالیز می‌شوند، از آنجایی که سطوح رس ها به واسطه تفکیک مولکولهای آب وابسته به کاتیونهای تبدالی چند ظرفیتی دارای قدرت زیاد پروتون دهی هستند، در سطوح رس شرایط اسیدی ایجاد و هیدرولیز علف‌کش‌هایی را که جذب آنها شده اند را تسریع می‌کند. چون این نوع اسیدی شدن با کاهش آب خاک افزایش می‌یابد، طی خشک شدن آب این نوع پروتون دهی و فرایندهای تغییر شکل شیمیایی افزایش خواهد یافت (تنگ و همکاران، ۲۰۰۰). از آنجا که هیدرولیز واکنش شیمیایی است، درجه حرارت نقش مهمی را در سرعت آن دارد. سرعت واکنش هیدرولیزی به خوبی توسط معادله آرنیوس (معادله ۸) قابل توصیف است (وو و نافزایگر، ۱۹۹۹).

$$HT_2 = H(T_1) \exp \left[\frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \right] \quad [8]$$

1- Chemical degradation

2-Hydrolysis

که در آن، HT_2 ، نیمه عمر علف کش در درجه حرارت T_2 ، HT_1 ، نیمه عمر علف کش در درجه حرارت T_1 ، E_a انرژی فعال سازی بر حسب ژول بر مول، T_1 و T_2 ، درجات حرارت بر حسب کلوین هستند. سرعت تجزیه علف‌کش‌ها علاوه بر انرژی فعال سازی که تابعی از دما است، به اسیدیته خاک نیز بستگی دارد. تاثیر اسیدیته خاک بر تجزیه یک علف کش خاص بستگی به درجه حساسیت آن ترکیب به هیدرولیز در شرایط بازی یا اسیدی دارد (ویلاوردی و همکاران، ۲۰۰۸؛ فوسکالدو و همکاران، ۱۹۹۹) که این مهم نیز تابعی از خصوصیات فیریکوشیمیایی ترکیب علف کش و خاک است. کراسبی (۱۹۹۳) در ارزیابی تاثیر اسیدیته خاک بر نیمه عمر علف کشتهای پاراتیون، کلرپیریفوس و کارباریل، گزارش کردند که در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد با افزایش اسیدیته خاک از ۵ به ۹ نیمه عمر علف‌کش‌های مذکور بترتیب از ۱۳۳ به ۱۰۲، ۷۲/۸ به ۲۹/۴ و از ۱۲۳۰ به ۱۳۴ روز کاهش یافت. به دلیل شرایط متغیر و عوامل متعدد تاثیر گذار بر روند تجزیه هیدرولیزی علف کشتها در ترکیبات مختلف نیمه عمرهای متفاوتی ناشی از تجزیه هیدرولیزی گزارش شده است که اختلاف در نتایج حاصل به دلیل تفاوت در شرایط آزمایش بویژه اسیدیته، دما و ساختار مولکولی است (لایندی، ۱۹۹۵). لایندی و همکاران (۱۹۹۵) نیمه عمر علف کشتهای آلدیکارب، آترازین، کارباریل، دایکامبا و د. د. ت را در اثر واکنش هیدرولیز به ترتیب ۴۲ تا ۱۸۰، ۴۲ تا ۱۸۰، کمتر از ۱۴ روز، ۱۴ تا ۴۵ و بیشتر از ۱۸۰ روز، گزارش کرده است.

اکسایش و کاهش^{۱۲}

برخی از علف‌کش‌ها به اکسیداسیون و احیا که به طور معمول در شرایط هوازی و غیر هوازی خاکها رخ می دهند حساس هستند. برای مثال بعضی از ترکیبات آلی فسفوری و علف‌کش‌های کارباماتی مانند تربوفوس، فوریت، ایزوفن فوس، آلدیکارب در شرایط هوازی سرعت اکسیداسیون بیشتری دارند. علف‌کش‌هایی مانند ترکیبات آلی فسفره، و علف‌کش‌های با گروه آزاد نیتروژن مثل پاراتیون، فنیتروتیون، PCNB، کلروفنوکسی نیل در شرایط غیر هوازی سرعت تجزیه بالاتری دارند (راکی و همکاران، ۱۹۹۷). یوشیدا و کاسترو (۱۹۷۰) مشاهده کردند که لیندین در خاکهای آبلند گرمسیری سرعت تجزیه کمتری دارد. اما غرقاب به مدت یک ماه باعث افزایش معنی داری در سرعت تجزیه آن شد. نامبردگان مشاهده کردند که سرعت تجزیه لیندین رابطه مستقیم با محتوی مواد آلی خاک دارد. سیداراپاما و ستوناتال (۱۹۷۵) نیز در تحقیقی مشابه گزارش کردند که لیندین با پتانسیل احیا خاکهای گرمسیری بعد از غرقاب رابطه مستقیم دارد.

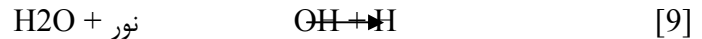
تجزیه نوری^{۱۳}

نور خورشید از منابع اولیه تاثیر گذار بر سرنوشت علف کشتها است. تجزیه نوری فرایندی است که در آن امواج فرا بنفش یا نور مرئی باعث تغییراتی در ترکیبات آلی می شوند. این فرایند در محدوده امواج با طول موج بین ۲۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر رخ می دهد که تقریباً ۴ درصد امواج ساطع شده از خورشید را شامل می شوند. امواج کمتر از ۲۹۰ نانومتر توسط لایه ازن جذب و امواج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر نیز انرژی کافی برای شکست پیوندهای شیمیایی مواد آلی را ندارند. تجزیه نوری در علف‌کش‌های معلق در هوا به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم صورت می گیرد. در حالت اول ترکیبات آلی بطور مستقیم در اثر انرژی ساطع شده از امواج نوری شکسته و تجزیه می شوند و در حالت دوم نور باعث تجزیه سایر ترکیبات آلی جو شده که مشتقات حاصل از آنها مانند رادیکالهای آزاد پس از واکنش با مولکولهای علف کش آنها را تجزیه می کنند. در این حالت نور با مولکولهایی از قبیل آب (H_2O)، اوزن (O_3)، NO_2 ، اکسیژن (O_2) و هیدروکسید (OH) واکنش و

1- Redox and Oxide

2- Photodegradation

مشتملات آنها به عنوان رادیکالهای آزادی هستند که توان واکنش بالایی با علف کشها دارند. تجزیه مولکولهای آب در اثر واکنش با نور مثال بارزی است که واکنش حاصل از آن به صورت معادله (۹) است (لایندی ۱۹۹۵).



