Journal of Soil Management and Sustainable Production

Print ISSN: 2322-1267
Online ISSN: 2322-1275

Soil Science Society of Iran

Evaluation of leaching depth and decomposition process of clopyralid herbicide in soil of rape fields around Gorgan Bay

Mahdiyeh Nikravesh[*1], Alireza Movahedi Naeeni[2], Kolsoom Abdollahi[3], Chooghi Bairam Komaki[4]

1. Corresponding Author, Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: mahdiye.nikravesh@yahoo.com
2. Associate Prof., Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: salirezam@yahoo.com
3. Graduated in Soil Science, Agricultural Jihad Organization of Bandargaz City, Golestan Province, Iran. E-mail: k.abdolahi@gmail.com
4. Associate Prof, Dept. of Desertification Management, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: bkomaki@gmail.com

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 09.07.2023
Revised: 01.22.2024
Accepted: 01.29.2024

Keywords:
Bandar Gaz,
Half-life,
Jury model,
Liquid chromatography

ABSTRACT

Background and Objectives: Environmental pollution caused by the use of pesticides is one of the most important factors that threatens the health of ecosystems and humans. Therefore, it is necessary to investigate the fate of herbicides used in the soil to minimize their mobility in the soil and control groundwater pollution. Clopyralid herbicide is widely used in agricultural products of the Gorgan Bay region, and little study has been done in the country regarding the fate of this herbicide in the soil. Due to the concern of the high leaching risk of this herbicide in the soil and penetration into the groundwater, this study was conducted with the aim of evaluating the leaching depth and half-life of clopyralid herbicide in the soil and its presence in the groundwater of the region in field conditions.

Materials and Methods: This study was conducted in a part of the farms of Bandar-e gaz. For this purpose, two canola fields located in the west and east of the area were considered. After using this herbicide at the end of December 2021, it was sampled at the times of 1, 14, 28, 56, 86 and 116 days after spraying, from the depths of 0-17, 17-34, 34-51 and 51-67 cm with three repetitions in each field. Also, to check the water pollution status of wells in the region, samples were taken from 4 wells in five periods. To extract the clopyralid residue from soil and water, a high-performance liquid chromatography method was used in the reverse phase, which was equipped with a UV-Vis detector.

Results: The first-order kinetic model predicted well the changes in clopyralid herbicide concentration with time. Fifty-six days after spraying, the amount of deep penetration of this herbicide in the soil of both fields was up to a maximum depth of 34 cm. The results showed that the subsurface soil of the eastern part (sandy loam) was coarser than the western part (loam). The constant values of decomposition rate (k) in the western farm in the surface and subsurface sections were 0.06 and 0.04, respectively, and in the eastern farm in the surface and subsurface sections, respectively, 0.05 and 0.03. The half-life of clopyralid (DT_{50}) was 12 and 18 days in the surface and subsurface parts of the western field and 13 and 26 days in the surface and subsurface parts of the eastern field, respectively. The value of the GUS index was also greater than 2.8 in both

farms, which indicates the risk of leaching of this herbicide. The results of clopyralid residue analysis in the well water samples indicated the absence of herbicide in them.

Conclusion: In field conditions, herbicide leaching plays an essential role in predicting its residues in soil. Also, organic materials accelerate the process of clopyralid decomposition and reduce its half-life. The evaluation of the risk of clopyralid contamination with the Jury model also showed that its application in areas where the amount of soil organic matter is less than one percent, the soil texture is light, and the water holding capacity is low should be done with caution.

Cite this article: Nikravesh, Mahdiyeh, Movahedi Naeeni, Alireza, Abdollahi, Kolsoom, Komaki, Chooghi Bairam. 2024. Evaluation of leaching depth and decomposition process of clopyralid herbicide in soil of rape fields around Gorgan Bay. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 14 (2), 87-101.

