تأثیر pH محلول بر همکاهی یون Fe^{3+} روی کارایی علف کش نیکوسولفورون

کمال حاج محمدنیا قالی باف[۱]، سولوای متیاسن[۲]، پیر کودسک[۲]

۱- گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد
۲- دانشگاه آروس دانمارک

kamalhm2000@yahoo.com

چکیده

در آزمایشی مقدماتی، همکاهی یون Fe^{3+} محلول در مخزن سمپاش بر کارایی نیکوسولفورون در تیمار علف های هرز سوروف و گاوپنبه بیش از یون های Ca^{2+}، Mg^{2+} و Na^{+} به دست آمد. بر خلاف سایر یون ها، افزودن یون Fe^{3+} به محلول سمپاشی pH محلول را نیز به شکل معنی داری کاهش داد. به منظور بررسی این که آیا حضور یون Fe^{3+} یا کاهش pH محلول باعث هم کاهی در کارایی نیکوسولفورون شده است، دو آزمایش دُز- پاسخ در گلخانه ی تحقیقاتی دانشگاه آروس دانمارک در سال ۱۳۹۰ اجرا شد. فاکتورهای آزمایش شامل غلظت های ۰، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۱ مول یون Fe^{3+}، محلول بافر در سه سطح ۰ (بدون بافر)، pH=۴ و pH=۷، و هفت دُز ۰، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲، ۶۴ و ۱۲۸ گرم ماده مؤثره نیکوسولفورون در هکتار در مخلوط با ۰/۲٪ سورفکتانت غیریونی با ۳ تکرار بودند. دُزی از علف کش که سبب ۵۰٪ کاهش وزن خشک اندام هوایی علف هرز شد (ED_{50})، محاسبه گردید. افزودن بافر به اثرات نامطلوب حضور Fe^{3+} فائق آمد. در غلظت ۰/۰۱ مول Fe^{3+}، مقادیر ED_{50} در تیمار بدون بافر، pH ۴ و pH ۷ برای سوروف به ترتیب معادل ۱۸/۶۱، ۱/۵۱ و ۰/۴۱ گرم ماده مؤثره در هکتار به دست آمد. مقادیر مذکور برای گاوپنبه به ترتیب برابر ۳۳/۱۷، ۱۴/۰۸ و ۹/۱۳ بود. نتایج این آزمایش ثابت کرد که همکاهی نیکوسولفورون به دلیل کاهش pH بود، نه حضور یون Fe^{3+}.

واژه های کلیدی: آب دیونیزه، بافر، دُز- پاسخ، شاخص ED_{50}.

Influence of Solution pH on Antagonism of Fe^{3+} Ion on Nicosulfuron Performance

K. Hajmohammadnia Ghalibaf [1], S. Mathiassen[2], P. Kudsk[2]

1- College of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad
2- Aarhus University, Denmark

Abstract

In a preliminary test, it was observed that antagonism of nicosulfuron on barnyard-grass and velvetleaf was higher with iron (Fe^{3+}) than with calcium (Ca^{2+}), and magnesium (Mg^{2+}), and sodium (Na^{+}). In contrast to the other ions, addition of Fe^{3+} to the spray carrier reduced pH significantly. In order to study whether it was the presence of Fe^{3+} or the lower pH that antagonized nicosulfuron, two dose response experiments was conducted at Aarhus University in Denmark in 2010. Factors included were: Fe^{3+} (prepared from $FeCl_3$) concentrations (0, 0.002, and 0.01 M), buffer solutions (no buffer, pH=4 (adding 1 N HCl), and pH=7 (adding 1 N NaOH)), and seven nicosulfuron doses (0, 4, 8, 16, 32, 64, and 128 g a.i. ha^{-1}) in mixture with 0.2% v/w non-ionic surfactant at three times replication. ED_{50} doses were estimated on basis of shoot dry weight. Addition of a buffer overcame the adverse effect of Fe^{3+}. At 0.01 M Fe^{3+} ED_{50} values of 18.61, 1.51, and 0.41 g a.i. ha^{-1} were estimated for no buffer, pH 4, and pH 7 for barnyard-grass, respectively. The corresponding ED_{50} values for velvetleaf were 33.17, 14.08, and 9.13 g a.i. ha^{-1}. Our results

indicated that $FeCl_3$ antagonism on nicosulfuron efficacy was due to a reduction in pH and not the presence of Fe^{3+} ions.
Keywords: Buffer, deionized water, dose response, ED_{50} index.