به دلیل نا همگنی خاک تجزیه نوری علف‌کشها در خاک کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در گذشته گمان می رفت که این واکنش نقش مهمی در تلفات علف‌کشها در خاک ندارد. اما مطالعات اخیر نشان داده اند که در برخی از علف‌کشها این مکانیسم نقش مهم و تعیین کننده در سرنوشت علف‌کشها دارد. میلر و گوهر (۱۹۸۳) گزارش کردند که تابش نور به خاک باعث تولید پراکسیداز یا اکسیژن آزاد بوسیله ترکیباتی که توسط نور قابل القاء هستند، می شود. این ترکیبات در مراحل بعد در تجزیه علف‌کشها نقش دارند مطالعات نشان داده اند که سرعت تجزیه نوری علف‌کشها در خاکهای مرطوب بیشتر از خاکهای خشک است و با توجه به اینکه در ارتباط با تاثیر نوع خاک در تجزیه نوری علف‌کشها اطلاعات اندکی در دسترس است، لذا وضعیت رطوبت خاک و شدت و توزیع (طول موج) نور، عوامل اصلی و مورد توجه در این ارتباط هستند. با توجه به این مهم به نظر می رسد به دلیل تنوع جغرافیایی و فصول، امکان پیش بینی نقش نور در تجزیه علف‌کشها وجود دارد. به طوری که احتمالاً در مناطق گرمسیری و فصول گرم سهم تجزیه نوری در سرنوشت علف‌کشها افزایش می یابد (راکی و همکاران، ۱۹۹۷؛ استرک، ۲۰۰۵).

تجزیه زیستی^{۱۴}

تجزیه زیستی مهمترین و موثرترین راه اتلاف علف‌کشها در محیط است. در این فرایند مولکولهای علف کش توسط ریز موجودات یا آنزیمهای تولید شده از آنها تخریب شده و به مولکولهای کوچکتر و یا اجزاء معدنی خود تبدیل می شوند. معدنی شدن کامل علف‌کشها به ندرت اتفاق می افتد و محصولات تولید شده در بدن ریز موجودات تجمع یافته و ممکن است برای آنها سمیت داشته باشد (آیسلابی و لوید جون، ۱۹۹۵). ویراگ و همکاران (۲۰۰۷) در مطالعه سمیت علف‌کشها برای ریز جانداران تجزیه کننده آنها از بین پنج علف کش استوکلر، کاربنداریم، کلروپیریفوس، اپتام و سیمازین مشاهده کردند که استوکلر و محصولات حاصل از تجزیه آن در قارچها و باکتریها سمیت ایجاد کرده و تاثیر آنها بر باکتریها بیشتر از قارچها بود. نامبردگان اشاره کردند که این مساله در استوکلر ممکن است مانع از تجزیه زیستی و معدنی شدن آن باشد. باکتریها، قارچها، اکتینومایسیتها و جلبکها ریز جانداران اصلی تشکیل دهنده خاک هستند که در بین آنها قارچها و باکتریها نقش اصلی را در تجزیه زیستی علف‌کشها دارند. از آنجایی که در اکثر خاکها باکتریها ۶۵ درصد کل بیوماس میکروبی خاک را تشکیل می دهد، به نظر می رسد نقش این دسته از ریز جانداران در متابولیسم میکروبی علف‌کشها پر رنگ تر باشد (لایندی، ۱۹۹۴). به طور کلی ریز موجودات به پنج روش مختلف باعث تغییر شکل علف‌کشها می شوند (کلی، ۱۹۹۵؛ براینسو و پالما، ۲۰۰۷).

۱- تجزیه میکروبی: در این روش ریز موجودات علف‌کشها را به عنوان منابع انرژی جهت رشد و نمو استفاده می کنند. از آنجایی که بیشتر علف‌کشها سرشار از عناصر کربن و نیتروژن هستند این مساله می تواند در تجزیه آنها نقش مهمی داشته باشد. بیشتر علف‌کشها برای ریز موجودات خاک موادی بیگانه و جدید هستند و این مساله در ابتدا باعث عدم سازگاری آنها در رویارویی با علف‌کشها می شود. لذا نیاز است که سازگاری زیستی در آنها ایجاد شود. سازگاری به کندی صورت می گیرد و نیاز به گذشت زمان است و این مساله باعث می شود که تجزیه زیستی علف‌کشها با مرحله تاخیر همراه باشد.

۲- کومتابولیسم^{۱۵}: در این فرایند علف کش از طریق واکنشهای متابولیکی ریز جانداران تغییر شکل می یابد و مستقیماً به عنوان منابع انرژی استفاده نمی شود. این واکنشهای متابولیکی شامل عمل آنزیمها و مواد شیمیایی حاصل از ریز جانداران

است که مولکولهای علف کش مجاور را تحت تاثیر قرار می دهند. اعتقاد بر این است که در این فرایند به محض ورود علف کش به خاک واکنشهای متابولیکی آنزیمهای ریز موجودات با علف‌کش‌ها شروع و مرحله تاخیر در تجزیه وجود ندارد. این روش رایج ترین روش تجزیه زیستی است که در آن علف‌کش‌ها به طور مستقیم توسط ریز جانداران به عنوان منابع انرژی استفاده نمی شوند.

۳- پلیمری شدن یا الحاق^{۱۶}: در بسیاری از موارد علف‌کش‌ها از طریق تجزیه زیستی تغییر شکل نمی یابند. اما با کمک ریز جانداران با یکدیگر یا با سایر علف‌کش‌ها الحاق می شوند. پلیمری شدن می تواند توسط واکنشهای پیوندی اکسیداتیو از طریق یک علف کش یا ترکیبات واسطه آن با سایر علف‌کش‌ها یا ترکیبات طبیعی، ترکیب و مولکولهای درشت تری را ایجاد کنند. در این فرایند بیوشیمیایی، الحاق علف‌کش‌ها با سایر ترکیبات مثل آمینواسیدها و قندها منجر به غیر فعال شدن آنها می شود.

۴- تجمع علف‌کش‌ها در بدن ریز موجودات^{۱۷}: در این روش علف‌کش‌ها در درون سلولهای ریز جانداران تجمع و امکان دارد در اثر تغذیه موجودات از آنها وارد چرخه های غذایی شوند. این مهم بویژه در محیطهای آبی که ماهیها به وفور همراه غذای خود از ریز جانداران استفاده می کنند دیده می شود. فرایند تجمع علف‌کش‌ها در بدن ریز جانداران به دو شکل فعال و با صرف انرژی و غیر فعال و به صورت فیزیکی است. مشاهده شده است حتی زمانیکه باکتریهای خاک توسط حرارت از بین رفتند، علف‌کش‌ها از طریق فرایندهای فیزیکی وارد بدن آنها شده و گاهی مقدار تجمع در ریز جانداران مرده بیش از ریز جانداران زنده است.

۵- اثرات ثانویه^{۱۸}: در این حالت تغییرات حاصل در علف‌کش‌ها به طور مستقیم توسط اثرات ثانویه ریز جانداران در محیط ایجاد می شود. تغییر اسیدیته خاک، شرایط کاهش و غیره توسط ریز جانداران بر تجزیه علف‌کش‌ها در محیط موثر است (کلی، ۱۹۹۵).

سرعت تجزیه زیستی علف‌کش‌ها متفاوت است. علف‌کش‌هایی مثل DDT و دیلدترین مقاوم به تجزیه هستند و ماندگاری زیادی در طبیعت دارند. از این رو می توانند وارد چرخه های غذایی شوند (کانان و همکاران، ۱۹۹۴) در دیگر علف‌کش‌هایی نظیر آترازین و سیمازین که قابلیت تجزیه زیستی دارند با ورود آنها به آبهای زیر زمینی به دلیل عدم وجود شرایط تجزیه میکروبی ماندگاری آنها در این محیطها افزایش یافته و احتمال آلودگی به آنها زیاد می شود (کوکانا و آیلمر، ۱۹۹۴). علف‌کش‌هایی نظیر کاربوفرام و دیازینون به راحتی تجزیه زیستی شده و کارایی آنها در کنترل آفات با افزایش سرعت تجزیه کاهش می یابد (فلسات، ۱۹۸۹). از آنجایی که تجزیه زیستی فرایند اصلی تعیین کننده سرنوشت علف کشها در محیط است لذا جهت پیش بینی سرنوشت آنها در خاک، شناخت ریز جانداران، فعالیت آنها و عوامل موثر بر فعالیت آنها مهم است.