© The Author(s).
DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21717.2118
Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار
شاپا چاپی: ۱۲٦۷-۲۳۲۲
شاپا آنلاین: ۱۲۷۵-۲۳۲۲
انجمن علوم خاک ایران

ارزیابی عمق آبشویی و روند تجزیه علف‌کش کلوپیرالید در خاک مزارع کلزا در اطراف خلیج گرگان

مهدیه نیک‌روش*[۱]، علیرضا موحدی نایینی[۲]، کلثوم عبداللهی[۳]، چوقی بایرام کمکی[٤]

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: mahdiye.nikravesh@yahoo.com
۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: salirezam@yahoo.com
۳. دانش‌آموخته رشته علوم خاک، سازمان جهاد کشاورزی شهرستان بندرگز، استان گلستان، ایران. رایانامه: k.abdolahi@gmail.com
٤. دانشیار گروه مدیریت مناطق بیابانی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران. رایانامه: bkomaki@gmail.com

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
مقاله کامل علمی- پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱٤۰۲/۰٦/۱٦
تاریخ ویرایش: ۱٤۰۲/۱۱/۰۲
تاریخ پذیرش: ۱٤۰۲/۱۱/۰۹

واژه‌های کلیدی:
بندرگز،
کروماتوگرافی مایع،
مدل جوری،
نیمه‌عمر

چکیده

سابقه و هدف: آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از کاربرد آفت‌کش‌ها یکی از مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده سلامت زیست‌بوم‌ها و بشر هستند، از این‌رو، بررسی سرنوشت علف‌کش‌های مصرف شده در خاک برای به حداقل رساندن تحرک آن‌ها در خاک و کنترل آلودگی آب‌های زیرزمینی ضروری می‌باشد. از علف‌کش کلوپیرالید در محصولات کشاورزی منطقه خلیج گرگان به‌صورت گسترده استفاده می‌شود و در ارتباط با سرنوشت این علف‌کش در خاک، مطالعه اندکی در کشور انجام شده است. به‌دلیل نگرانی از خطر آبشویی زیاد این علف‌کش در خاک و نفوذ به آب‌های زیرزمینی، این مطالعه با هدف ارزیابی میزان عمق آبشویی و نیمه‌عمر علف‌کش کلوپیرالید در خاک و حضور آن در آب‌های زیرزمینی منطقه در شرایط مزرعه‌ای انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در بخشی از مزارع شهرستان بندرگز انجام شد. به این‌منظور دو مزرعه کلزا واقع در غرب و شرق منطقه مورد بررسی، در نظر گرفته شد. پس از مصرف این علف‌کش در اواخر آذر ۱٤۰۰ در زمان‌های ۱، ۱٤، ۲۸، ٥٦، ۸٦ و ۱۱٦ روز بعد از سمپاشی، از اعماق ۱۷-۰، ۳٤-۱۷، ٥۱-۳٤ و ٦۷-٥۱ سانتی‌متر با سه تکرار در هر مزرعه نمونه‌برداری گردید. هم‌چنین، برای بررسی وضعیت آلودگی آب چاههای منطقه، از ٤ حلقه چاه در پنج دوره نمونه‌برداری شد. برای استخراج باقی‌مانده کلوپیرالید از خاک و آب از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا در فاز معکوس که مجهز به آشکارساز UV-Vis بود، استفاده شد.

یافته‌ها: مدل سینتیکی مرتبه اول تغییرات غلظت علف‌کش کلوپیرالید را با زمان به خوبی پیش‌بینی کرد. ٥٦ روز بعد از سم‌پاشی، مقدار نفوذ عمقی این علف‌کش در خاک هر دو مزرعه،

حداکثر تا عمق ۳٤ سانتی‌متری بود. نتایج نشان داد که خاک زیرسطحی بخش شرقی (لوم‌شنی) نسبت به بخش غربی (لوم)، درشت بافت‌تر بود. مقادیر ثابت سرعت تجزیه (k) در مزرعه غربی در بخش سطحی و زیرسطحی، به‌ترتیب ۰/۰٦ و ۰/۰٤ و در مزرعه شرقی در بخش سطحی و زیرسطحی به‌ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۳ بود. نیمه‌عمر کلوپیرالید (DT_{50}) در مزرعه غربی در بخش سطحی و زیرسطحی، به‌ترتیب ۱۲ و ۱۸ روز و در مزرعه شرقی در بخش سطحی و زیرسطحی به‌ترتیب ۱۳ و ۲٦ روز به‌دست آمد. مقدار شاخص GUS نیز در هر دو مزرعه بزرگ‌تر از ۲/۸ به‌دست آمد که بیانگر خطر آبشویی این علف‌کش می‌باشد. نتایج آنالیز باقی‌مانده کلوپیرالید در نمونه‌های آب چاه، بیانگر عدم وجود علف‌کش در آن‌ها بود.

