

## Evaluation of Leaching and Degradation of Metribuzin Herbicide in Different Soils

MOHAMMAD REZA RIGI<sup>1</sup>, MOHSEN FARAHBAKHS<sup>2\*</sup>

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.

## ارزیابی آبشویی و روند تجزیه علف‌کش متری‌بیوزین در چند خاک مختلف

محمد رضا ریگی<sup>۱</sup>، محسن فرحیخس<sup>۲\*</sup>

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

### چکیده

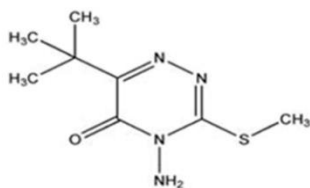
مصرف بی‌رویه و نادرست آفت‌کش‌ها سبب آلودگی محیط زیست شده است. بررسی سرنوشت علف‌کش‌های مصرف‌شده در خاک برای به حداقل رساندن تحرک آن‌ها در خاک و کنترل آلودگی آب‌های زیرزمینی ضروری می‌باشد. آبشویی و تجزیه متری‌بیوزین در سه خاک تحت شرایط آزمایشگاهی بررسی گردید. متری‌بیوزین در ستون‌های خاک با و بدون تیمار 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 متری‌بیوزین بر روی خاک‌های مختلف به علت تفاوت در خصوصیات خاک مانند مقدار رس، مقدار ماده آلی و میزان pH می‌باشد. 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

سفره‌های آب زیرزمینی برسند و باعث آلودگی آن‌ها شوند (Waldmand and Shevah, 1993). تعیین سرعت آبشویی آفت‌کش 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; Mougine, 2002).

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



شکل ۱- ساختمان شیمیایی متری‌بیوزین

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 می‌باشد. 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 ویژگی‌های 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

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

خاک دریافتند که ۷۳ درصد از متری بیوزین در شرایط هوایی تجزیه می‌گردد. *Henriksen et al.* (2004) نشان دادند که ۵۰ درصد متری بیوزین 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 متری بیوزین در شرایط مزرعه‌ای و آزمایشگاهی خیلی سریع می‌باشد. سرعت تجزیه متری بیوزین در خاک‌های غیراستریل ۷ تا ۱۲ مرتبه بیشتر از خاک‌های استریل می‌باشد.

*Kim and Feagley* (1998) پتانسیل آبشویی تری-فلورالین، متولاکلر و متری بیوزین 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 متری بیوزین در خاک و آب خروجی از ستون به ترتیب  $0.11/42$  و  $0.88/58$  بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که متولاکلر و متری بیوزین به راحتی شسته شده و پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی به متولاکلر و متری بیوزین زیاد است. *Khoury et al.* (2003) با بررسی جذب و تجزیه متری بیوزین در دو خاک لوم شنی و رسی نشان دادند که متری بیوزین 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 متری بیوزین در یک خاک لوم سیلتی بررسی نمودند. نتایج آزمایش مزرعه‌ای نشان داد که با افزایش دما سرعت تجزیه متری بیوزین افزایش می‌یابد. آبشویی متری بیوزین 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 متری بیوزین در لایه‌های پایین حتی یک سال بعد از مصرف وجود دارد. *Lagat et al.* (2011) تأثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی و محیطی را بر تحرک متری بیوزین مورد مطالعه قرار دادند. در آزمایش آبشویی مقدار متری بیوزین شسته شده  $83/89$  درصد مقدار مصرف شده بود که ناشی از اثرات عوامل فیزیکوشیمیایی و شرایط آب‌وهوایی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که کمتر از  $17/10$  درصد از متری بیوزین در خاک باقی می‌ماند.