عوامل موثر بر تجزیه زیستی علف‌کش‌ها

حضور ریز جانداران

رابطه مستقیمی بین تعداد و نیز سطح فعالیت ریز جانداران با تجزیه زیستی وجود دارد. آسینلی و همکاران (۲۰۰۱) به منظور بررسی تجزیه آترازین و متولاکلر در خاکهای سطحی و زیر سطحی نمونه های حاکی از اعماق ۰ تا ۲۰ و ۸۰ تا ۱۱۰ سانتی متری جمع آوری و در شرایط سترون و غیر سترون، هوازی و غیر هوازی مشاهده کردند که تجزیه آترازین و متولاکلر تحت تاثیر عمق خاک قرار می گیرد. بر اساس نتایج حاصل، نامبردگان اظهار کردند که تجزیه آترازین در خاک زیر سطحی به دلیل فعالیت کم میکروبی در این منطقه کم و لذا این علف کش در این لایه بسیار ماندگار است. همچنین مشاهده شد که تجزیه متولاکلر فقط در خاک سطحی غیر سترون انجام شد و در خاک زیر سطحی روند تجزیه آن متوقف شد. بر اساس سایر مطالعات انجام شده (بوکارد و همکاران، ۱۹۸۲؛ میلر و همکاران، ۱۹۹۷) مشخص شده است که تجزیه متولاکلر در خاک

1- Co _metabolism

1- Polymerisation and Conjugation

2- A_c cumulation

1- Secondary effects

ترجیحا یک فرایند زیستی است. لذا می توان گفت آترازین و بخصوص متولاکلر چنانچه به لایه های زیر سطحی خاک نفوذ کنند به دلیل کمبود ریز جانداران ماندگاری آنها افزایش یافته و تهدیدی جدی برای کیفیت سفره های آبهای زیر زمینی هستند.

اعتقاد بر این است که تقویت جمعیت میکروبی خاک به روشهای مختلف از جمله کشت محصولات زراعی و افزودن مواد آلی می تواند نقش مهم و تعیین کننده ای داشته باشند (کادیان و همکاران، ۲۰۰۷؛ پاپو و همکاران، ۲۰۰۵؛ گو و همکاران، ۲۰۰۳؛ روبرت و همکاران، ۲۰۰۶).

ساختار شیمیایی علف کش

به طور کلی مواد با منشاء طبیعی به راحتی توسط ریز جانداران تجزیه می شوند اما مواد دست ساز بشر مانند اغلب علف کش ها با گروههای کارکردی مانند کلر در طبیعت به ندرت یافت می شوند و این مهم باعث افزایش مقاومت آنها به تجزیه زیستی می شود. برای مثال DDT از ترکیبات با پایداری بسیار بالا است. اما آنالوگهای آن، دی اتیل متان که فاقد کلر هستند در طبیعت به راحتی تجزیه می شوند. این مهم در مورد بقیه علف کش های نظیر دیلدرین و آلدترین که دارای ویژگیهای مشابه هستند نیز دیده می شود. مشاهده شده است که علف کش های متعلق به یک خانواده که دارای ساختار مولکولی متفاوتی هستند سرعت تجزیه بیولوژیکی متفاوتی دارند. برای مثال 2,4,5-T نسبت به 2,4-D به تجزیه مقاوم تر است. ساختار علف کش ها از طریق تاثیر بر حلالیت آنها در آب بر تجزیه زیستی موثر است. علف کش های با حلالیت بالا به سرعت از دسترس میکروبها خارج و وارد آبهای زیر زمینی می شود حال اینکه علف کش های با حلالیت متوسط و کم، بیشتر در جریان تجزیه زیستی قرار می گیرند (لایندی، ۱۹۹۴؛ آیسلاپی و همکاران، ۱۹۹۵).

فراهمی عناصر غذایی و سطح فعالیت بیولوژیکی

فعالیت ریز جانداران رابطه مستقیم با فراهمی عناصر غذایی مورد نیاز برای آنها دارد. از این رو تقویت خاک از طریق افزایشده های آلی منجر به تحریک فعالیت میکروبی خاک و تسهیل فرایند تجزیه زیستی می شود (مولر و همکاران، ۲۰۰۷). بسته به نوع مواد آلی اثرات متفاوتی در تجزیه زیستی مشاهده می شود. هانس (۱۹۸۷) مشاهده کرد که افزایش لجن فاضلاب باعث توقف تجزیه آترازین، دیوران و لینوران می شود ولی کود گاوی روند تجزیه را تسریع می کند. مورمان و همکاران (۲۰۰۱) نیز مشاهده کردند که اگر چه خاک اره و کود گاوی منجر به افزایش ریز جانداران خاک می شود اما خاک اره بر خلاف کود گاوی کاهش تجزیه آترازین را پی دارد. احتمالاً این مهم به دلیل نسبت کربن به نیتروژن در مواد آلی مختلف است. اعتقاد بر این است که به منظور تجزیه زیستی بهترین نسبت کربن به ازت حدود ۲۰ تا ۴۰ است (برایسنو و پالما، ۲۰۰۵).

فعالیت ریز جانداران تحت تاثیر شرایط محیطی است. باکتریها شرایط بازی ($pH > 5/5$) و قارچها شرایط اسیدی را برای فعالیت ترجیح می دهند. از این رو سرعت تجزیه زیستی تحت تاثیر عواملی مثل اسیدیته و نوع خاک است. در مجموع با توجه به شرایط غیر یکنواخت خاک تعمیم نیمه عمر علف کش یک خاک به خاک دیگر و یک منطقه به منطقه دیگر منطقی نیست.

ماندگاری علف کش ها در خاک

صرفنظر از روش کاربرد علف کش ها، خاک مخزن اصلی نگهداری آنها در محیط است. علف کش ها به محض ورود به خاک تحت تأثیر فرایندهای فیزیکی (آبشویی، رواناب، تبخیر، جذب توسط گیاه و اجزاء خاک) و فرایندهای شیمیایی (تجزیه شیمیایی، زیستی، نوری) قرار گرفته و به تدریج ناپدید می شود (تنگ و همکاران، ۲۰۰۰) سهم نسبی هریک از فرایندهای مذکور تعیین کننده بقاء علف کش ها در خاک است. از اینرو، ماندگاری علف کش ها در خاک از فرایندهای اصلی تعیین کننده سرنوشت