مقدمه

کیفیت آب مورد استفاده در سمپاشی می تواند بر کارایی علف کش ها تأثیر گذار باشد. زیرا آب معمولا بیش از ۹۹ درصد محلول سمپاشی را شامل می شود. سطوح بالای بعضی کاتیون ها مانند کلسیم، منیزیم و آهن در آب، توانایی برقرار کردن پیوند با مولکول های علف کش دارای بار منفی را داشته و در نتیجه از کارایی، جذب و انتقال آن ها جلوگیری می نمایند (کالدویل، ۲۰۰۷). pH مخلوط سم نیز حلالیت و پایداری یونی علف کش ها را کنترل می کند، بنابراین بر جذب و فعالیت بیولوژیکی آن ها با تعیین فرم علف کش، تأثیرگذار است. نیکوسولفورون (Accent®, 75% WG, Dupont) علف کشی از خانواده شیمیایی سولفونیل اوره ها و بازدارنده استولاکتات سینتاز (ALS) است. این گروه از علف کش ها سبب محدودسازی تولید اسیدهای آمینه منشعب ایزولوسین، لوسین و والین می شوند (سنزمن، ۲۰۰۷). نیکوسولفورون مانند دیگر سولفونیل اوره ها یک اسید ضعیف است که حلالیت آن در آب به pH محلول علف کش بستگی دارد. هنگامی که pH محلول این علف کش ها اسیدی باشد از توزیع مطلوب ماده مؤثره آن ها جلوگیری شده و در نتیجه کارایی شان کاهش می یابد (گرین و هال، ۲۰۰۵). با توجه به مطالب مذکور، آزمایش حاضر با هدف بررسی تأثیر pH محلول بر همکاهی یون Fe^{3+} روی کارایی علف کش نیکوسولفورون در تیمار علف های هرز سوروف [*Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv.] و گاوپنبه (*Abutilon theophrasti* Medicus.) در شرایط گلخانه ای طراحی و اجرا شد.