این علف‌کش بیشتر از طریق ریشه جذب می‌شود. تأثیر آن از طریق جلوگیری از فتوسنتز گیاه (فتوسیستم II) صورت می‌گیرد. متری بیوزین علف‌کشی است انتخابی و پیش‌رویشی برای مبارزه با گراس‌های یک‌ساله و تعداد زیادی از پهن‌برگ‌ها در کشت سیب‌زمینی، نیشکر، سویا، گوجه‌فرنگی، مارچوبه و یونجه می‌باشد. مقدار مصرف آن  $1/1-0/6$  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*) به طوری 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 متری بیوزین، آلاکلر و آترازین و ترتیب جذب آنها آلاکلر، آترازین و متری بیوزین است. *Landlie et al.* (1976) نشان دادند که تجزیه زیستی متری بیوزین با کاهش pH، کاهش می‌یابد. اما میزان تحرک متری بیوزین با افزایش pH خاک افزایش یافت. نیمه‌عمر متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 متری بیوزین به این صورت است: دامینودای کتو متری بیوزین < دای کتو متری بیوزین < متری بیوزین < دامینومتری بیوزین (*Bowman, 1991*).

*Lechon et al.* (1997) با بررسی روند تجزیه متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 متری بیوزین در دو

### 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 Lutenegeger, 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 متری بیوزین در ستون خاک

#### آزمایش آبشویی متری بیوزین 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 متری بیوزین، 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 متری بیوزین 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 سانتی‌متری 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.

طی سالیان متمادی علف‌کش متری بیوزین 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 متری بیوزین در خاک و امکان آلوده‌سازی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط این علف‌کش صورت پذیرد. لذا در پژوهش حاضر میزان آبشویی و روند تجزیه علف‌کش متری بیوزین در سه خاک مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

### مواد و روش‌ها

#### علف‌کش و مواد و محلول‌های شیمیایی

علف‌کش متری بیوزین مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص ۹۹/۹٪ بود. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا و از حلال‌های آلی با خلوص کروماتوگرافی استفاده گردید. محلول پایه استاندارد متری بیوزین 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 متری بیوزین 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.

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 (m <sup>2</sup> .g-1)
۱	لوم	۷/۷۳	۲/۳۳	۲۵/۴	۴۰/۹۶	۳۳/۶۴	۲۳/۱۵	۵۲/۴۵
۵	رس سیلنتی	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

بلافاصله پس از مخلوط کردن برداشت و در ۲۰- درجه سانتی-گراد نگهداری تا بعداً آنالیز شود). غلظت متری بیوزین در هر مرحله با استفاده از کروماتوگراف گازی تعیین گردید.

آزمایش بررسی تجزیه متری بیوزین 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 خاک-های استریل شده به مدت ۷ روز بر روی آگار غذایی انکوبیت شدند و رشد میکروبی بررسی گردید). مقدار مناسبی از محلول متری بیوزین به هر کدام از نمونه‌های خاک درون بشر اضافه شده تا غلظت در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم گردد. نمونه-های 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 و نیمه‌عمر متری-بیوزین در خاک با استفاده از معادلات سینتیکی محاسبه گردید و بهترین مدل سینتیکی گزارش شد.

## نتایج و بحث

### آبشویی علف‌کش متری بیوزین

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

### آزمایش آبشویی متری بیوزین از خاک‌های تحت تیمار انکوباسیون زمانی

مقدار ۲۰ گرم از نمونه‌های خاک (خاک‌های شماره ۱، ۵ و ۷) با محلول متری بیوزین طوری تیمار شد که غلظت متری بیوزین 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.

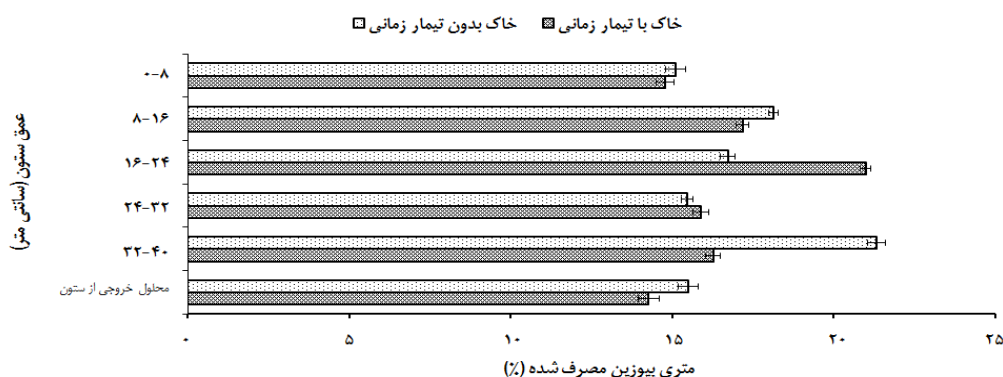
همچنین درجه حضور علف‌کش در آب زیرزمینی<sup>۱</sup> نیز مطابق رابطه (۱) محاسبه گردید.