آنها در محیط‌های خاک و آب است که به توانایی خاک در نگهداری آفت‌کش و ممانعت از حرکت آن به خارج از سیستم خاک گفته می‌شود. در تعریف دیگر از پایداری به مدت زمان حضور آفت‌کش یا متابولیت‌های آن در محیط اطلاق شده است که با استفاده از روش‌های آنالیتیکی یا زیست‌سنجی قابل تشخیص باشند (هلینگ، ۱۹۹۷). ونسیل (۲۰۰۲) به پایداری علف‌کش مفهوم بیولوژیکی داده و آن را به خسارت‌های حاصل از بقایای علف‌کش بر محصولات موجود در تناوب و یا سبزینه‌های غیر زراعی اطلاق کرده است. بر مبنای این تعریف کاربردی که به آن زیست‌ماندگاری^{۱۹} نیز می‌گویند، تأثیر علف‌کش‌ها بسته به نوع آنها و حساسیت گیاهان متفاوت است. بین ماندگاری و زیست‌ماندگاری تفاوت وجود دارد. یک آفت‌کش ممکن است ماندگاری زیادی در خاک داشته باشد اما فعالیت زیستی آن به دلیل جذب به ذرات خاک کم بوده، یا وجود نداشته باشد. مانند آنچه که در علف‌کش‌های پاراکوات و دیکوات و یا گلیفوسیت وجود دارد. مولکول‌های این علف‌کش‌ها به شدت توسط ذرات خاک جذب می‌شوند، که هم از دسترس تجزیه زیستی خارج و هم دسترسی گیاهان به آنها کاسته می‌شود. اما در علف‌کش‌های متعلق به خانواده تریازین‌ها و یا سولفونیل‌اوره‌ها که ضریب جذب (K_{oc}) کمتری دارند، پس از جذب به اجزاء آلی و معدنی خاک، به تدریج در اثر فرایند دفع، وارد فضاهای بین ذرات خاک شده و فراهمی زیستی آنها برای گیاهان و ریزجانداران افزایش می‌یابد. اگر چه پایداری علف‌کش‌ها در خاک در مدیریت دراز مدت علف‌های هرز سودمند است. اما خسارت به محصولات زراعی موجود در تناوب از مشکلات مربوط به این پدیده است که از دیدگاه زراعی قابل تامل است. با توجه به موارد مذکور پایداری پدیده‌ای فیزیکی، شیمیایی است که متأثر از روند تجزیه علف‌کش‌ها در محیط است. معمول‌ترین روش برای مطالعه علف‌کش‌ها در خاک، استفاده از نیمه عمر آنها است که بیانگر مدت زمانی است که یک آفت‌کش به ۵۰ درصد غلظت اولیه‌اش برسد (هلینگ، ۲۰۰۵).

طبقه‌بندی جهانی پذیرفته‌شده‌ای برای ماندگاری محیطی علف‌کش‌ها وجود ندارد. با این حال روبرتز (۱۹۹۶) از شاخص نیمه عمر علف‌کش‌ها در خاک برای طبقه‌بندی آنها استفاده کرده است و بر این اساس، علف‌کش‌ها به چهار گروه تقسیم می‌شوند.

- ۱- علف‌کش‌های ناپایدار: به آفت‌کش‌هایی اطلاق می‌شود که نیمه عمر کمتر از ۵ روز داشته باشند.
 - ۲- علف‌کش‌های کمی پایدار: علف‌کش‌هایی هستند که نیمه عمر آنها در خاک بین ۵ تا ۲۱ روز باشد.
 - ۳- علف‌کش‌های با پایداری متوسط: علف‌کش‌هایی که نیمه عمر آنها بین ۲۲ تا ۶۰ روز است.
 - ۴- علف‌کش‌های با پایداری بالا: علف‌کش‌هایی هستند که نیمه عمر بیشتر از ۶۰ روز دارند.
- روند تجزیه علف‌کش‌ها در خاک به صورت نمایی است و از نظر ریاضی با استفاده از معادله سینتیکی درجه اول^{۲۰} (معادله ۱۰) توصیف می‌شود.

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad [10]$$

که در آن C_t ، غلظت آفت‌کش در زمان t ، C_0 ، غلظت اولیه آفت‌کش (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و K ، سرعت تجزیه (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در روز) هستند. نیمه عمر (DT_{50}) و زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد علف‌کش (DT_{90}) نیز با توجه به سرعت تجزیه آن از معادله‌های (۱۱ و ۱۲) بدست می‌آیند (هلینگ، ۲۰۰۵؛ مولر و همکاران، ۲۰۰۳؛ بولک و همکاران، ۲۰۰۵؛ شانر و همکاران، ۲۰۰۷).

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad [11]$$

$$DT_{90} = \frac{\ln 10}{k} = \frac{2.3}{k} \quad [12]$$

¹⁹-Bio-persistence

¹- First order kinetic equation

بولک و برون (۲۰۰۱) معتقدند، زمانی که ضریب تبیین (R^2) داده‌های برازش داده شده به معادله کمتر از ۰/۷ باشد تفسیر نتایج قابل قبول نیست و زمانی که روند داده‌ها به صورتی باشد که با افزایش زمان سرعت تجزیه روند صعودی باشد، محاسبه DT_{50} و DT_{90} با استفاده از معادله دو پارامتری (معادله ۱۳) انجام می‌شود در این معادله که به شرح زیر است.

$$\frac{S}{S_0} = \exp\{k_1 [1 - \exp(k_2 t)]\} \quad [13]$$

S_0 و S ، غلظت‌های علف‌کش در زمان صفر و t ، k_1 و k_2 ، سرعت‌های تجزیه (ضرایب) هستند. با توجه به ضرایب معادله مذکور DT_{50} و DT_{90} علف‌کش از معادله‌های (۱۴) و (۱۵) محاسبه می‌شود.

$$DT_{50} = \ln[1 - \ln(0.5)/k_1]/k_2 \quad [14]$$

$$DT_{90} = \ln[1 - \ln(0.1)/k_1]/k_2 \quad [15]$$

نامبردگان همچنین اشاره کرده‌اند در صورتی که الگوی تجزیه دو مرحله‌ای باشد به طوری که پس از مرحله سریع تجزیه روند تجزیه حالت ثبات به خود گیرد. استفاده از معادله نمایی مضاعف^{۱۱} (معادله ۱۶) توصیف بهتری از داده‌ها خواهد داد. در این معادله که به شرح زیر است.

$$C_t = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) \quad [16]$$

که در آن C_t ، غلظت در زمان t (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)، A ، غلظت اولیه علف‌کش (میلی‌گرم در کیلوگرم) k_1 و k_2 ، سرعت‌های تجزیه (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در روز) در دو مرحله تجزیه سریع و کند. مولر و همکاران (۲۰۰۳) با اشاره به اهمیت تجزیه زیستی علف‌کش‌ها با لحاظ مرحله تأخیر تجزیه علف‌کش‌ها معادله سیگموئیدی (۱۹) را به شرح زیر ارائه دادند.

$$C_t = C_C + (C_0 + C_C) \left[1 + \frac{e^{(A k_d t)}}{e^{(A k_d t_d)}} \right]^{-\frac{1}{A}} \quad [17]$$

C_C ، غلظت ثابت اختیاری^{۲۲} که در معادله صفر منظور می‌شود و غلظتی از علف‌کش است که به طور برگشت ناپذیر جذب ذرات خاک شده و غیر قابل تجزیه است. t_d ، دوره سازگاری یا مرحله تأخیر تجزیه، A ، ثابتی است که سرعت تجزیه را در مرحله تأخیری کنترل می‌کند. و مقدار آن برابر با یک در نظر گرفته می‌شود ($A=1$) که در این حالت بیانگر یک معادله سیگموئیدی متقارن (نرمال) است.

