تحقیقات آب و خاک ایران، دوره ۵۰، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۸ (ص ۱۲-۱) DOI: 10.22059/ijswr.2018.203562.667435

Evaluation of Leaching and Degradation of Metribuzin Herbicide in Different Soils

MOHAMMAD REZA RIGI[1], MOHSEN FARAHBAKHSH[2*]

1. Assistant professor of Higher Educational Complex of Saravan, Saravan, Iran
2. Associate professor, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

(Received: Apr. 1, 2016- Revised: May. 31, 2018- Accepted: June. 9, 2018)

ABSTRACT

The intensive and inappropriate use of pesticides caused environment to be contaminated. Quantifying the fate of applied herbicides in the soil is essential for minimizing their mobility in the soil and environmental pollution. The leaching and degradation of the metribuzin herbicide in three soils were investigated under laboratory conditions. Metribuzin was mobile in the soils when tested using non-aged and aged soil columns. The mobility of herbicide in the soil is related to the adsorption phenomenon in the same soil. It was found that the mobility of metribuzin in the soils 7 and 5 (with less organic carbon) was more than the one in the soil 1. The difference in the adsorption affinity of metribuzin in different soils appears to be due to differences in soil properties, such as clay content, organic matter content and pH value. The calculated half-life values in sterile and non-sterile conditions ranged from 37.92 to 105.74 days. Metribuzin persistent in the soil was corresponded to columns 1, 5 and 7 respectively.

Keywords: Pesticide, Triazine, Leaching, Degradation, Soil.

* Corresponding Author's Email: mfbakhsh@ut.ac.ir

ارزیابی آبشویی و روند تجزیه علف‌کش متری‌بیوزین در چند خاک مختلف

محمدرضا ریگی[۱]، محسن فرحبخش[۲]*

۱. هیئت علمی مجتمع آموزش عالی سراوان، سراوان، ایران

۲. هیئت علمی گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳/ ۱/ ۱۳۹۵- تاریخ بازنگری: ۱۰/ ۳/ ۱۳۹۷- تاریخ تصویب: ۱۹ /۳/ ۱۳۹۷)

چکیده

مصرف بی‌رویه و نادرست آفت‌کش‌ها سبب آلودگی محیط زیست شده است. بررسی سرنوشت علف‌کش‌های مصرف‌شده در خاک برای به حداقل رساندن تحرک آن‌ها در خاک و کنترل آلودگی آب‌های زیرزمینی ضروری می‌باشد. آبشویی و تجزیه متری‌بیوزین در سه خاک تحت شرایط آزمایشگاهی بررسی گردید. متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با و بدون تیمار زمانی متحرک بود. تحرک علف‌کش در خاک بستگی به فرایند جذب در همان خاک دارد. نتایج نشان داد که تحرک متری‌بیوزین در خاک‌های ۷ و ۵ (دارای کربن آلی کمتر) بیش از خاک ۱ بود. اختلاف در تمایل جذبی متری-بیوزین بر روی خاک‌های مختلف به علت تفاوت در خصوصیات خاک مانند مقدار رس، مقدار ماده آلی و میزان pH می-باشد. مقادیر نیمه‌عمر در دامنه ۳۷/۹۲ تا ۱۰۵/۷۴ روز در شرایط استریل و غیراستریل محاسبه گردید. ترتیب ماندگاری متری‌بیوزین در خاک‌های ۱، ۵ و ۷ می‌باشد.

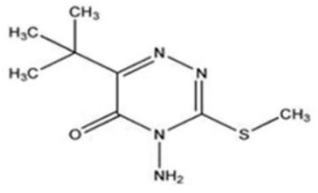
واژه‌های کلیدی: آفت‌کش، تریازین، آبشویی، تجزیه، خاک.

مقدمه

آگاهی از سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست، شرط لازم برای به حداقل رساندن آلودگی منابع آبی توسط آفت‌کش‌ها می‌باشد. تعیین سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست نیازمند مطالعه رفتار جذبی آن‌ها در خاک بوده (Hutson and Roberts, 1990) که در ارتباط با برقراری پیوند بین آفت‌کش با ذرات رس و مواد آلی در خاک می‌باشد و از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر قابلیت دسترسی زیستی، تجزیه، فراریت و قابلیت آبشویی آفت‌کش‌ها در خاک است (Calvet 1980; Troester *et al.*, 1984). پیش-بینی تحرک و سرنوشت آفت‌کش در خاک‌ها راهکار مناسبی برای شناسایی و کاهش اثرات مضر آن‌ها بر محیط زیست می-باشد. فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی تحرک و تجزیه آفت‌کش در خاک را کنترل می‌کنند. برای پیش‌بینی تحرک و سرنوشت آفت‌کش‌ها در محیط زیست، علاوه بر شناخت ویژگی-های جذب و واجذب آنها در خاک، پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف یک ترکیب مثل حلالیت در آب، ضریب اکتانول-آب و مقدار pK_a نقش مهمی در میزان جذب دارا می‌باشند (Mathava and Ligy, 2006).

آبشویی آفت‌کش در داخل خاک یک نگرانی زیست محیطی است. زیرا این امکان وجود دارد که آفت‌کش‌ها به سفره‌های آب زیرزمینی برسند و باعث آلودگی آن‌ها شوند (Waldmand and Shevah, 1993). تعیین سرعت آبشویی آفت-کش اهمیت زیادی دارد، زیرا مشخص می‌کند که آفت‌کش چه مدت زمانی در خاک سطحی باقی می‌ماند و در معرض انتشار و تجزیه زیستی قرار می‌گیرد (Stipicevic *et al.*, 2003). تجزیه زیستی مکانیسم اصلی برای تبدیل مولکول‌های آلی به گاز کربنیک، آب و نمک‌های معدنی می‌باشد (Bollag and Liu, 1990; Mougin, 2002).

متری‌بیوزین (Metribuzin) (4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4*H*)-one) علف‌کشی از خانواده اس- تریازین (s-Triazine) و با نام‌های تجارتی سنکور[۱]، لکسون[۲] و سنکورکس[۳] و سنکورال[۴] می‌باشد. در شکل (۱) ساختمان شیمیایی متری‌بیوزین نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختمان شیمیایی متری‌بیوزین

1 - Sencor
2 - Lexone
3 - Sencorex
4 - Sencoral

* نویسنده مسئول: mfbakhsh@ut.ac.ir

این علف‌کش بیشتر از طریق ریشه جذب می‌شود. تأثیر آن از طریق جلوگیری از فتوسنتز گیاه (فتوسیستم II) صورت می‌گیرد. متری‌بیوزین علف‌کشی است انتخابی و پیش رویشی برای مبارزه با گراس‌های یک‌ساله و تعداد زیادی از پهن‌برگ‌ها در کشت سیب‌زمینی، نیشکر، سویا، گوجه‌فرنگی، مارچوبه و یونجه می‌باشد. مقدار مصرف آن ۱/۱-۰/۶ کیلوگرم ماده مؤثره در هکتار است (Gallaher and Mueller, 1996; Zimdah *et al.*, 1994).