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

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 صورتی-که بیشتر از ۲/۸ باشد، متحرک می‌باشد (Gustafson, 1989).

### بررسی روند تجزیه متری بیوزین در خاک

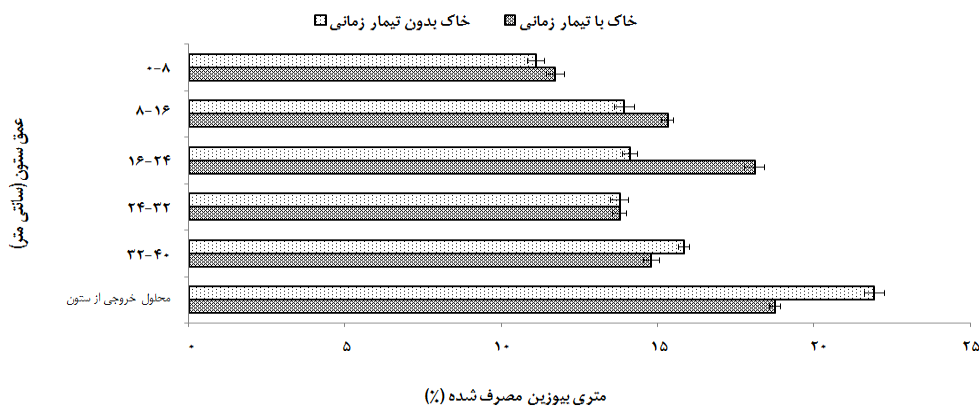
آزمایش بررسی تجزیه متری بیوزین در خاک‌های غیراستریل مقدار پانزده گرم از نمونه‌های خاک هوا خشک درون یک بشر شیشه‌ای ۱۵۰ میلی‌لیتری وزن شد. مقدار مناسبی از محلول متری بیوزین به هر کدام از نمونه‌های خاک درون بشر اضافه شده تا غلظت در خاک یک میلی‌گرم در کیلوگرم گردد. همچنین دو میلی‌لیتر از علف‌کش در سه تکرار 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



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



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



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

۲۱/۹۴٪ بدست آمد. بر اساس داده‌های بدست آمده، می‌توان اظهار داشت که متری بیوزین 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

در ستون‌های حاوی خاک بدون تیمار زمانی، مقادیر متری بیوزین نگه‌داشته شده ۸۶/۷۸٪، ۷۷/۸۳٪ و ۶۸/۸٪ به ترتیب برای خاک‌های شماره یک، پنج و هفت می‌باشد. مقادیر متری بیوزین بازمی‌یابی شده در آب خروجی از ته ستون برای خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب ۱۵/۵٪، ۱۹/۵۴٪ و

جذبی را در خاک یک دارا است. احتمالاً اختلاف در تمایل جذبی متری بیوزین برای خاک‌های مختلف، ناشی از اختلاف در ویژگی‌های خاک‌ها از قبیل ماده آلی، میزان رس و مقدار pH می‌باشد. تمایل جذبی بالاتر متری بیوزین در خاک یک به مقادیر بالای ماده آلی و رس مربوط می‌گردد. مقادیر پارامتر GUS خاک‌ها نشان داد که متری بیوزین در تمامی خاک‌ها متحرک می‌باشد (جدول ۲).