در کاربرد مکرر علف‌کش‌ها به ویژه در محصولات چندساله باغی احتمال افزایش دراز مدت بقایای آنها وجود دارد. از این رو به نظر می‌رسد جنبه‌های زیست محیطی و کشاورزی این مساله ایجاب کند که پیش‌بینی تجمع بقایای علف‌کش‌ها را جهت مدیریت آنها را داشته باشیم، هیل و همکاران (۱۹۹۵) معادله ۱۹ را برای پیش‌بینی تجمع علف‌کش‌هایی که روند تجزیه آنها از معادله سینتیکی درجه اول تبعیت می‌کند را ارائه کردند.

$$R = \frac{AP(1 - P^n)}{1 - p} \quad [19]$$

که در آن R ، بقایای علف‌کش در سال n ام، p ، نسبت باقیمانده علف‌کش پس از یک سال و A ، مقدار کاربرد سالانه علف‌کش است. نامبردگان، اشاره کردند که بقایای علف‌کش‌ها زمانی تجمع می‌یابند که سرعت تجزیه سالانه آنها کمتر از ۲۵ درصد اولیه نباشد.

1- Biexponential

2-Optional constant concentration

عوامل موثر بر ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک

درجه حرارت

تأثیر درجه حرارت بر ماندگاری علف‌کش‌ها هم از طریق اثرات فیزیکی و هم اثرات شیمیایی و زیستی میسر است. از آنجا که براساس قانون هنری، فشار بخار و درجه حرارت رابطه مستقیم دارند. افزایش درجه حرارت تبخیر علف‌کش‌ها را افزایش خواهد داد (وو و نافزایگر، ۱۹۹۹). از سوی دیگر مهمترین فرایندهای تعیین‌کننده سرنوشت علف‌کش‌ها (تجزیه زیستی و تجزیه شیمیایی) فرایندهایی وابسته به دما هستند و در شرایط بهینه دمایی سرعت این فرایندها افزایش خواهد یافت. براساس قانون آرنیوس در شرایط بهینه، با افزایش هر ده درجه سانتی‌گراد دمای محیط تجزیه علف‌کش‌ها ۲/۲ برابر افزایش خواهد یافت (برایسنو و پالما، ۲۰۰۷). از این رو، استفاده از درجه حرارت در پیش‌بینی روند تجزیه علف‌کش‌ها به عنوان یک عامل مهم است و در این ارتباط معادله‌های (۲۱) و (۲۲) جهت توصیف تابعیت تجزیه از درجه حرارت بیان شده است (بولک و همکاران، ۲۰۰۰).

$$H_t = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad [20]$$

$$H_{T_2} = H_t \exp\left[\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right] \quad [21]$$

که H_t نیمه عمر در درجه حرارت T ، (برحسب کلوبین)، A ، سرعت تجزیه علف‌کش (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در روز)، E_a ، انرژی فعال‌سازی (ژول بر مول) R ، ثابت گازها ($8.314 \text{ j mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)، H_{T_2} ، نیمه عمر در درجه حرارت T_2 . مولر و همکاران (۲۰۰۳) معادله مشابهی (معادله (۲۲)) جهت پیش‌بینی سرعت تجزیه علف‌کش‌ها با استفاده از روند تغییرات درجه حرارت پیشنهاد کردند. در این معادله که به شرح زیر است.

$$R = R_{ref} \exp\left[-\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad [22]$$

R ، سرعت تجزیه آفت‌کش که معادل $\ln(2)/DT_{50}$ است و R_{ref} ، سرعت تجزیه در درجه حرارت T_{ref} است. نظر به اهمیت درجه حرارت در تجزیه علف‌کش‌ها به نظر می‌رسد با توجه به تنوع جغرافیایی، با افزایش عرض جغرافیایی و کاهش درجه حرارت سرعت تجزیه علف‌کش‌ها در عرض‌های بالاتر کاهش یابد. مطالعات انجام شده در انگلیس نشان داده است که در دو دهه اخیر کارایی ایزوپروتورون در کاربرد پاییزه به دلیل افزایش درجه حرارت کاهش یافته است (بلوم فیلد و همکاران، ۲۰۰۶). به اعتقاد بلوم فیلد و همکاران (۲۰۰۶) تغییر اقلیم در آینده از طریق افزایش درجه حرارت سرعت تجزیه آفت‌کش را افزایش و کاهش کارایی آنها را به دنبال خواهد داشت.

رطوبت خاک

فعالیت ریز جانداران برای تجزیه زیستی و فعالیت‌های شیمیایی خاک وابسته به رطوبت است (بازیگلوبی، ۲۰۰۵)، به اعتقاد بولک و همکاران (۲۰۰۵) رطوبت، همراه با درجه حرارت دو جزء مهم تشکیل‌دهنده معادله سینتیکی درجه اول است. بر این اساس معادله‌های (معادله ۲۳) و (۲۴) زیر را جهت تأثیر توأم درجه حرارت در تجزیه علف‌کش‌ها ارائه کرده‌اند.

$$C_t = C e^{-k(T,M)t} \quad [23]$$

$$K(T, M) = K_{ref} Q_{10} \frac{T - T_{ref}}{10} \left(\frac{M}{M_{ref}} \right)^B \quad [24]$$

که در آنها M ، رطوبت وزنی خاک، M_{ref} ، رطوبت مبنا و B ، ضریب رطوبت هستند. با توجه به معادلات فوق سرعت تجزیه علف‌کش‌ها رابطه مستقیم با محتوی رطوبت خاک دارد. از اینرو به نظر می‌رسد در شرایط خشکی ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک افزایش می‌یابد و در مناطق خشک و سرد علف‌کش‌ها نسبت به مناطق گرم و مرطوب ماندگارتر و مشکلات مربوط به بقایای علف‌کش‌ها در آنجا بیشتر است (راکی و همکاران، ۱۹۹۷؛ بلوم فیلد و همکاران، ۲۰۰۶).

ویژگی‌های مربوط به خاک

اسیدیته، بافت و مواد آلی خاک مهمترین عوامل تأثیرگذار بر پایداری علف‌کش‌ها در خاک هستند. اسیدیته خاک اثرات بارز و متفاوتی را در پایداری آفت‌کش‌ها دارد. این مهم در ارتباط با ویژگی‌های شیمیایی علف‌کش‌ها است. علف‌کش‌های اسید ضعیف و یا باز ضعیف که با تغییرات pH خاک قابل یونیزه شدن هستند، از طریق مکانیسم‌های تبادل کاتیونی و آنیونی جذب ذرات خاک شده و پایداری آنها افزایش می‌یابد. تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که پایداری علف‌کش‌های خانواده تراپازین‌ها و سولفونیل‌اوره‌ها در pH های بالاتر افزایش می‌یابد. (هالووی و همکاران، ۲۰۰۶؛ اسماعیل و چانگ، ۲۰۰۳؛ چانگ و گو، ۲۰۰۳)

بافت و مواد آلی خاک به عنوان مهمترین اجزاء جاذب محسوب می‌شوند. لذا نقش آنها در جذب و نگهداری علف‌کش‌ها به ویژه علف‌کش‌های یونیزه شونده بسیار مهم است. رس‌ها به دلیل سطح زیاد و بار منفی آنها در جذب علف‌کش‌هایی که دارای گروه‌های کارکردی با بار مثبت هستند مؤثر هستند. اعتقاد بر این است که جذب علف‌کش‌ها توسط رس آنها را از دسترس تجزیه زیستی خارج و ضمن افزایش پایداری آنها باعث کاهش سمیت آنها برای گیاهان می‌شود. از سوی دیگر بافت خاک می‌تواند از طریق تأثیر بر رطوبت قابل دسترس خاک باعث افزایش واکنش هیدرولیز در خاکهای رسی شده و ماندگاری علف‌کش‌ها را در این خاک‌ها کاهش دهد. این مسأله می‌تواند توضیحی برای بالا بردن پایداری علف‌کش‌ها در خاک‌های شنی در بعضی از مطالعات باشد (هلینگ، ۲۰۰۵؛ راکی و همکاران، ۱۹۹۷).