تمایل جذبی علف‌کش با افزایش میزان ماده آلی، افزایش می‌یابد (Barriuso and Calvet, 1992; Rigi *et al.*, 2015) به‌طوری که حتی در مقادیر کم نیز سبب جذب علف‌کش بر روی سطح ذرات می‌گردد (Garcia-Valcarcel *et al.*, 1998). Walker and Welch (1999) روند تجزیه سه علف‌کش و قدرت جذبی آنها را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که ترتیب روند تجزیه شامل متری‌بیوزین، آلاکلر و آترازین و ترتیب جذب آنها آلاکلر، آترازین و متری‌بیوزین است. Landlie *et al.* (1976) نشان دادند که تجزیه زیستی متری‌بیوزین با کاهش pH، کاهش می‌یابد. اما میزان تحرک متری‌بیوزین با افزایش pH خاک افزایش یافت. نیمه‌عمر متری‌بیوزین با افزایش pH خاک، کاهش می‌یابد که علت آن ناشی از این است که در pH کمتر خاک، میزان جذب علف‌کش بیشتر است. Pettygrove and Naylor (1985) گزارش نمودند که تجزیه متری‌بیوزین با معادله سینتیکی مرتبه دوم بهتر توصیف گردید هرچند که معادله مرتبه اول نیز تجزیه این علف‌کش را نیز توصیف کرد. مقدار تجزیه بسته به نوع ماده آلی مصرفی در خاک متغیر است. در پژوهشی بر روی تجزیه متری‌بیوزین در خاک سطحی مزرعه و در شرایط آزمایشگاهی، مقدار نیمه‌عمر را در دامنه ۱۱ تا ۴۶ روز نشان می‌دهد. همچنین نتایج آزمایش لایسیمتری نشان داد که ترتیب تحرک متابولیت‌های متری‌بیوزین به این صورت است: دآمینودای‌کتو متری‌بیوزین > دای‌کتو متری‌بیوزین > متری-بیوزین > دآمینومتری‌بیوزین (Bowman, 1991).

Lechon *et al.* (1997) با بررسی روند تجزیه متری‌بیوزین در سه خاک در شرایط آزمایشگاهی نشان دادند که تجزیه در تمامی خاک‌ها با مدل سینتیکی مرتبه اول مطابقت داشت. همچنین مقادیر نیمه‌عمر در آزمایش مزرعه‌ای در همان خاک‌ها بین ۵۲-۱۶ روز محاسبه گردید. Webb and Aylmore (2002) مقدار نیمه‌عمر علف‌کش متری‌بیوزین را در خاک سطحی ۱۴۵-۷۴ روز اندازه‌گیری کردند. آن‌ها همچنین مقادیر نیمه‌عمر در خاک زیرسطحی را در دامنه ۵۰ تا ۲۲۲ روز گزارش نمودند. Mulbah *et al.* (2000) با بررسی تجزیه متری‌بیوزین در دو خاک دریافتند که ۷۳ درصد از متری‌بیوزین در شرایط هوازی تجزیه می‌گردد. Henriksen *et al.* (2004) نشان دادند که ۵۰ درصد متری‌بیوزین و متابولیت‌های آن به سرعت در طی ۳۰ تا ۴۰ روز در خاک سطحی تجزیه می‌شود. داده‌های تجزیه‌ای نشان می‌دهد که سینتیک مرتبه دوم برازش بهتری نسبت به سینتیک مرتبه اول دارد. Khoury *et al.* (2006) نشان دادند که ماده آلی در اثر افزایش فعالیت میکروبی سبب افزایش تجزیه شده است. فرایند استریل‌سازی خاک سبب کاهش فرایند تجزیه شده که نتیجه آن کاهش فعالیت میکروبی می‌باشد. نتایج نشان داد که تجزیه و تحرک متری‌بیوزین در شرایط مزرعه‌ای و آزمایشگاهی خیلی سریع می‌باشد. سرعت تجزیه متری‌بیوزین در خاک‌های غیراستریل ۷ تا ۱۲ مرتبه بیشتر از خاک‌های استریل می‌باشد.

Kim and Feagley (1998) پتانسیل آبشویی تری-فلورالین، متولاکلر و متری‌بیوزین را در یک خاک لوم‌رسی-سیلتی مورد بررسی قرار دادند. آبشویی این علف‌کش‌ها نیز در ستون‌های خاک ارزیابی گردید. ستون خاک با مقدار آبی معادل سه برابر حجم منافذ خاک آبشویی گردید و توزیع متری‌بیوزین در خاک و آب خروجی از ستون به ترتیب ۱۱/۴۲٪ و ۸۸/۵۸٪ بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که متولاکلر و متری‌بیوزین به راحتی شسته شده و پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی به متولاکلر و متری‌بیوزین زیاد است. Khoury *et al.* (2003) با بررسی جذب و تجزیه متری‌بیوزین در دو خاک لوم شنی و رسی نشان دادند که متری‌بیوزین دارای پتانسیل بالایی از نظر تحرک و آبشویی می‌باشد و نیمه‌عمر آن در خاک لوم شنی و رسی به ترتیب ۱۰ و ۲۰ روز بدست آمد. Stenrod *et al.* (2008) در مطالعه‌ای اثر شرایط آب‌وهوایی را بر تجزیه و پتانسیل آبشویی متری‌بیوزین در یک خاک لوم سیلتی بررسی نمودند. نتایج آزمایش مزرعه‌ای نشان داد که با افزایش دما سرعت تجزیه متری‌بیوزین افزایش می‌یابد. آبشویی متری‌بیوزین در طی فصول سرد و انتقال آن به لایه‌های پایین‌تر خاک صورت می‌گیرد که در آنجا فعالیت میکروبی کم و ظرفیت جذب آفت‌کش‌ها نیز به علت مقادیر کمتر کربن آلی خاک کم می‌باشد. لذا امکان پایداری و بازیافت متری‌بیوزین در لایه‌های پایین حتی یک سال بعد از مصرف وجود دارد. Lagat *et al.* (2011) تأثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی و محیطی را بر تحرک متری‌بیوزین مورد مطالعه قرار دادند. در آزمایش آبشویی مقدار متری‌بیوزین شسته شده ۸۹/۸۳ درصد مقدار مصرف شده بود که ناشی از اثرات عوامل فیزیکوشیمیایی و شرایط آب‌وهوایی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که کمتر از ۱۰/۱۷ درصد از متری‌بیوزین در خاک باقی می‌ماند.