مواد و روشها

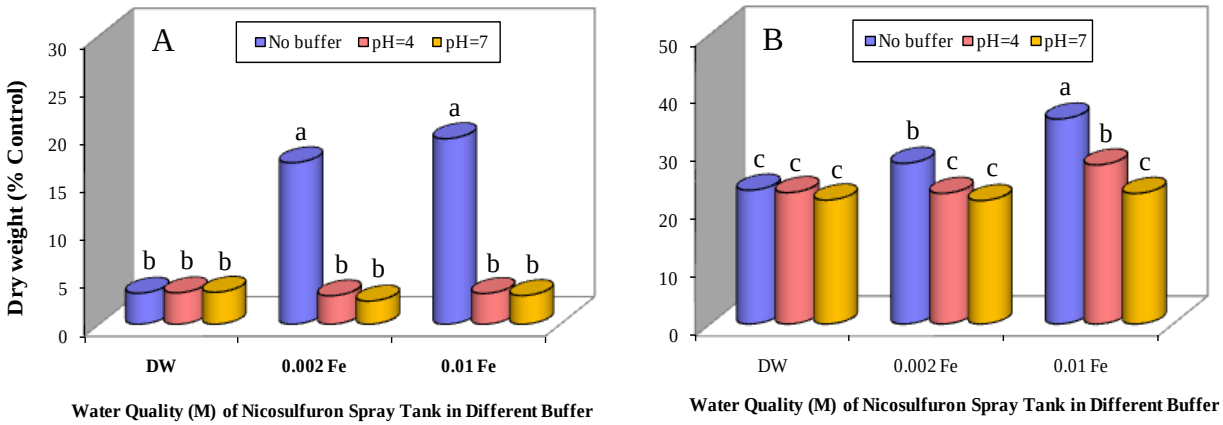
مطالعه تأثیر pH محلول علف کش نیکوسولفورون بر همکاهی یون Fe^{3+} موجود در مخزن سمپاش روی کارایی کنترل علف های هرز سوروف و گاوپنبه در شرایط گلخانه ای به صورت دو آزمایش دُز- پاسخ گلدانی در گلخانه ی بخش تحقیقات علف های هرز دانشگاه آروس (دانمارک) در سال ۱۳۹۰ اجرا شد. فاکتورهای آزمایش شامل یون Fe^{3+} (از منبع کلرید آهن III) در سه غلظت ۰، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۱ مول، محلول بافر در سه سطح ۰ (بدون بافر)، pH=۴ (با استفاده از اسیدکلریدریک ۱ نرمال) و pH=۷ (با کمک سود ۱ نرمال)، و هفت دُز ۰، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲، ۶۴ و ۱۲۸ گرم ماده مؤثره نیکوسولفورون در هکتار در مخلوط با ۰/۲٪ سورفکتانت غیریونی (Contact) با ۳ تکرار بودند. بذور جوانه دار علف های هرز از پتری دیش به گلدان های ۲ لیتری پلاستیکی نشاء شدند. نیکوسولفورون به صورت پس رویشی در مرحله ۲ تا ۳ برگی علف های هرز با حجم پاشش ۱۶۰ لیتر در هکتار و فشار ۳ بار درون اتاقک سمپاشی خودکار تیمار شد. دو هفته پس از تیمار، دُزی از علف کش که سبب ۵۰٪ کاهش زیست توده علف هرز شد (ED_{50}) بر اساس وزن خشک اندام هوایی علف هرز (درصد شاهد) محاسبه گردید. نمودارهای مقایسه میانگین بافرها در محلول علف کش توسط نرم افزار EXCEL-2007 ترسیم شدند و میانگین داده ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ مقایسه شدند. جهت بررسی روند منحنی واکنش به دُز وزن خشک اندام هوایی علف های هرز نیز از تابع لجستیکی سه پارامتری (معادله ۱) استفاده شد. سپس مدل فوق با استفاده از محیط نرم‌افزاری R و بسته نرم‌افزاری drc که به همین منظور طراحی شده است، به داده‌های حاصل، برازش داده شد (ریتز و استریبیگ، ۲۰۰۵).

$$Y=c+[d/1+\exp[b(\log x-\log e)]] \quad [۱]$$

که در این توابع، b: شیب منحنی در نقطه e، d: حد بالای منحنی پاسخ، و e: دُز بیان کننده ED_{50} است.

نتایج و بحث

تغییرات pH در آب دیونیزه (DW) به عنوان حلال علف کش، تأثیر معنی داری بر فعالیت نیکوسولفورون روی علف های هرز سوروف (شکل ۱-A) و گاوپنبه (شکل ۲-B) نداشت. افزودن ۰/۰۰۲ یا ۰/۰۱ مول Fe^{3+} به محلول سمپاشی بدون استفاده از بافر، کارایی نیکوسولفورون را روی هر دو علف هزر به شکل معنی داری کاهش داد و در نتیجه وزن خشک اندام هوایی (درصد شاهد) آن ها افزایش نشان داد (شکل ۱). اندازه گیری pH محلول استوک علف کش نیکوسولفورون در آب دیونیزه، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۱ مول Fe^{3+} به ترتیب معادل ۴/۹، ۲/۸ و ۲/۶ در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بدست آمد. محلول حاصل از انحلال $FeCl_3$ در آب به شدت اسیدی می شود، زیرا مقداری از یون Fe^{3+} با یون هیدروکسید (OH^-) حاصل از یونیزاسیون آب ترکیب شده و نمک کم محلول $Fe(OH)_3$ تشکیل و به شکل رسوب قهوه ای رنگ ته نشین می شود. با حذف مقداری از یون های OH^- از محلول، پروتون های اضافی باعث اسیدی شدن محلول می شوند (هاسکینز و پیرس، ۲۰۱۰).