عوامل مدیریتی

کاربرد علف‌کش‌ها در مقادیر بیشتر از توصیه شده اگرچه باعث افزایش مقدار بقایای علف‌کش می‌شود، اما تأثیری بر نیمه عمر آنها ندارد. با این وجود استفاده از مقادیر بیش از حد توصیه شده نیمه عمر علف‌کش‌ها را افزایش خواهد داد و روند تجزیه علف‌کش‌ها را از مدل سینتیکی درجه اول خارج می‌کند (گان و همکاران، ۱۹۹۵ و ۱۹۹۶). در برخی علف‌کش‌های خانواده سولفونیل‌اوره که در مقادیر کم بکار می‌روند احتمال زیست ماندگاری کم است. با این وجود در برخی از علف‌کش‌های این خانواده مثل کلروسولفوران که مقدار کاربرد آن از ۵ تا ۵۰ گرم در هکتار است، در مقادیر بالاتر در محصولات حساسی مانند چغندر قند سه تا چهار سال پس از کاربرد در خاک‌های قلیایی خسارت ایجاد می‌کند (ونسیل، ۲۰۰۲).

استفاده از گیاهان بافر در بین ردیف‌های کشت در جهت کاهش بقایای آفت‌کش و رواناب بسیار مؤثر است (کروتز و همکاران، ۲۰۰۵). اعتقاد بر این است که کربن آلی بالا که منجر به فعالیت بیشتر ریزجانداران در منطقه فعالیت ریشه این گیاهان در بین ردیف‌ها می‌شود. از سوی دیگر گیاهان بافر از توان جذب و تحمل بیشتری نسبت به سایر گیاهان برخوردار هستند. گزارش شده است که که نیمه عمر متولاکر در یک مزرعه بدون کشت گیاهان بافر ۲۳ روز بود که در مقایسه با مجاورت گیاهان بافری

کشت شده (۱۰ روز) اختلاف معنی داری داشتند. تحقیقات نشان داده اند، استفاده از گیاهان بافری نه تنها در کاهش نیمه عمر و بقایای علف‌کش‌های بکار برده شده در خاک موثر هستند، بلکه امروزه به عنوان یکی از روشهای مفید در جهت کاهش رواناب علف‌کش‌ها به آبهای جاری، همراه با گیاهان زراعی یا در مسیر رواناب مزرعه بکار می‌روند. (لین و همکاران، ۲۰۰۸؛ کروتز و همکاران، ۲۰۰۵؛ ونسیل، ۲۰۰۲).

تاریخچه مزرعه از نظر کاربرد علف‌کش از عوامل مهم و تاثیر گذار بر ماندگاری و سرعت تجزیه علف‌کش‌ها است. اعتقاد بر این است در مزارعی که بطور مکرر یا سال‌ها از یک علف‌کش یا علف‌کش‌های مربوط به یک خانواده استفاده می‌شود، بدلیل سازگاری ریز جانداران موجود در خاک به آنها، سرعت تجزیه در سالهای آتی افزایش می‌یابد (شانر و هنری، ۲۰۰۷). به همین دلیل است که در کاربرد اولیه علف‌کش‌ها، تجزیه زیستی آنها با تاخیر شروع می‌شود (کادین و همکاران، ۲۰۰۷؛ مولر و همکاران، ۲۰۰۳؛ کوریا و همکاران، ۲۰۰۷). اگرچه این مهم از دیدگاه زیست محیطی پدیده مفیدی است که منجر به کاهش سریع آلاینده‌ها از خاک می‌گردد. اما از دیدگاه زراعی ممکن است کارایی علف‌کش‌ها را در کنترل علف‌های هرز کاهش دهد که ممکن است در شناخت بیوتیپ‌های علف‌های هرز مقاوم به علف‌کش گمراه کننده باشد. هیپ (۲۰۰۰) با اشاره به این مسأله توجه به این مهم را در ارزیابی مقاومت بیوتیپ‌های علف‌های هرز مقاوم به علف‌کش‌ها را ضروری می‌داند. نامبرده معتقد است وقوع این پدیده در مزارعی که کنترل قابل قبولی از علف‌های هرز مشاهده نمی‌شود ممکن است با پدیده مقاومت علف‌های هرز تداخل کند، که نیاز به آزمایشات تکمیلی در این ارتباط است.

مطالعات مربوط به باقیمانده علف‌کش‌ها در ایران

علیرغم اینکه مطالعات مربوط به باقیمانده علف‌کش‌ها در دنیا مسبوق به دهه ۱۹۷۰ است، با این وجود این شاخه از علم علف‌کش‌ها در ایران نسبتاً جوان است. بر اساس اطلاعات موجود، اولین مطالعات آکادمیک مربوطه از سال ۱۳۸۵ در دانشگاه فردوسی مشهد شروع شد و تاکنون مطالعاتی در خصوص باقیمانده علف‌کش‌های سولفوسلفورون، آترازین، تریفلورالین، متری بیوزین، ریمسولفورون، نیکوسولفورون، فورام سولفورون، تری بنورون متیل، مزوسولفورون + یدوسولفورون، نیکوسولفورون، مت سولفورون متیل + سولفوسولفورون، دیکلوفوپ متیل، کلروسولفورون، بروموکسینیل + ام سی پی ای، ای پی تی سی از جنبه‌های مختلفی از جمله تعیین ماندگاری و نیمه عمر، بررسی تاثیر باقیمانده علف‌کش‌ها بر تناوب زراعی، تعیین گیاهان محک به منظور تعیین باقیمانده علف‌کش‌ها با استفاده از آزمون‌های زیست‌سنجی، تاثیر بر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک، تاثیر بر تثبیت بیولوژیکی نیتروژن در بقولات، امکان سنجی تولید میکروکپسول‌ها با هدف افزایش ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک و نیز بررسی نقش عوامل موثر بر پایداری علف‌کش‌ها در خاک انجام شده و در حال انجام است. بطور کلی بر اساس آمار موجود سهم مربوط به این مطالعات بویژه در همایش‌های ملی علوم علف‌های هرز کمتر از یک درصد است.

نظر به اینکه شرایط اقلیمی و خاکی خاص کشور از جمله کمبود بارش‌ها، کمبود مواد آلی خاک، شوری آب و خاک و نیز تغییرات اقلیمی در حال وقوع که از مهمترین عوامل موثر بر ماندگاری علف‌کش‌ها هستند و شرایط لازم برای تغییر ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک را بوجود می‌آورند، لزوم توجه بیش از پیش به این شاخه از علوم را بیش از پیش روشن تر می‌کند. این مهم بویژه در مورد علف‌کش‌های جدید و پرکاربرد سولفونیل‌اوره که دارای فعالیت خاکی زیادی بوده و پتانسیل زیست‌ماندگاری و تاثیر بر تناوب‌های زراعی را دارند اهمیت بیشتری دارد.