طی سالیان متمادی علف‌کش متری‌بیوزین در مزارع سیب‌زمینی، نیشکر، یونجه و ... در ایران استفاده شده و عملاً علی‌رغم مصرف مقادیر بالایی از این علف‌کش، تأثیر قابل‌توجهی بر حذف علف‌های هرز این مزارع نداشته است. با توجه به مصرف بی‌رویه و رو به افزایش این علف‌کش در خاک‌های زراعی کشور و نبود اطلاعات کافی در مورد سرنوشت آن در خاک و قابلیت بالقوه آن در آلوده‌سازی منابع آبی شایسته است، پژوهش‌هایی در رابطه با سرنوشت متری‌بیوزین در خاک و امکان آلوده‌سازی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط این علف-کش صورت پذیرد. لذا در پژوهش حاضر میزان آبشویی و روند تجزیه علف‌کش متری‌بیوزین در سه خاک مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

علف‌کش و مواد و محلول‌های شیمیایی

علف‌کش متری‌بیوزین مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص ۹۹/۹٪ بود. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از حلال-های آلی با خلوص کروماتوگرافی استفاده گردید. محلول پایه استاندارد متری‌بیوزین با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در استونیتریل تهیه و در تاریکی و دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگه‌داری گردید. محلول‌های استاندارد مورد استفاده در آزمایش‌ها از رقیق‌سازی این محلول استاندارد در محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید تهیه شدند.

انتخاب و آماده‌سازی نمونه‌های خاک

نمونه‌های خاک از سه منطقه با توجه به نوع آزمایش طراحی شده از عمق مناسب (۳۰-۰ سانتی‌متر) و از مکان‌هایی که تحت تیمار متری‌بیوزین نبوده، نمونه‌برداری شدند. به این صورت که از هر محل نمونه‌برداری، نمونه خاک به صورت مرکب، از اراضی کشاورزی به‌طور تصادفی برداشت گردید. جهت آماده‌سازی، نمونه‌ها را در دمای اتاق هوا خشک کرده و پس از کوبیدن و عبور از الک دو میلی‌متری در کیسه‌های پلاستیکی ریخته و تا زمان مصرف در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری گردیدند.

اندازه‌گیری‌های مقدماتی

در خاک‌های نمونه‌برداری شده برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, 1962)، pH عصاره اشباع، درصد کربن آلی (Nelson and Sommers, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با استات آمونیوم (Rhoades, 1982) و سطح ویژه (Cerato and Lutenegger, 2002) اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ها به گونه‌ای برگزیده شدند که از نظر مقدار ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مؤثر در جذب سطحی آفت‌کش‌ها نظیر مقدار رس و کربن آلی تفاوت داشته باشند (جدول ۱).

بررسی آبشویی متری‌بیوزین در ستون خاک

آزمایش آبشویی متری‌بیوزین از خاک‌های بدون تیمار انکوباسیون زمانی

خاک هوا خشک و الک شده (خاک‌های شماره ۱، ۵ و ۷) را درون یک ستون از جنس پلی‌اتیلن (۵۰ × ۳/۵ سانتی‌متر) تا ارتفاع ۳۸ سانتی‌متری ریخته و در ته این ستون کاغذ صافی قرار داده شد. یک روز قبل از افزودن محلول متری‌بیوزین، ستون خاک با محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم از ته ستون برای خروج هوای حبس شده اشباع گردید. مقدار ۲۰ گرم از نمونه‌های خاک با محلول متری-بیوزین طوری تیمار گردید که غلظت متری‌بیوزین در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم شده و به صورت یک لایه با عمق دو سانتی‌متر در سطح خاک درون ستون قرار داده شد. قسمت فوقانی ستون به‌طور یکنواخت با کاغذ صافی و شن شسته شده با اسید به‌منظور به حداقل رساندن بهم‌خوردگی سطح خاک و جلوگیری از تبخیر، پوشانده شد. قبل از شروع آزمایش، مخلوط علف‌کش با خاک به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. سپس به ستون خاک، ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم با دبی ۲۰ میلی‌لیتر در ساعت اضافه گردید و محلول خروجی از ته ستون جمع‌آوری شد. در پایان شستشو، ستون خاک به بخش‌های هشت سانتی-متری تقسیم شده و خاک هر بخش در دمای اتاق خشک شده و یکنواخت گردید. تمامی این آزمایش‌ها در سه تکرار انجام گرفت. غلظت علف‌کش در نمونه‌ها با استفاده از کروماتوگراف گازی تعیین گردید.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	کلاس بافت خاک	pH	کربن آلی (٪)	رس (٪)	شن (٪)	سیلت (٪)	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmolc.Kg-1 Soil)	سطح ویژه (m2.g-1)
۱	لوم	۷/۷۳	۲/۳۳	۲۵/۴	۴۰/۹۶	۳۳/۶۴	۲۳/۱۵	۵۲/۴۵
۵	رس سیلتی	۷/۷۸	۰/۷۶	۴۵/۴	۱۴/۹۶	۳۹/۶۴	۳۴/۹۷	۱۱۹/۴۱
۷	لوم	۷/۶۰	۰/۴۷۵	۱۳/۴	۵۰/۹۶	۳۵/۶۴	۱۲/۷۷	۲۲/۵۵

آزمایش آبشویی متری‌بیوزین از خاک‌های تحت تیمار انکوباسیون زمانی

مقدار ۲۰ گرم از نمونه‌های خاک (خاک‌های شماره ۱، ۵ و ۷) با محلول متری‌بیوزین طوری تیمار شد که غلظت متری‌بیوزین در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم گردید. خاک‌های تیمار شده درون یک بشر شیشه‌ای ریخته شده و سپس به مدت ۳۰ روز انکوبیت شدند. بعد از گذشت این مدت خاک تیمار شده، بر روی سطح خاک درون ستون (آماده شده مطابق شرایط آزمایش بدون تیمار انکوباسیون زمانی) به صورت یک لایه قرار داده شد. بقیه مراحل مانند آزمایش بدون تیمار انکوباسیون زمانی انجام شد.

همچنین درجه حضور علف‌کش در آب زیرزمینی[1] نیز مطابق رابطه (۱) محاسبه گردید.

$$GUS = \log (DT_{50}) \times (4 - \log (K_{oc})) \quad \text{(رابطه ۱)}$$

که DT_{50} نیمه‌عمر علف‌کش و K_{oc} ثابت نرمال شده کربن آلی می‌باشد. اگر مقدار پارامتر درجه حضور علف‌کش در آب زیرزمینی کمتر از ۱/۸ باشد، علف‌کش غیرمتحرک و در صورتی‌که بیشتر از ۲/۸ باشد، متحرک می‌باشد (Gustafson, 1989).