آزمایش‌های جذبی و اینکه همدمای جذبی فروندلیچ، مدل مناسب برای داده‌های جذبی بدست آمد، لذا ضرایب جذب فروندلیچ ( $K_f$ ) متری بیوزین 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 متری بیوزین مشاهده شد. لذا در خاک‌های مورد مطالعه، متری بیوزین بالاترین تمایل

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

شماره خاک	$K_f$ (L.kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L.Kg <sup>-1</sup> )	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

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 متری بیوزین در نمونه‌های دارای تیمار زمانی در مقایسه با نمونه‌های بدون تیمار زمانی به راحتی واجذب نمی‌شود و پتانسیل آبشویی متری بیوزین در خاک کاهش یافت. نتایج مشابه‌ای توسط Enell et al. (2004)، Mikata et al. (2001) و Si et al. (2005) برای آبشویی آلاینده-های آلی در خاک گزارش شده است. مقادیر پارامتر پتانسیل درجه حضور متری بیوزین در آب زیرزمینی برای خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب در دامنه ۳/۷۹-۳/۹۸، ۳/۱۷-۳/۸۴ و ۳/۹۳-۴/۴۶ می‌باشند که نشان‌دهنده درجه بالای پتانسیل آبشویی متری بیوزین در این خاک‌ها است. مقدار این پارامتر در خاک هفت بیشترین مقدار می‌باشد و احتمال آبشویی بیشتر علفکش متری بیوزین در این خاک نسبت به خاک‌های یک و پنج وجود دارد. این نتایج با یافته‌های Gerstl (2000) مطابقت دارد.

#### تجزیه علفکش متری بیوزین

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

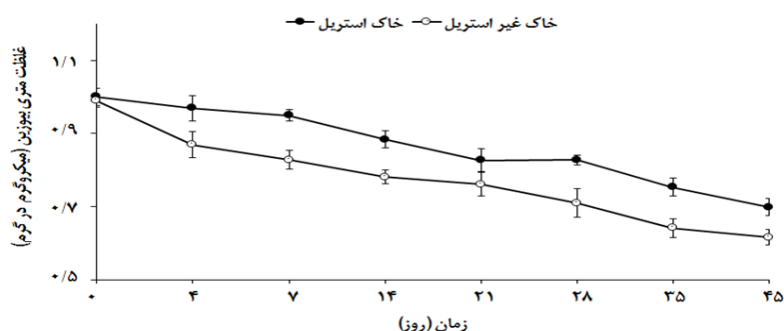
در ستون حاوی خاک تحت تیمار زمانی، نتایج نشان می‌دهد که مقادیر بیش‌تری از علفکش در ستون خاک باقی‌مانده و بازیابی آن در آب خروجی از ستون در مقایسه با آزمایش بدون تیمار زمانی کمتر می‌باشد. بیش‌ترین تجمع متری بیوزین در خاک‌های یک، پنج و هفت به ترتیب در عمق‌های ۲۴-۱۶، ۱۶-۸ و ۱۶-۲۴ سانتی‌متری می‌باشد، به‌طوری‌که مقدار ۲۰/۹۹، ۲۱/۶۴ و ۱۸/۱۱ درصد از کل متری بیوزین 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 متری بیوزین در ستون‌های حاوی خاک با تیمار زمانی در مقایسه با ستون‌های حاوی خاک‌های بدون تیمار زمانی کاهش یافت. جذب متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 Peter (2007) Majumdar and Singh، (2004) Bedmar et al.، (1985) and Weber، (1977) Savage و (1976) Stephenson 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

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 متری بیوزین است. همچنین میزان نیمه عمر  $(DT_{50})$  علف‌کش متری بیوزین از رابطه (۳) قابل محاسبه است.

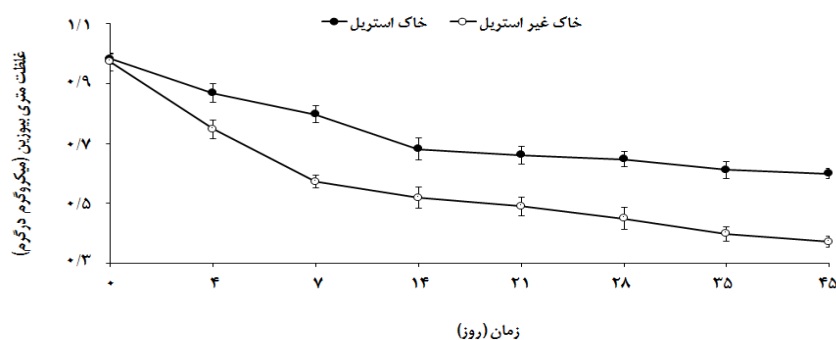
$$DT_{50} = 1 / K.A_0 \quad (\text{رابطه ۳})$$

همین میزان پیش رود. حذف متری بیوزین 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.