نتیجه‌گیری: در شرایط مزرعه‌ای، آبشویی علف‌کش نقش مهمی در پیش‌بینی بقایای آن در خاک دارد. هم‌چنین، مواد آلی، روند تجزیه کلوپیرالید را تسریع و نیمه‌عمر آن را کاهش می‌دهد. ارزیابی خطر آلودگی کلوپیرالید با مدل جوری نیز نشان داد که کاربرد آن در مناطقی که میزان مواد آلی خاک کم‌تر از یک درصد، بافت خاک سبک و ظرفیت نگهداشت آب پایین است باید با احتیاط صورت گیرد.

استناد: نیک‌روش، مهدیه، موحدی نایینی، علیرضا، عبداللهی، کلثوم، کمکی، چوقی بایرام (۱۴۰۳). ارزیابی عمق آبشویی و روند تجزیه علف‌کش کلوپیرالید در خاک مزارع کلزا در اطراف خلیج گرگان. *نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار*، ۱۴ (۲)، ۱۰۱-۸۷.
DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21717.2118

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

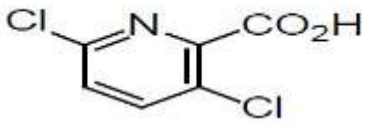
© نویسندگان.

مقدمه

رشد روزافزون جمعیت و نیاز آن‌ها به غذا و عدم امکان افزایش سطح زمین‌های زراعی منجر به استفاده از عواملی در تولید محصولات زراعی شده است که عملکرد آن‌ها را در واحد سطح افزایش دهند (۱). در این ارتباط، افزایش کاربرد آفت‌کش‌ها از مهم‌ترین پیامدهای افزایش تقاضای محصولات کشاورزی بوده است؛ به‌طوری‌که در طی پنجاه سال گذشته، این ترکیبات شیمیایی جزء مهم‌ترین و ضروری‌ترین نهاده‌های دنیای کشاورزی بوده‌اند. در بین آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها جزء پرمصرف‌ترین آفت‌کش‌های کشاورزی هستند که نقش مهمی در تولید محصولات کشاورزی دارند. علی‌رغم تمام مزیت‌های اقتصادی و کارا بودن علف‌کش‌ها در بازدهی تولید، آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از کاربرد غیراصولی و بی‌رویه آن‌ها، از مهم‌ترین چالش‌های کشاورزی امروزی می‌باشد. کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌هایی که در زمین‌های کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در اثر آبیاری و بارندگی به درون خاک منتقل می‌شوند و ممکن است موجب آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی، تخریب ساختمان خاک و مشکلاتی در خصوص سلامتی انسان و دیگر موجودات زنده شوند (۲).

به‌همین دلیل، پژوهش‌گران مختلف برای کاهش اثرات سوء زیست‌محیطی و بهینه‌سازی فعالیت‌های کشاورزی، در پژوهش‌های متعدد سرنوشت و واکنش‌های این سموم را در خاک و آب بررسی کرده‌اند (۳، ٤ و ٥). باقی‌مانده علف‌کش در خاک و بروز اثرات ناخوشایند آن بر کشت‌های بعدی از دیگر مشکلات مصرف علف‌کش‌ها است. این مسأله در کشور ما دارای اهمیت است زیرا شرایط خاک‌های کشور مانند خشکی، کم بودن مواد آلی، سردی زمستان و فقدان ریزجانداران به گونه‌ای است که علف‌کش‌ها در آن دوام زیادی خواهند داشت. امروزه، نفوذ علف‌کش‌ها به منابع آب‌های زیرزمینی یکی از دغدغه‌های بزرگ کشورهای پیشرفته است. به‌گونه‌ای که مصرف برخی از علف‌کش‌ها که به‌راحتی به درون خاک نفوذ می‌کنند، در برخی از کشورهای اروپایی ممنوع و یا محدود شده است. به‌طورکلی تجزیه شیمیایی، تجزیه زیستی، تبخیر و تصعید، آبشوبی، رواناب سطحی، جذب توسط کلوئیدهای خاک و گیاه فرایندهای اصلی تعیین‌کننده سرنوشت علف‌کش‌ها در خاک هستند که در بین آن‌ها تجزیه شیمیایی و زیستی مهم‌تر هستند (۱).