بررسی روند تجزیه متری‌بیوزین در خاک

آزمایش بررسی تجزیه متری‌بیوزین در خاک‌های غیراستریل

مقدار پانزده گرم از نمونه‌های خاک هوا خشک درون یک بشر شیشه‌ای ۱۵۰ میلی‌لیتری وزن شد. مقدار مناسبی از محلول متری‌بیوزین به هر کدام از نمونه‌های خاک درون بشر اضافه شده تا غلظت در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم گردد. همچنین دو میلی‌لیتر از علف‌کش در سه تکرار به‌عنوان شاهد در ویال ریخته شده و در فریزر نگهداری شد. نمونه‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و در تاریکی جهت اختلاط کامل و رسیدن به تعادل به حال خود رها شدند. مقدار مناسبی از آب مقطر به هر نمونه اضافه شده تا مقدار رطوبت خاک تقریباً ۶۰٪ ظرفیت نگه‌داری آب در مزرعه گردد. مقدار رطوبت خاک در طی آزمایش با افزودن آب به نمونه‌ها در همین حد ثابت، نگه داشته شدند. آزمایش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در تاریکی انجام گرفت. نمونه‌های خاک در سه تکرار در فواصل زمانی ۰، ۴، ۷، ۱۴، ۲۱، ۲۸، ۳۵ و ۴۵ روز انکوبیت شده و سه تکرار از ظروف حاوی نمونه خاک از هر تیمار در هر مرحله نمونه‌برداری، حذف گردیدند (سه تکرار اول به‌عنوان روز صفر بلافاصله پس از مخلوط کردن برداشت و در ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری تا بعداً آنالیز شود). غلظت متری‌بیوزین در هر مرحله با استفاده از کروماتوگراف گازی تعیین گردید.

آزمایش بررسی تجزیه متری‌بیوزین در خاک‌های استریل

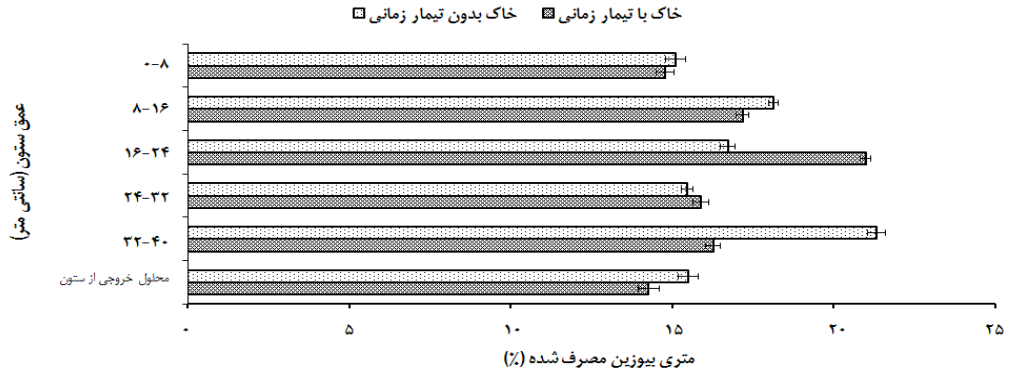
مقدار پانزده گرم از نمونه‌های خاک هوا خشک درون یک بشر شیشه‌ای ۱۵۰ میلی‌لیتری وزن شد. به منظور استریل نمودن، نمونه‌ها در سه روز متوالی در فشار ۱۶ پاسکال در اینچ‌مربع و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت در اتوکلاو قرار گرفتند (قبل و بعد از مدت انکوباسیون، نمونه‌های خاک‌های استریل شده به مدت ۷ روز بر روی آگار غذایی انکوبیت شدند و رشد میکروبی بررسی گردید). مقدار مناسبی از محلول متری‌بیوزین به هر کدام از نمونه‌های خاک درون بشر اضافه شده تا غلظت در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم گردد. نمونه‌های حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و در تاریکی جهت اختلاط کامل و رسیدن به تعادل به حال خود رها شدند. مقدار مناسبی از آب مقطر استریل شده (عبور دادن از فیلتر ۰/۲۲ میکرومتر) به هر بشر اضافه شده تا مقدار رطوبت خاک ۶۰٪ ظرفیت نگهداری آب در مزرعه گردد. مقدار رطوبت خاک در هر بشر در ۶۰٪ رطوبت در ظرفیت زراعی با افزودن آب استریل شده به نمونه‌ها نگه داشته شد. نمونه‌های خاک تیمار شده، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در تاریکی نگه داشته شدند. بقیه مراحل آزمایش مانند مرحله بررسی تجزیه متری‌بیوزین در خاک غیر استریل انجام شد. میزان تجزیه و نیمه‌عمر متری‌بیوزین در خاک با استفاده از معادلات سینتیکی محاسبه گردید و بهترین مدل سینتیکی گزارش شد.

نتایج و بحث

آبشویی علف‌کش متری‌بیوزین

نتایج آزمایش ستون آبشویی متری‌بیوزین در شکل‌های (۲، ۳ و ۴) نشان داده شده است. داده‌های حاصل از آزمایش آبشویی متری‌بیوزین تفاوت در الگوی توزیع این علف‌کش در ستون خاک و آب خروجی از ستون در بین سه خاک را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری متری‌بیوزین در ستون‌های خاک نشان داد که بعد از آبشویی خاک با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب، متری‌بیوزین به سمت پایین شسته شده و در ستون خاک توزیع گردیده است. غلظت علف‌کش با عمق بسته به نوع خاک افزایش یافته است (شکل‌های ۲، ۳ و ۴). نتایج نشان می‌دهد که بخش عمده متری‌بیوزین از لایه‌های بالایی شسته شده و به عمق انتقال یافته است.

1 - Groundwater Ubiquity Score (GUS)



شکل ۲- توزیع متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با تیمار و بدون تیمار زمانی در خاک یک
(میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار استاندارد می‌باشند.)

شکل ۳- توزیع متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با تیمار و بدون تیمار زمانی در خاک پنج

شکل ۴- توزیع متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با تیمار و بدون تیمار زمانی در خاک هفت

در ستون‌های حاوی خاک بدون تیمار زمانی، مقادیر متری‌بیوزین نگه‌داشته شده ٪۸۶/۷۸، ٪۷۷/۸۳ و ٪۶۸/۸ به ترتیب برای خاک‌های شماره یک، پنج و هفت می‌باشد. مقادیر متری‌بیوزین بازیابی شده در آب خروجی از ته ستون برای خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب ٪۱۵/۵، ٪۱۹/۵۴ و ٪۲۱/۹۴ بدست آمد. بر اساس داده‌های بدست آمده، می‌توان اظهار داشت که متری‌بیوزین در تمامی خاک‌ها متحرک بوده و روند افزایشی تحرک به ترتیب خاک یک< خاک پنج< خاک هفت می‌باشد. تحرک علف‌کش در خاک‌ها در ارتباط با جذب علف‌کش در این خاک‌ها می‌باشد. با در نظر گرفتن نتایج