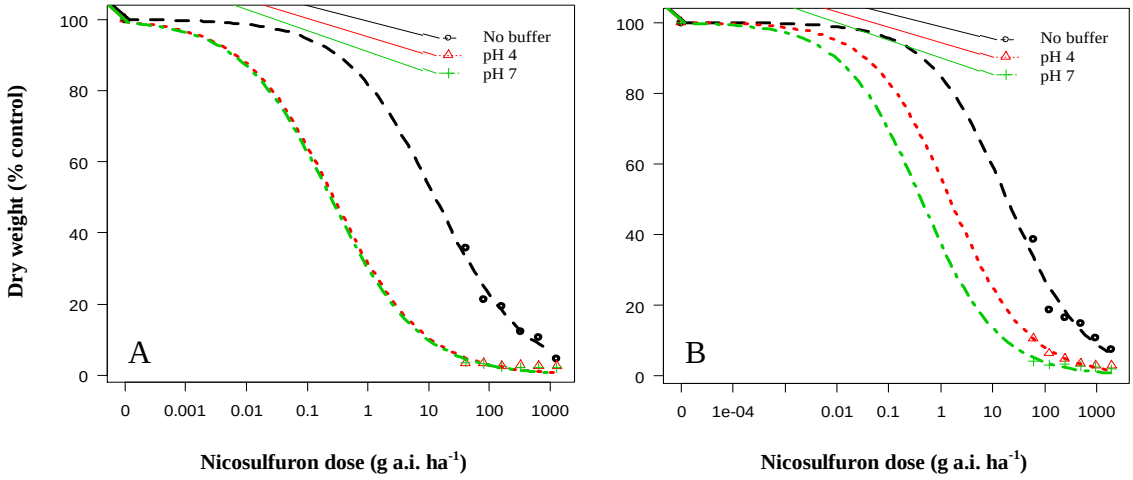


شکل ۱: تغییرات وزن خشک اندام هوایی سوروف (A) و گاوپنبه (B) به افزودن بافر در غلظت های مختلف یون Fe^{3+} در محلول نیکوسولفورون. حروف مشابه تفاوت معنی داری بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ ندارند.

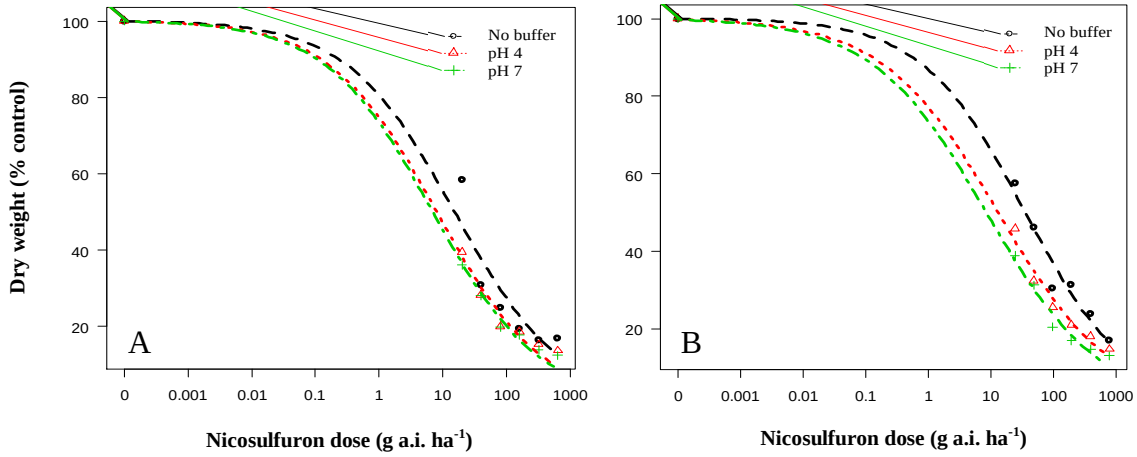
با ثابت نگه داشتن pH محلول علف کش در مقادیر ۴ یا ۷ با استفاده از بافر، کاهشی در کارایی نیکوسولفورون ایجاد نشد (شکل ۱). pKa (ثابت تفکیک یونی) علف کش نیکوسولفورون برابر ۴/۳ است. هنگامی که pH محلول سم کمتر از pKa علف کش قرار گیرد، حلالیت آن در آب کاهش یافته و علف کش یونیزه نمی شود. اما pH محلول بالاتر از pKa علف کش، حلالیت آن را افزایش داده و کارایی علف کش افزایش می یابد (ایستوان و ایندره، ۲۰۰۹). به عنوان مثال، حلالیت در آب نیکوسولفورون برابر ۳۶۰ پی پی ام در pH ۵، ۱۲۲۰۰ پی پی ام در pH ۶/۹ ، ۲۹۲۰۰ پی پی ام در pH ۸/۸ می باشد (سنزمن، ۲۰۰۷). در آزمایش گرین و کاهیل (۲۰۰۳) نیز هنگامی که عوامل قلیایی کننده به مخزن سمپاش اضافه شد، باعث افزایش pH محلول نیکوسولفورون شده و علف انگشتی (*Digitaria sanguinalis*) به خوبی با این علف کش کنترل گردید.