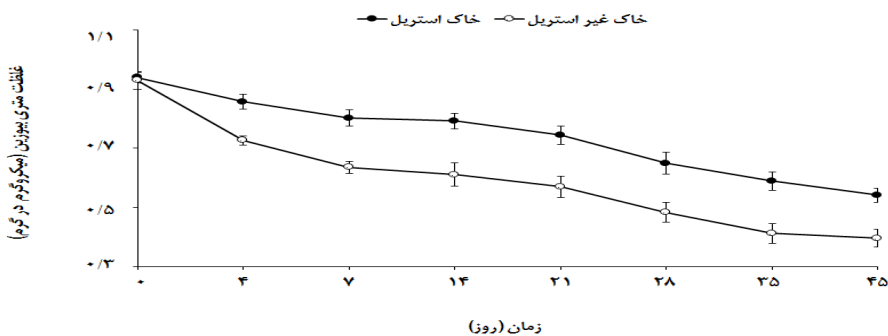
$$A = A_0 / (1 + K.t.A_0) \quad (\text{رابطه ۲})$$



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

شرایط غیراستریل، نیمه‌عمرهای تجزیه متری بیوزین 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

مقادیر ثابت  $K$  و نیمه‌عمر  $(DT_{50})$  علف‌کش متری بیوزین در خاک‌های مورد مطالعه در جدول (۳) ارائه شده است. *Henriksen et al.* (2004) نیز به نتایج مشابه‌ای دست یافتند. در



آب‌های زیرزمینی وجود دارد. تجزیه متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 به تبع آن حذف آرام‌تر متری بیوزین در شرایط استریل به فعالیت میکروبی کمتر نسبت داده می‌شود (Miles et al., 1984).

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 متری بیوزین 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.

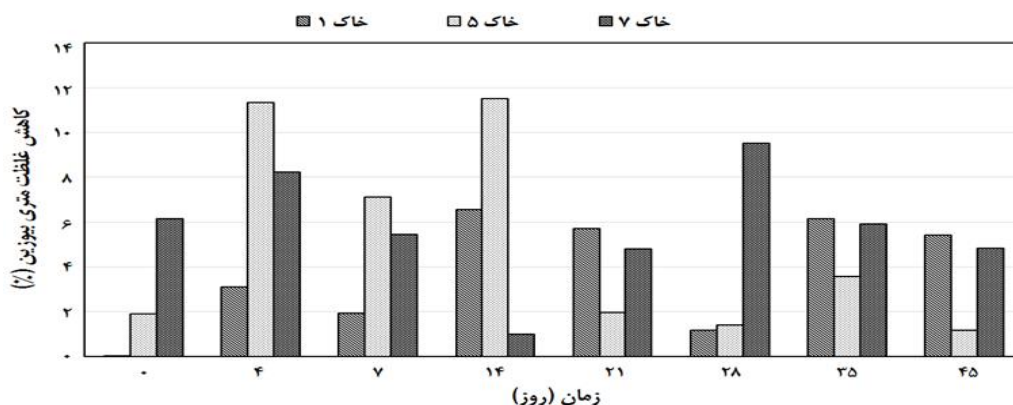
نتایج نشان داد که در خاک با pH بیشتر و ماده آلی کمتر، تجزیه علف‌کش بیشتر می‌باشد. لذا استفاده از علف‌کش متری بیوزین در خاک‌های سبک با ماده آلی کم و pH بالا مناسب نبوده و احتمال پایداری و شستشوی این علف‌کش به