آزمایش‌های جذبی و اینکه همدمای جذبی فروندلیچ، مدل مناسب برای داده‌های جذبی بدست آمد، لذا ضرایب جذب فروندلیچ (K_f) متری‌بیوزین در خاک یک، پنج و هفت به ترتیب ۲/۵۳، ۰/۷۵ و ۰/۱۶ لیتر در کیلوگرم بدست آمد (جدول ۲) (Rigi *et al.*, 2015). در خاکی که کمترین ضریب جذب فروندلیچ را داشت، بالاترین میزان تحرک متری‌بیوزین مشاهده شد. لذا در خاک‌های مورد مطالعه، متری‌بیوزین بالاترین تمایل جذبی را در خاک یک دارا است. احتمالاً اختلاف در تمایل جذبی متری‌بیوزین برای خاک‌های مختلف، ناشی از اختلاف در ویژگی‌های خاک‌ها از قبیل ماده آلی، میزان رس و مقدار pH می‌باشد. تمایل جذبی بالاتر متری‌بیوزین در خاک یک به مقادیر بالای ماده آلی و رس مربوط می‌گردد. مقادیر پارامتر GUS خاک‌ها نشان داد که متری‌بیوزین در تمامی خاک‌ها متحرک می‌باشد (جدول ۲).

جدول ۲- مقادیر پارامترهای ثابت فروندلیچ (Kf)، ثابت نرمال شده کربن آلی (Koc) و پتانسیل حضور علف‌کش متری‌بیوزین در آب زیرزمینی (GUS) در سه خاک یک، پنج و هفت

شماره خاک	K_f ($L.kg^{-1}$)	K_{oc} ($L.Kg^{-1}$)	GUS
۱	۲/۵۳	۱۰۸/۵۸۴	۳/۷۹-۳/۹۸
۵	۰/۷۵	۹۸/۶۸۴	۳/۱۷-۳/۸۴
۷	۰/۱۶	۳۳/۶۸۴	۳/۹۳-۴/۴۶

در ستون حاوی خاک تحت تیمار زمانی، نتایج نشان می‌دهد که مقادیر بیش‌تری از علف‌کش در ستون خاک باقی‌مانده و بازیابی آن در آب خروجی از ستون در مقایسه با آزمایش بدون تیمار زمانی کمتر می‌باشد. بیش‌ترین تجمع متری‌بیوزین در خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب در عمق‌های ۲۴-۱۶، ۱۶-۸ و ۲۴-۱۶ سانتی‌متری می‌باشد، به‌طوری‌که مقدار ۲۰/۹۹، ۲۱/۶۴ و ۱۸/۱۱ درصد از کل متری‌بیوزین داده شده به خاک در این عمق‌ها از خاک‌های یک، پنج و هفت نگه‌داشته شده است (شکل‌های ۱، ۲، ۳). این نتایج نشان داد که تحرک متری‌بیوزین در ستون‌های حاوی خاک با تیمار زمانی در مقایسه با ستون‌های حاوی خاک‌های بدون تیمار زمانی کاهش یافت. جذب متری‌بیوزین در خاک سبب کاهش آبشویی شده و این تغییرات ناشی از اعمال تیمار زمانی در نمونه‌های خاک آلوده می‌باشد. با توجه به داده‌های آبشویی می‌توان دریافت که متری‌بیوزین در تمامی ستون خاک توزیع شده است. اگرچه نگه‌داشت خاک در ستون‌های حاوی خاک با تیمار زمانی و خاک‌هایی با مقدار کربن آلی بالاتر، بیشتر می‌باشد. این نتایج با یافته‌های Bedmar *et al.* (2004)، Majumdar and Singh (2007)، Peter and Weber (1985)، Savage (1977) و Sharom and Stephenson (1976) مطابقت دارد. جزء فعال مولکول در ابتدا بر روی مکان‌های بیرونی خاکدانه‌های خاک جذب شده و در ادامه در اثر انتشار بر روی مکان‌های جذبی درون خاکدانه‌ها قرار می‌گیرند. از دیگر دلایل احتمالی این فرایند، تقویت پیوندهای ضعیف اولیه، تغییر مکانیسم جذب و قرارگیری مولکول آفت‌کش در کمپلکس رس-ماده آلی می‌باشد (Oi, 1999). بنابراین می‌توان انتظار داشت که متری‌بیوزین در نمونه‌های دارای تیمار زمانی در مقایسه با نمونه‌های بدون تیمار زمانی به راحتی واجذب نمی‌شود و پتانسیل آبشویی متری‌بیوزین در خاک کاهش یافت. نتایج مشابه‌ای توسط Enell *et al.* (2004)، Mikata *et al.* (2001) و Si *et al.* (2005) برای آبشویی آلاینده‌های آلی در خاک گزارش شده است. مقادیر پارامتر پتانسیل درجه حضور متری‌بیوزین در آب زیرزمینی برای خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب در دامنه ۳/۹۸-۳/۷۹، ۳/۸۴-۳/۱۷ و ۴/۴۶-۳/۹۳ می‌باشند که نشان‌دهنده درجه بالای پتانسیل آبشویی متری‌بیوزین در این خاک‌ها است. مقدار این پارامتر در خاک هفت بیشترین مقدار می‌باشد و احتمال آبشویی بیشتر علف‌کش متری‌بیوزین در این خاک نسبت به خاک‌های یک و پنج وجود دارد. این نتایج با یافته‌های Gerstl (2000) مطابقت دارد.

تجزیه علف‌کش متری‌بیوزین

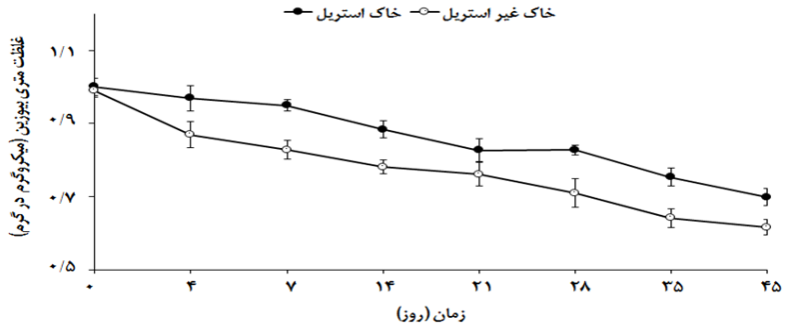
سینتیک تجزیه متری‌بیوزین در سه خاک مختلف و در شرایط استریل و غیراستریل در شکل‌های (۵، ۶ و ۷) نشان داده شده است. از آنجایی‌که میزان تجزیه در طی آزمایش کمتر از ۵۰٪ می‌باشد، فرض می‌شود که روند تجزیه بعد از ۴۵ روز نیز به

همین میزان پیش رود. حذف متری‌بیوزین در خاک‌های استریل و غیراستریل با سینتیک مرتبه دوم با ضرایب تبیین بین ۰/۸۷ تا ۰/۹۸ مطابقت داشت که به‌طور آماری در سطح ۵٪ معنی‌دار بود. فرم خطی معادله سینتیکی مرتبه دوم به صورت رابطه (۲) می‌باشد.