منابع:

- Abdelhafid, R., S. Houot, and E. Barriuso. 2000. How increasing availability of carbon and nitrogen affect atrazine behavior in soils. *Biology and Fertility of Soils*. 30: 333-340.
- Accinelli, C., G. Dinelli, A. Vicari, and P. Catizone. 2001. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biology and Fertility of Soils*. 33: 495-500.

- Aislabie, J., and G. Lloyd-Jones. 1995. A review of bacterial degradation of pesticides. *Australian Journal of Soil Research*. 33:925-942.
- Anping., D, M. Frank, and V. Kolar.1999. Determination of atrazine in soil samples by ELISA using polyclonal and monoclonal antibodies. *Food and Agricultural Immunology*.11:135-144.
- Aspelin, A. L. 1994. Pesticides industry sales and wage: 1992 and 1993 market estimates. U. S. EPA. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Office of Pesticide Programs. Biological and Economic Analysis Division. Washington,D. C. PP: 92-101.
- Barriuso, E., and R. Calvel. 1992. Soil type and herbicide adsorption. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 46:117-128.
- Barriuso, E., U. Baer, and R. Calvel. 1992. Dissolved organic matter and adsorption desorption of dimetachlor, atrazine and carbetamid by soils. *Journal of Environmental Quality*. 21: 359-367.
- Bentein, S., and J. Devillers. 1996. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere*. 32: 2441-2456.
- Beulk, S., and C. D. Brown.2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modeling. *Biology and fertility of soils*. 33: 558-564.
- Bloomfield, J. P., R. J. Williams, D. C. Goody, J. N. Cape, and P. Guha. 2006. Impact of climate change on the fate and behavior of pesticides in surface and groundwater-a UK perspective. *Science of the Total Environment*. 369: 163-177.
- Blumhorst, M. R, and J. B. Webber. 1996. Chemical versus microbial degradation of cyanazin and atrazine in soils. *Pesticide Science*. 42: 79-84.
- Briceno, G., and G. Palma. 2007. Influence of organic amendment of the biodegradation and movement of pesticides. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 37: 233-271.
- Buelk, S., G. D. Igor, D. B. Colin, and G. Bernhard. 2000. Simulation of pesticide persistence in the field on the basis of laboratory data- A Review. *Journal of Environmental Quality*. 29: 1371-1379.
- Buelk, S., W. B. Vendy, D. B. Colin, M. Matthew, and W. Allan. 2005. Evaluation of simplifying assumption on pesticide degradation in soil. *Journal of Environmental Quality*.34: 1933-1943.
- Chang, S. W., and R. R. Gu. 2003. Estimating time variable transformation rate of atrazine in a reservoir. *Advances in Environmental Research*. 7: 133-947.
- Clay, D. V. 1995. Herbicide residue in soils and plants and their bioassay. In. *Herbicide Bioassay* J. C. Streibig and P. Kudsk. eds, Boca Rton publications. pp:153-171.
- Clay, S. A., and W. S. Koskinen. 1990. characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Science*. 38: 74-80.
- Corriea, F. V., A. Macrae, L. R. G. Guilherme and T. Langenbach. 2007. Atrazine sorption and fate in a ultisoil from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854.
- Crosby, D. 1993. *Environmental Toxicology* 112a. Reference materials, U. C. Davice.
- Eagle, D. J., 1990. Agrochemical damage to UK crops. *Pestic. Outlook*. 1:14-17.
- Felsot, A. S. 1989. Enhanced biodegradation of insecticides in soil.: implication for agroecosystems. *Annual Reviews in Entomology*. 34: 453-476.
- Ferrari, F., M. Klein E. Capri, and M. Trevisan. 2005. Prediction of pesticide volatilization with PELMO 3.31. *Chemosphere*. 60: 705-713.
- Fuscaldo, F., F. Bedmar, and G. Monterubbianesi. 1999. Persistence of atrazine, metribuzin and simazine herbicides in two soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 34: 2037-2044.
- Gan, J., W. C. Koskinen, R. L. Becker, and D. D. Buhler. 1995. Effect of concentration on persistence of alachlor in soil. *Journal of Environmental Quality*. 24: 1162-1169.

- Gigliotti, C., L. Allievi, C. Salardi, F. Ferrari, and A. F. arrini.1998. Microbial ecotoxicology and persistence in soil of the herbicide bensulforan-methyl. *Journal Environmental Science Health*.33: 399-409.
- Gu, J. D., Y. Fan and J. D. Gu. 2003. Biodegradability of atrazine , cyanazine, and dicamba under methanogenic condition in three soils of China. *Chemosphere*. 52: 1515-1521.
- Gupta, S and V. T. Gajbhiye. 2002. Effect of concentration, moisture and soil type on the dissipation of flufenacet from soil. *Chemospher*. 47: 901-906.
- Halloway, K. I, R. S. Kookana, D. M. Noy, J. G. Smith, and N. Wilhelm. 2006. Persistence and leaching of sulfonylurea herbicides over a 4-year period in the highly alkaline soils of growth eastern . *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 46: 1069-1076.
- Halloway, K. I, R. S. Kookana, D. M. Noy, J. G. Smith, and N. Wilhelm. 2006. Crop damage caused by residual Acetolactate synthase herbicides in the soils of south-eastern Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 46: 1323-1331.
- Halloway, K. L., R. S. Kookana, D. M. Noy, J. G. Smith, and N. Wilhelm. 2006. Persistence and leaching of imazethapyr and flumetsulam herbicides over a 4-year period in the highly alkaline soils of south-eastern Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 46:669-674.
- Hance, R. J. 1987. Herbicide behavior in the soil, with particular reference to the potential for ground watercontamination, in D. H. Hutson, and T.R. Roberts., eds., *Herbicides: Wiley, Chichester, England*, pp. 223-247.
- Heap, W. J. 2000. International survey of herbicide resistant weeds. <http://www.weedscience.org>. Accessed Dec. 8, 2004.
- Helling, C. S. 1997. Environmental fate of herbicides in Hawaii, Peru a Panama. Pages 389-406. In *Environmental Behavior of Crop Protection Chemicals. Proceeding. International. Symposium. Jul 1996. Vienna: Inetnational Atomic Energy Agency.*
- Helling, C. S. 2005. The Science of soil residual herbicides. Pages 3-22. in R . C. Van Acker, ed. *Soil residual herbicides: Sience and Mnagement. Topics in Canadian weed science, volume3. Sainte Anne-de Bellevue, Quebec.*
- Ismail, B. S., and T.V. Chong. 2003. A field study on persistence and mobility of metsulfuron methyl in three tropical agricultural soils *Australian Journal of Soil Research*.41: 27-35.
- Itoh, K., T. Ikushima, K. Suyama, and H. Yamamoto. 2003. Evaluation of pesticide effects on microbial communities in a paddy soil comparing with that caused by soil flooding. *Journal of Pesticide Science*. 28: 51-54.
- Jettner, R. J., S. R. Walker, J. D. Churchett, F. P. C. Blamey, S. W. Adkins, and K. Bell. 1999. Plant sensitivity to atrazine and chlorsulfuron residues in a soil free system. *Weed Research*. 39: 287-295.
- Kadian, N., A. Gupta, S. Satya, R. Kumari Mehta, and A. Malik. 2007. Biodegradation of herbicide (atrazine) in contaminated soil using various bioprocessed materials. *Bioresour Technology*. 99: 4642-4647.
- Kannan, K., S. Tanabe, R. J. Williams, and R. Tatsukawa.1994. Persistant organo chlorin residues in floodstuffs from Australia, Paupa New Guinea and the Solomon Islands: contamination level and dietary exposure. *The Science of the Total Environment*. 153: 29-49.
- Kaskinen, W. C., and S. S. Harper. 1990. The retention process and mechanisms. In H. H. Cheng (ed.) . *Pesticides in the soil environment. Soil Science Society of America. (Madison, W. I.)*, PP: 51-57.
- Konda, L. N., and Z. Pasztor. 2001. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos and propischlor under field conditions. *Journal of Agricultural and food Chemistry*. 49: 3859-3863.