کلوپیرالید (۳، ٦- دی کلروپیکولینیک اسید) یک علف‌کش سیستمیک و انتخابی از نوع اکسین از گروه پیریدین کربوکسیلیک اسید است که در اواسط سال ۱۹۷۰ معرفی شد. این علف‌کش دارای دو شکل تجارتی لونترال و واچ با فرمولاسیون ۳۰ درصد مایع محلول (SL) می‌باشد و برای کنترل علف‌های هرز پهن‌برگ یک‌ساله و چندساله در بسیاری از محصولات مرتعی و زراعی مانند کاسنی، هفت بند، لگوم و چتریان در مزارع چغندرقند، کلزا، ذرت، غلات (گندم، یولاف، جو)، خردل، پیاز، کرفس، توت‌فرنگی و غیره کاربرد دارد (٦). شکل ۱ ساختمان شیمیایی کلوپیرالید را نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی علف‌کش کلوپیرالید.

Figure 1. Chemical structure of clopyralid herbicide.

بقایای کلوپیرالید داری حلالیت زیاد در خاک و کاملاً متحرک هستند و قابلیت آبشویی بالایی دارند. ناتوانی کلوپیرالید در اتصال به خاک و پایداری آن دلالت بر این دارد که قابلیت آبشویی به آب‌های زیرزمینی و یا آلوده کردن منابع آب سطحی و گونه‌های گیاهی را دارد (۷، ۸). مطالعات متعددی نشان داده‌اند کلوپیرالید به‌دلیل دارا بودن ساختار زنجیره‌های جانبی اسیدکربوکسیلیک و خاصیت اسیدی ضعیف، به‌راحتی شسته شده و در خاک انتقال می‌یابد (۸، ۹). ساکالین و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند که این علف‌کش نسبتاً در خاک متحرک است و می‌تواند از خاک شسته شده و وارد آب‌های زیرزمینی گردد (۹).

متوسط نیمه‌عمر کلوپیرالید در خاک یک تا دو ماه است اما بسته به نوع خاک، دما، رطوبت و میزان کاربرد می‌تواند از یک هفته تا یک سال متغیر باشد (۱۰، ۱۱). در خاک‌های مناطق گرم و مرطوب، با کاربرد مقدار کم‌تر سم، کلوپیرالید را در یک دوره نسبتاً کوتاه از دست می‌دهند، در حالی‌که کاربرد آن در خاک‌های سرد و خشک یا خاک‌های غرقاب و با میزان بیش‌تر، بقایای کلوپیرالید ممکن است برای چندین سال باقی بماند (۱۲). احمد و همکاران (۲۰۱٤) نیز بیان نمودند که اتلاف کلوپیرالید در محیط خاک عمدتاً توسط فرآیندهای میکروبی و محیطی مانند دما، محتوای آب خاک و شیوه‌های مختلف مدیریتی کنترل می‌شود (۱۳).

علف‌کش کلوپیرالید در محصولات کشاورزی به‌صورت گسترده استفاده می‌شود. ازسوی دیگر، تا کنون، در ارتباط با سرنوشت این علف‌کش در خاک مطالعه اندکی در کشور انجام شده است. به‌علاوه، آبشویی زیاد این علف‌کش در خاک و احتمال نفوذ به آب‌های زیرزمینی در مناطق مورد استفاده وجود دارد. بنابراین، این مطالعه با هدف ارزیابی میزان آبشویی، نفوذ و نیمه‌عمر علف‌کش کلوپیرالید در خاک و آب منطقه در شرایط مزرعه‌ای انجام شد.