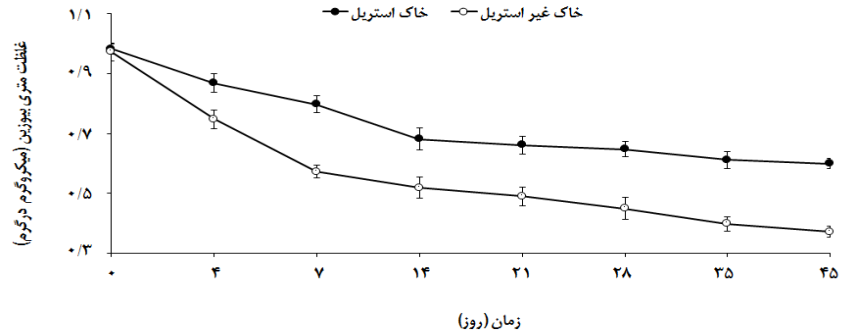
$$A= A_0 / (1+ K. t. A_0)$$ (رابطه ۲)

اگر نمودار 1/A بر حسب t رسم گردد شیب خط ثابت K و $1/A_0$ عرض از مبداء می‌باشد که A غلظت علف‌کش در زمان t و A_0 غلظت اولیه متری‌بیوزین است. همچنین میزان نیمه عمر (DT_{50}) علف‌کش متری‌بیوزین از رابطه (۳) قابل محاسبه است.

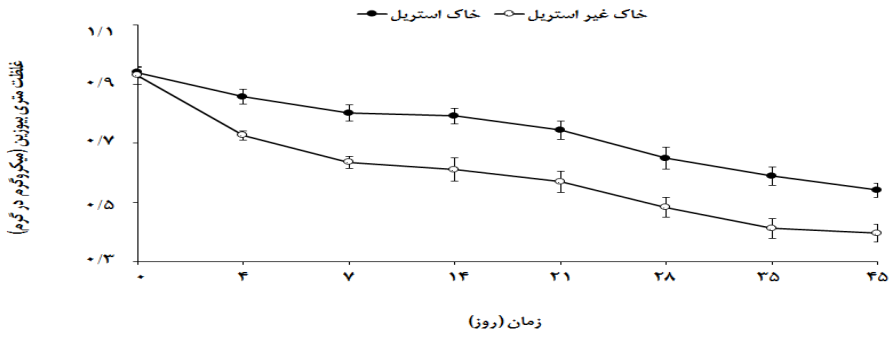
$$DT_{50}= 1/ K.A_0$$ (رابطه ۳)



شکل ۵- سینتیک تجزیه متری بیوزین در شرایط استریل و غیر استریل در خاک یک (میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار استاندارد می‌باشند)



شکل ۶- سینتیک تجزیه متری بیوزین در شرایط استریل و غیر استریل در خاک پنج



شکل ۷- سینتیک تجزیه متری بیوزین در شرایط استریل و غیر استریل در خاک هفت

مقادیر ثابت K و نیمه‌عمر (DT_{50}) علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه در جدول (۳) ارائه شده است. Henriksen *et al.* (2004) نیز به نتایج مشابه‌ای دست یافتند. در شرایط غیراستریل، نیمه‌عمرهای تجزیه متری‌بیوزین در خاک-های یک، پنج و هفت به ترتیب ۸۵/۳۶، ۳۷/۹۲ و ۳۸/۹۸ روز، در صورتی که در شرایط استریل نیمه‌عمرها ۱۰۵/۷۴، ۸۲/۰۲ و

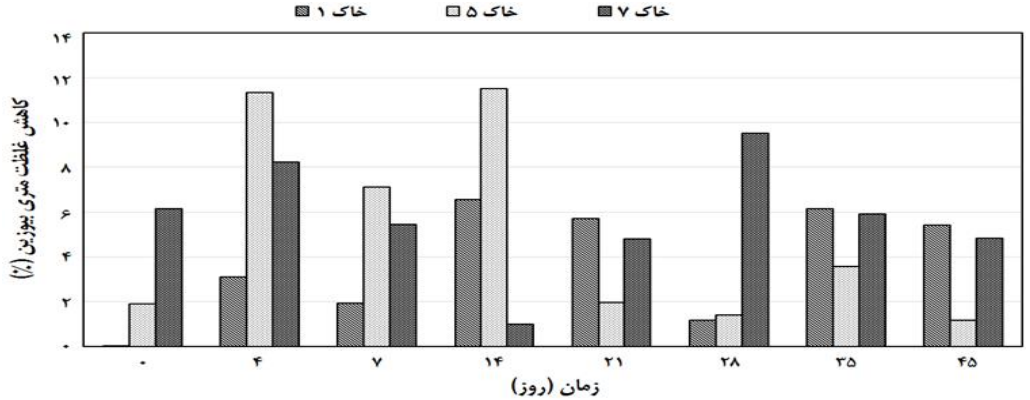
۶۳/۴۱ روز به ترتیب در خاک‌های یک، پنج و هفت بدست آمد (جدول ۳). همان‌طور که در شکل‌های (۵، ۶ و ۷) مشاهده می‌شود، تجزیه علف‌کش متری‌بیوزین در خاک هفت سریع‌تر از خاک‌های پنج و یک می‌باشد. اختلاف در سرعت تجزیه در این سه خاک می‌تواند ناشی از تفاوت در ویژگی‌های خاک باشد. نتایج تجزیه با نتایج Henriksen *et al.* (2004) و Webb and Aylmore (2002) مطابقت دارد.

نتایج نشان داد که در خاک با pH بیشتر و ماده آلی کمتر، تجزیه علف‌کش بیشتر می‌باشد. لذا استفاده از علف‌کش متری‌بیوزین در خاک‌های سبک با ماده آلی کم و pH بالا مناسب نبوده و احتمال پایداری و شستشوی این علف‌کش به آب‌های زیرزمینی وجود دارد. تجزیه متری‌بیوزین در خاک‌ها ناشی از فرایندهای شیمیایی و زیستی می‌باشد. فرایند تجزیه‌ای که در خاک‌های استریل (که فعالیت میکروبی وجود ندارد) رخ می‌دهد صرفاً ناشی از هیدرولیز شیمیایی می‌باشد. با توجه به شکل‌های (۵، ۶ و ۷) می‌توان نتیجه گرفت که سرعت تجزیه در خاک‌های غیراستریل بیشتر از استریل می‌باشد. سرعت تجزیه متری‌بیوزین در خاک‌های (۱، ۵ و ۷) در شرایط غیراستریل به ترتیب ۱/۲۴، ۲/۱۶ و ۱/۶۳ برابر شرایط استریل می‌باشند (شکل‌های ۵، ۶ و ۷، جدول ۳). پایداری بیشتر و به‌تبع آن حذف آرام‌تر متری‌بیوزین در شرایط استریل به فعالیت میکروبی کمتر نسبت داده می‌شود (Miles *et al.*, 1984).