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

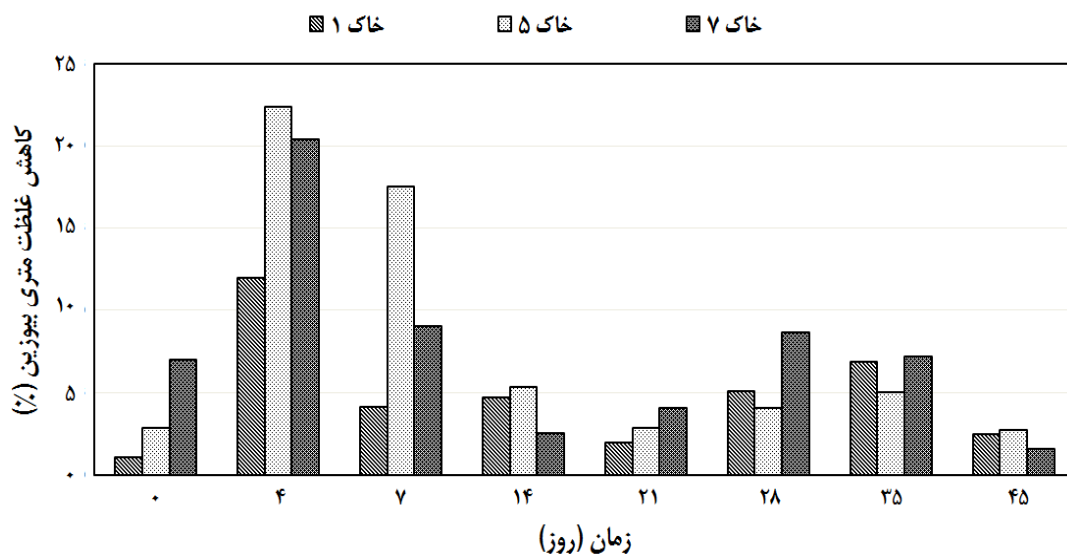
شماره خاک	شرایط خاک	معادله سینتیکی	R <sup>2</sup>	K	DT <sub>50</sub>
۱	استریل	$\frac{1}{A} = 0.0094 t + 0.9939$	۰/۹۸	۰/۰۰۹	۱۰۵/۷۴
	غیر استریل	$\frac{1}{A} = 0.0126 t + 1.0755$	۰/۹۶	۰/۰۱۳	۸۵/۳۶
۵	استریل	$\frac{1}{A} = 0.0139 t + 1.14$	۰/۸۷	۰/۰۱۴	۸۲/۰۲
	غیر استریل	$\frac{1}{A} = 0.0339 t + 1.2856$	۰/۹۲	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

تحت تأثیر قرار می‌دهد (Gupta and Gajbhiye, 2004; Seybold et al., 2001). زمانی که خاک‌ها استریل شده و ریزجانداران غیرفعال می‌گردند، تجزیه متری بیوزین نتیجه تجزیه شیمیایی می‌باشد. (Khoury et al., 2006) به نتایج مشابه‌ای در ارتباط با اثر ماده آلی و نقش ریزجانداران بر تجزیه متری بیوزین دست یافتند.

میزان کاهش غلظت متری بیوزین 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



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



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

آلی کمتر، تجزیه علف‌کش نسبتاً بیشتر می‌باشد. لذا احتمال آبشویی این علف‌کش به آب‌های زیرزمینی وجود دارد. کاهش متری بیوزین 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 متری بیوزین 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 متری بیوزین، توصیه می‌گردد میزان مصرف این علف‌کش به خصوص در خاک‌هایی با ماده آلی کم در حداقل مقدار صورت گیرد.

### نتیجه گیری کلی

یافته‌های این تحقیق نشان داد که متری بیوزین 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 بازبایی آن در آب خروجی از ستون در مقایسه با آزمایش بدون تیمار زمانی کمتر می‌باشد. با توجه به داده‌های آبشویی می‌توان دریافت که متری بیوزین در تمامی ستون خاک توزیع شده است. اگرچه نگاه‌داشت علف‌کش متری بیوزین 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

### 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 Lutenegeger, 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 leacheg 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 chlorpyrifos 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<sup>d</sup> 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 Drevnkar, 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.