مواد و روش‌ها

موقعیت منطقه مطالعاتی: این مطالعه در دو مزرعه در شهرستان بندرگز در غرب استان گلستان، بین عرض جغرافیایی ۳٦ درجه و ٤٤ دقیقه تا ۲۷ درجه و ۷۹ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ٥٤ درجه و ۰۲ دقیقه تا ۱٤ درجه و ٦۳ دقیقه شرقی انجام شده است. این منطقه با حداکثر ارتفاع ۱٤ متر از سطح دریا و میانگین بارندگی سالیانه ٦٦ میلی‌متر و میانگین دمای سالیانه آن در حدود ۱۲/۳ °C می‌باشد. دو مزرعه کلزا واقع در غرب و شرق منطقه موردنظر جهت ارزیابی آبشویی و روند تجزیه علف‌کش کلوپیرالید در محیط خاک در شرایط مزرعه‌ای و هم‌چنین بررسی میزان باقی‌مانده سم در آب‌های زیرزمینی اطراف آن‌ها در نظر گرفته شد.

نمونه‌برداری: در ابتدا، پس از بازدیدهای میدانی، به‌دلیل وسعت فعالیت‌های کشاورزی در منطقه و کشت محصولاتی از جمله کلزا، سویا، گندم، شالیزار و غیره و کاربرد زیاد علف‌کش‌ها، به‌خصوص علف‌کش کلوپیرالید، دو مزرعه تحت کشت کلزا در نظر گرفته شد و از تعدادی نقاط در هر مزرعه به‌صورت تصادفی برای نمونه‌برداری انتخاب شد. پس از مصرف این علف‌کش در مزرعه در اواخر آذر ۱٤۰۰ در زمان‌های ۱، ۱٤، ۲۸، ٥٦، ۸٦ و ۱۱٦ روز بعد از سم‌پاشی، از اعماق صفر تا ۱۷، ۳٤-۱۷، ٥۱-۳٤ و ٦۷-٥۱ سانتی‌متر با سه تکرار در هر مزرعه نمونه‌برداری گردید. نمونه‌های خاک در کیسه‌های پلاستیکی جمع‌آوری و پس از ثبت اطلاعات هر نمونه برای آنالیز شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شدند.

نمونه‌گیری از آب چاه‌ها نیز از چهار حلقه چاه در پنج مرحله در زمان‌های آبان و اسفند ۱٤۰۰ و

اردیبهشت، خرداد و تیر ۱۴۰۱ انجام شد. از ظروف شیشه‌ای تیره‌رنگ ۱/۵ لیتری که از قبل به‌ترتیب توسط مواد شوینده، آب شرب، اسید نیتریک و آب مقطر شسته شده بود، برای جمع‌آوری نمونه‌های آب استفاده شد. پس از افزودن ۲۵ میلی‌لیتر محلول دی‌کلرومتان به هر نمونه به‌منظور جلوگیری از تجزیه سموم تا زمان انجام مراحل آزمایشگاهی، درب ظروف با پارافیلم بسته شد. بر روی هر بطری اطلاعاتی از جمله نام منطقه و تاریخ نمونه‌برداری ثبت گردید. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، در یخچال با دمای ۲-٤ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. موقعیت استقرار ایستگاه‌های نمونه‌برداری نیز ثبت شد.

در خاک‌های نمونه‌برداری‌شده برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت خاک به روش هیدرومتری، مقدار کربن آلی به روش والکی بلک و جرم مخصوص ظاهری به روش کلوخه اندازه‌گیری گردید.

اندازه‌گیری باقی‌مانده علف‌کش

استخراج کلوپیرالید از خاک: به‌منظور استخراج کلوپیرالید از خاک، ۲۰ گرم از هر نمونه با ۲ گرم پودر کلسیم هیدروکسید مخلوط شد و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و با شیکر به‌مدت یک ساعت تکان داده شد. سپس مایع شفاف رویی آن را داخل یک ارلن تمیز ریخته و این مراحل را دوبار دیگر با ۲۵ میلی‌لیتر آب تکرار شد و محلول شفاف رویی آن‌ها با همدیگر مخلوط شده و با اسیدسولفوریک غلیظ تا pH زیر ۲ اسیدی گردید. محلول اسیدی شده را با ۱۰۰ میلی‌لیتر (۵۰+۲۵+۲۵) دی‌کلرومتان: اتانول (V/V۱۹:۱) به دکانتور انتقال داده و فاز آلی و فاز آبی جدا گردید. مجموع فاز آلی حاصل با سدیم سولفاته بدون آب با استفاده از یک دستگاه تبخیرکننده چرخشی خلأ (روتاری) در دمای ٤۰ درجه سانتی‌گراد تا یک میلی‌لیتر تبخیر شد. باقی‌مانده در ۲ میلی‌لیتر متانول حل شد. شناسایی و تعیین غلظت سم به روش فاز معکوس مایع با کارایی بالا (HPLC) انجام شد (١٤).