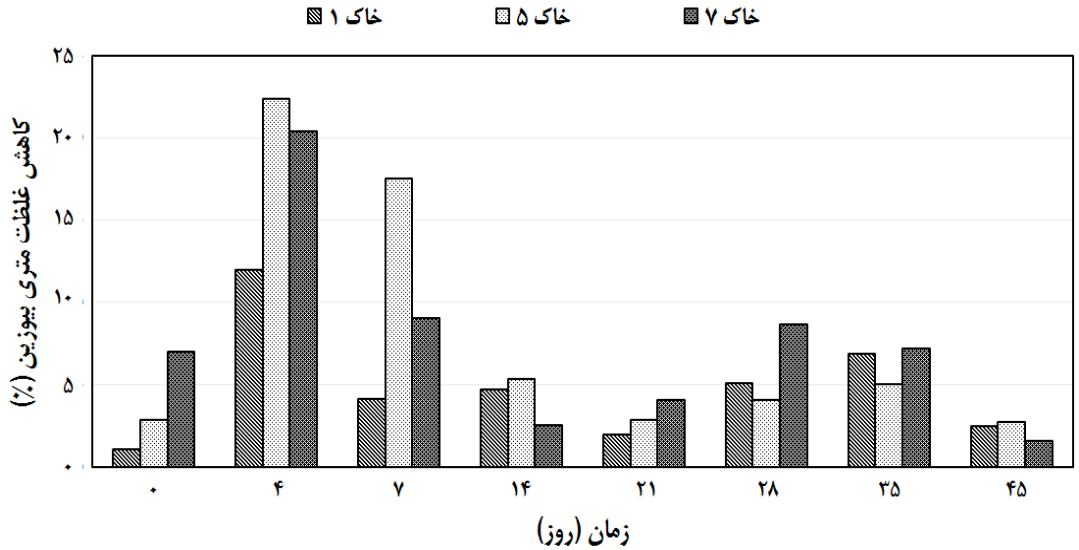
جدول ۳- مقادیر نیمه عمر، معادلات سینتیکی و مقادیر ضریب تبیین (R^2) خاک‌های یک، پنج و هفت در شرایط استریل و غیر استریل

شماره خاک	شرایط خاک	معادله سینیتیکی	R^2	K	DT_{50}
۱	استریل	$\frac{1}{A} = 0.0094\,t + 0.9939$	۰/۹۸	۰/۰۰۹	۱۰۵/۷۴
	غیر استریل	$\frac{1}{A} = 0.0126\,t + 1.0755$	۰/۹۶	۰/۰۱۳	۸۵/۳۶
۵	استریل	$\frac{1}{A} = 0.0139\,t + 1.14$	۰/۸۷	۰/۰۱۴	۸۲/۰۲
	غیر استریل	$\frac{1}{A} = 0.0339\,t + 1.2856$	۰/۹۲	۰/۰۳۴	۳۷/۹۲
۷	استریل	$\frac{1}{A} = 0.0169\,t + 1.0716$	۰/۹۷	۰/۰۱۷	۶۳/۴۱
	غیر استریل	$\frac{1}{A} = 0.031\,t + 1.2085$	۰/۹۶	۰/۰۳۱	۳۸/۹۸

میزان کاهش غلظت متری‌بیوزین در هر مرحله زمانی و در شرایط استریل و غیراستریل در خاک‌های مورد مطالعه در شکل‌های (۸ و ۹) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین میزان کاهش غلظت علف‌کش در خاک‌های یک، پنج و هفت در شرایط استریل و غیراستریل به ترتیب در روزهای ۱۴ و ۴ مشاهده شده است. نوع خاک و شرایط تحقیق روند تجزیه را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Gupta and Gajbhiye, 2004; Seybold *et al.*, 2001). زمانی که خاک‌ها استریل شده و ریزجانداران غیرفعال می‌گردند، تجزیه متری‌بیوزین نتیجه تجزیه شیمیایی می‌باشد. Khoury *et al.* (2006) به نتایج مشابه‌ای در ارتباط با اثر ماده آلی و نقش ریزجانداران بر تجزیه متری‌بیوزین دست یافتند.



شکل ۸- درصد کاهش غلظت متری‌بیوزین در شرایط استریل و در خاک‌های یک، پنج و هفت



شکل ۹- درصد کاهش غلظت متری‌بیوزین در شرایط غیراستریل و در خاک‌های یک، پنج و هفت

نتیجه گیری کلی

یافته‌های این تحقیق نشان داد که متری‌بیوزین در خاک‌های مورد بررسی متحرک بوده و روند افزایشی تحرک در ارتباط با جذب در این خاک‌ها می‌باشد. در ستون حاوی خاک تحت تیمار زمانی، نتایج نشان داد که مقادیر بیش‌تری از علف‌کش در ستون باقی‌مانده و بازیابی آن در آب خروجی از ستون در مقایسه با آزمایش بدون تیمار زمانی کمتر می‌باشد. با توجه به داده‌های آبشویی می‌توان دریافت که متری‌بیوزین در تمامی ستون خاک توزیع شده است. اگرچه نگه‌داشت علف‌کش متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با تیمار زمانی و با مقدار کربن آلی بالاتر، بیشتر بود. همچنین مشاهده گردید که در خاک با pH بیشتر و ماده آلی کمتر، تجزیه علف‌کش نسبتاً بیشتر می‌باشد. لذا احتمال آبشویی این علف‌کش به آب‌های زیرزمینی وجود دارد. کاهش متری‌بیوزین در خاک‌ها غالباً ناشی از فرایندهای شیمیایی و زیستی است. فرایند تجزیه‌ای که در خاک‌های استریل رخ می‌دهد، صرفاً ناشی از هیدرولیز شیمیایی می‌باشد. سرعت تجزیه متری‌بیوزین در سه خاک مورد بررسی در شرایط غیراستریل ۱/۲۴، ۲/۱۶ و ۱/۶۳ برابر شرایط استریل بود. با توجه به زیاد بودن قابلیت آبشویی متری‌بیوزین، توصیه می‌گردد میزان مصرف این علف‌کش به خصوص در خاک‌هایی با ماده آلی کم در حداقل مقدار صورت گیرد.

REFERENCES

Barriuso, E. and Calvet, R. (1992). Soil type and herbicides adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46, 117–128.