- Kookana, R. S., and L. A. G. Aylmer. 1994. Estimating the pollution potential of pesticides to ground water. *Australian Journal of Soil Research*. 32: 1141-1155.
- Kookana, R. S., and L. A. G. Aylmore. 1993. retention and release of diquat and paraquat herbicides in soils. *Australian Journal of Soil Research*. 32: 1141-1155
- Krutz, L. J., R. M. Zablotowicz, K. N. Reddy, C. H. Koger, and M. A. Weaver. 2007. Enhanced degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glasshouse. *Pest Management Science*. 63: 23-31.
- Krutz, L. J., S. A. Senseman, R. M. Zablotowicz, and M. A. Matocha. 2005. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. *Weed Science*. 53: 353-367.
- Krutz, L.J., C. H. Koger, III, M.A. Locke and R.W. Steinriede, Jr. 2007. Reduced surface runoff losses of metolachlor in narrow-row compared to wide-row soybean. *Journal of Environmental Quality*. 36: 1331-1338.
- Lin, C. H., R. N. Lerch, H. E. Garrett , and M. F. George.2008. Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses: transformation, uptake and detoxification. *Journal of Environmental Quality*. 37:169-206.
- Lin, C. H., R. N. Lerch, H. E. Garrett, W. G. Johnson, D. Jordan, and M. F. Georg.2003. The effect of five forage species on transport and transformation of atrazine and isoxaflutole(Balance) in lysimeter Leachate. *Journal of Environmental Quality*. 32:1999-2000.
- Linde, C. D., 1994. Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides. In *Environmental Hazards assessment program*. California.
- Mickaelson, S. K., P. Boyd, J. L. Backer, and S. I. Ahmed. 2001. Tillage and herbicide incorporation effect on residue cover, runoff, erosion and herbicide loss. *Soil and Tillage Research*. 60: 55-66.
- Miller, G.C., and R.G. Zepp. 1983. Extrapolating photolysis rate from the laboratory to the environment. *Residue. Review*. 85: 89-110.
- Miller, J. L., A. G. Wollum, and J. B. Weber. 1997. Degradation of carbon-14- atrazine and carbon-14-metolachlor in soil from four depths. *Journal of Environmental Quality*. 26: 633-638.
- Moorman T. B., J. K. Cowan, E. L. Arthur, and J. R. Coats. 2001. Organic amendment to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility of Soils*. 33: 541-545.
- Mueller. K., R. E. Smith, T. K. James, P. T. Holland, and A. Rahman.2003. Prediction of field atrazine persistence in an allophonic soil with Opuse2. *Pest Management Science*. 60: 447-458.
- Muller, K., G. N. Magesan, and N.S. Bolan. 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 120: 93-116.
- Olivera, R. S., W. C. Koskinen, and F. A. Ferreira. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides in Brazilian soils. *Weed Reseach*. 41:97-110.
- Popov, V. H., P. S. Cornish, K. Sultana, and E. C. Morris. 2005. Atrazine degradation in soils: the role of microbial communities, atrazine application history, and soil carbon. *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 43: 861-871.
- Potter, T. L, and D. D. Busch.2007. Summer cover crops reduced atrazine leaching to shallow groundwater in southern Florida. *Journal of Environmental Quality*. 36: 1301-1309.
- Rache K. D, M. W. Skidmore, D. J. Hamilton, J. B. Unsworth, J. Miyamoto, and S. Z. Cohen. 1997. Pesticides fate in tropical soils. *Pure and Applied Chemistry*. 69: 1349-1371.
- Robert, M. Z., R., M. A. Weaver, and L. A. Martin. 2006. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. *Weed Science*. 54: 538-547.

- Roberts, T. R. 1996. Assessing the fate of agrochemicals. *Journal of Environmental Science and Health*. B31: 325-335.
- Sahid, I. B., and C. C. Wei. 1993. Degradation of two acetanilide herbicides in a tropical soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 50: 24-28.
- Seol, Y., and L. S. Lee. 2000. Effect of dissolved organic matter from treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Journal of Soil Science of America*. 64: 1976-1983.
- Shaner, D. L., and W. B. Henry. 2007. Field history and dissipation of atrazine and metolachlor in Colorado. *Journal of Environmental Quality*. 36: 128-134.
- Strek, H. J. 2005. The Science of Dupont's soil residual herbicides in Canada. Pages 31-44 in R. C. Van Acker, ed. *Soil residual herbicides: Science and Management*. Topics in Canadian weed science, volume 3. Sainte Anne-de Bellevue, Quebec.
- Tao, Q. H., and H. X. Tang. 2004. Effect of type of compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. *Chemosphere*. 56: 31-38.
- Tasli, S., L. Patty, H. Boetti, P. Ravanel, G. Vachaud, C. Schriff, J. Favre-Bonvin, M. Kauadji, and M. Tissut. 1996. Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of La Cote Saint Andre (Isere, France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 30: 203-212.
- Tasli, S., P. Ravanel, M. Tissut, J. L. Thony, and B. Garino. 1996. Atrazine movement and dissipation in a sandy loam soil under irrigation: An immunoenzymatic study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 56: 259-366.
- Theng B. K. G., R. S. Kookana, and A. Rahman. 2000. Environmental concerns of pesticides in soil and groundwater and management strategies in Oceania. In: Huang P. M., and I. K. Iskandar. *Soil and groundwater pollution and remediation*. CRC Press. Boca Raton. Florida.
- Theng, B. K. G., and K. R. Tate. 1989. Interactions of clay with soil organic constituents. *Clay Research*. 8: 1-10.
- Vencill, W. K. 2002. *Herbicide handbook*. 8th ed. Lawrence, KS: Weed Science Society of America. 493p.
- Villaverde, J., M. Kah, and C. D. Brown. 2008. Adsorption and desorption of four acidic herbicides in soils from southern Spain. *Pest Management Science*. 64: 703-710.
- Virag, D., Z. Naar, and A. Kiss. 2007. Microbial toxicity of pesticide derivatives produced with UV-photodegradation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 79: 356-359.
- Weber, J. B., Weber K. A. Taylor, and G. G. Wilkerson. 2006. Soil and Herbicide Properties Influenced Mobility of Atrazine, Metolachlor, and Primisulfuron-Methyl in Field Lysimeters. *Agronomy Journal*. 98: 8-18.
- Wu, J., and D. L. Nafziger. 1999. Incorporation temperature effects on pesticide degradation into a management model. *Journal of Environmental Quality*. 28: 92-100.