منحنی های واکنش به دُز زیست توده علف های هرز به افزودن بافرها در شرایط حضور یون Fe^{3+} در مخزن علف کش نیکوسولفورون ترسیم شده است (شکل های ۲ و ۳). در غلظت ۰/۰۰۲ مول Fe^{3+}، مقادیر ED_{50} در تیمار بدون بافر، pH ۴ و pH ۷ برای سوروف به ترتیب معادل ۱۲/۵۸، ۰/۲۷ و ۰/۲۴ گرم ماده مؤثره نیکوسولفورون در هکتار به دست آمد. مقادیر مذکور

برای گاوپنبه به ترتیب برابر ۱۶/۲۲، ۸/۰۴ و ۶/۹۳ بود. در غلظت ۰/۰۱ مول Fe^{3+} نیز مقادیر ED_{50} در تیمار بدون بافر، pH ۴ و ۷ برای سوروف به ترتیب معادل ۱۸/۶۱، ۱/۵۱ و ۰/۴۱ گرم ماده مؤثره نیکوسولفورون در هکتار به دست آمد. مقادیر مذکور برای گاوپنبه تحت شرایط مذکور به ترتیب برابر ۳۳/۱۷، ۱۴/۰۸ و ۹/۱۳ بود. به طور کلی، نتایج این آزمایش ثابت کرد که همکاهی نیکوسولفورون به دلیل کاهش pH بود، نه حضور یون Fe^{3+}.



شکل ۲- پاسخ وزن خشک اندام هوایی سوروف به افزودن بافر به غلظت های ۰/۰۰۲ مول (A) و ۰/۰۱ مول (B) Fe^{3+} در محلول نیکوسولفورون



شکل ۳: پاسخ وزن خشک اندام هوایی گاوپنبه به افزودن بافر به غلظت های ۰/۰۰۲ مول (A) و ۰/۰۱ مول (B) Fe^{3+} در محلول نیکوسولفورون

منابع

Caldwell, J. 2007. Hard water can hinder chemical efficacy. Agric. Online News and Features Editor.

Green, J.M. and Cahill, W.R. 2003. Enhancing the biological activity of nicosulfuron whit pH adjusters. Weed Technol. 17:338-345.

Green, J.M. and Hale, T. 2005. Increasing and decreasing pH to enhance the biological activity of nicosulfuron. Weed Technol. 19: 468-475.

Hoskins, S. and Pearce, R. 2010. The chemistry of ferric chloride. Printmaking Toay, 4(2). www. artmondo.net/printworks/articles/ferric.htm. Accessed August 25, 2010.

Istvan, D. and Endre, M. 2009. Efficacy of herbicides influenced by spray carrier water pH and hardness. Journal of Agri. Sci. Debrecen. Pp. 141-146.

Ritz, C. and Streibig, J.C. 2005. Bioassay analysis using "R". J. of Statistic Software. 10 (2).

Sensmen, S.A. 2007. Herbicide Handbook. (9^{th} ed). Weed Science Society of America. 458p.