Bedmar, F., Costa, J. L., Suero, E. and Gimenez, D. (2004). Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology*, 18(1), 1-8.

Bollag, J. M. and Liu, S. Y. (1990). Biological transformation processes of pesticides, In: H. H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. (pp. 169-211). SSSA Book Series No. 2, Soil Science Society of America, Madison, WI.

Bouyoucos, C. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. *Agronomy Journal*, 54, 464-465.

Bowman, B. T. (1991). Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plain field sand using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 573-579.

Calvet, R. (1980). Adsorption-desorption phenomena: Interaction between herbicides and the soil. Academic Press, London.

Cerato, A. B. and Lutenegger, A. J. (2002). Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method. *Geotechnical Testing Journal, ASTM*. 25, 315-321.

Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. and Ewald, G. (2004). A column method for determined of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, 54, 707–715.

Gallaher, K. and Mueller, T. (1996). Effect of crop presence on persistence of atrazine, metribuzin, and clomazone in surface soil. *Weed Science*, 44, 698–703.

Garcia-Valcarcel, A. I., Matienzo, T., Sanchez-Brunete, J. and CandTadeo, J. L. (1998). Adsorption of triazines in soils with low organic matter content. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7, 649–656.

Gerstl, Z. (2000). An update on the concept of K_{oc} in regard to regional scale management. *Crop Protection*, 19, 643-648.

Gupta, S. and Gajbhiye, V. T. (2004). Adsorption–desorption, persistence and leaching behavior of thifluzamide in alluvial soil. *Chemosphere*, 57, 471–480.

Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability Environmental Toxicology and Chemistry, 8, pp. 339-357.

Henriksen, T., Svensmark, B. and Juhler. R. K. (2004). Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *Journal of Environmental Quality*, 33,619–627.

Hutson, D. H. and Roberts, T. R. (1990). *Environmental fate of pesticides.* John Wiley and Sons Ltd., Chi Chester.

Khoury, R., Coste, C. M. and Kawar, N. S. (2006). Degradation of metribuzin in two soil types of Lebanon. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41, 795–806.

Khoury, R., Geahchan, A., Coste, C. M., Cooper J. F. and Bobe, A. (2003). Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon. *Weed Research*, 43, 252–259.

Kim, J. H. and Feagley, S. E. (1998). Adsorption and leachesg of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 33, 529-546.

Lagat, S. C., Lalah, J. O., Kowenje, C. O. and Geteng, Z. M. (2011). Metribuzin mobility in soil column as affected by environmental and physico-chemical parameters in Mumias sugarcane zone, Kenya. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 6(3), 27-33.

Landlie, J. S., Meggitt, W. F. and Penner, D. (1976). Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin. *Weed Science*, 24(5), 477-481.

Lechon, Y., Garcia-Valcarcel, A. I., Matienzo, T., Sanchez-Brunete C. and Tadeo, J. L. (1997). Laboratory and field studies on metribuzin persistence in soil and its prediction by simulation models. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 63, 47-61.

Majumdar, K., & Singh, N. (2007). Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66, 630–637.

Mathava, K. and Ligy, P. (2006). Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62, 1064–1077.

Mikata, K., Ohta, K. and Tashiro, S. (2001). Degradation and leaching of herbicide imazosulfuron in upland soils. *Journal of Pesticide Science*, 26, 376–382.

Miles, J. R. W., Harris, C. R. and Tu, C. M. (1984). Influence of moisture on the persistence of chlorpyriphos and chlorfenvinphos in sterile and natural mineral and organic soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 19, 237–243.

Mougin, C. (2002). Bioremediation and phytoremediation of industrial PAH-polluted soils. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22, 1011-1043.

Mulbah, C. K., Porthouse, J. D., Jugsujinda, A., DeLaunne, R. D. and Johnson, A. B. (2000). Impact of redox conditions on metolachlor and metribuzin degradation in Mississippi flood plain soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 35(6), 689–704.

Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: A. L. Page et al., (Eds). *Methods of Soil Analysis, part 2*, (pp. 539-579.). ASA, SSSA, Madison, Wisconsin.

Oi, M. (1999). Time-dependent sorption of imidacloprid in two different soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 327-332.

Peter, J. C. and Weber, J. B. (1985). Adsorption, mobility and efficacy of meribuzin as influenced by soil properties. *Weed Science*, 33, 869-873.

Pettygrove, D. R. and Naylor, D. V. (1985). Metribuzin degradation kinetics in organically amended soil. *Weed Science*, 33(2), 267-270.

Rhoades, J. D. (1982). *Cation Exchange Capacity. Methods of Soil Analysis, Part 2*, (2^{d} ed.). Agronomy Monograph 9, American Society of Agronomy, Madison, WI.

Rigi, M. R., Farahbakhsh, M. and Rezaei, K. (2015). Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 3 (17), 777-787.

Savage, K. E. (1977). Metribuzin persistence in soil. *Weed Science*, 25(1), 55-59.

Seybold, C., Mersie, W. and Delorem, D. (2001). Removal and degradation of atrazine and metolachlor by vegetative filter strips on clay loam soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32, 723–737.

Sharom, M. S. and Stephenson, G. R. (1976). Behaviour and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Science, 24*, 153-160

Si, Y., Wang, S., Zhou, J., Hua, R. and Zhou, D. (2005). Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil. *Chemosphere*, 60, 601–609.

Stenrod, M., Perceval, J., Benoit, P., Almvik, M., Bolli, R. I., Eklo, O. M., Sveistrup, T. E. and Kvaerner, J. (2008). Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway. *Cold Regions Science and Technology*, 53, 4–15.

Stipicevic, S., Fingler, S., Zupancic-Kralj, L. and Drevenkar, V. (2003). Comparison of gas and high performance liquid chromatography with selective detection for determination of triazine herbicides and their degradation products extracted ultrasonically from soil. *Journal of Separation Science*, 26, 1237-1246.

Troester, S. J., Ress, F. A., Felsot, A. S. and Ruesink, W. G. (1984). The soil pesticide model. In: *Modeling of the persistence of pesticides applied to the soil.* (pp. 13-57.). Pudoc, Wageningen, Netherlands.

Waldmand, M. and Shevah, Y. (1993). Biodegradation and leaching of pollutants: monitoring aspects. *Pure and Applied Chemistry*, 65, 1595-1603.

Walker, A. and Welch, S. J. (1992). Further studies of the enhanced biodegradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research*, 32, 19–27.

Webb, K. M. and Aylmore, L. A. G. (2002). The role of soil organic matter and water potential in determining pesticide degradation. *Developments in Soil Science*, 28A, 117–125.

Zimdah, R. L., Cranmer, B. K. and Sroup, W. W. (1994). Use of empirical equations to describe dissipation of metribuzin and pendimethalin. *Weed Science*, 42, 241–248.