استخراج کلوپیرالید از آب: جهت استخراج کلوپیرالید از آب، ۱۰۰ میلی لیتر نمونه آب با افزودن اسید سولفوریک غلیظ به pH زیر ۲ اسیدی شد. محلول اسیدی شده با ۷۵ میلی‌لیتر (٤۰ + ۲۰ + ۱۵ میلی‌لیتر) کلروفرم استخراج شد. دکانتور به خوبی تکان داده شد و دو فاز آلی و آبی از هم جدا شدند. لایه‌های آلی در یک ارلن ادغام شدند. لایه آلی ترکیب شده با سدیم سولفاته بدون آب با استفاده از یک دستگاه تبخیرکننده چرخشی خلأ (روتاری) در دمای ٤۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر شد. باقی‌مانده در ۲ میلی‌لیتر متانول حل شد و تحت آنالیز HPLC قرار گرفت (١٤).

شرایط کروماتوگرافی: دستگاه HPLC مورد استفاده در این آزمایش به همراه پمپ با مدل L7100 ساخت شرکت مرک هیتاچی مجهز به آشکارساز UV-Vis و یک ستون فاز معکوس (C18 به طول ۲۵ و قطر ٤/۵ سانتی‌متر) بود. فاز متحرک شامل متانول: استونیتریل (v/v۹:۱) با اسید استیک ۰/۰۲ درصد بود. سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر بود. طول موج حداکثر جذب ۲۲۹ نانومتر زمان بازداری ۵/۳ دقیقه تعیین شد.

تهیه محلول‌های استاندارد: محلول استوک کلوپیرالید (۱۰۰۰ $\mu g\ ml^{-1}$) با حل کردن ۱۰ میلی‌گرم کلوپیرالید در ۱۰ میلی‌لیتر متانول تهیه شد. محلول‌های کاری با رقت ۰/۰۵ $\mu g\ ml^{-1}$ تا ۱ با رقیق‌سازی محلول استوک با متانول تهیه شد. قبل از تزریق نمونه‌های مجهول به دستگاه، محلول‌های استاندارد تهیه و پس از تزریق به دستگاه، محل ظهور پیک کلوپیرالید مشخص شد.

تجزیه و تحلیل‌های آماری

برآورد نیمه‌عمر: به‌منظور برآورد نیمه‌عمر (DT_{50}) و زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد کلوپیرالید (DT_{90}) در دو مزرعه، برازش داده‌ها به معادله سینیتیکی مرتبه اول انجام شد (رابطه ۱):

$$C_t=C_o \exp^{(-kt)} \quad (۱)$$

که در آن، C_t غلظت علف‌کش در زمان t (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، C_o غلظت اولیه علف‌کش (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، k ثابت سرعت تجزیه (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بر روز) هستند.

نیمه‌عمر (DT_{50}) و زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد علف‌کش (DT_{90}) (بر حسب روز) با توجه به ثابت سرعت تجزیه (k) برآورده‌شده از رابطه ۱، به‌ترتیب با رابطه‌های ۲ و ۳ محاسبه می‌شود (۱۵، ۱٦).

$$DT50 = \frac{\ln 2}{k} \quad (۲)$$

$$DT90 = \frac{\ln 10}{k} \quad (۳)$$

طبقه‌بندی جهانی پذیرفته‌شده‌ای برای ماندگاری محیطی علف‌کش‌ها وجود ندارد. با این حال، روبرتز (۱۹۹٦) از شاخص نیمه‌عمر علف‌کش‌ها در خاک برای طبقه‌بندی آن‌ها استفاده کرده است و بر این اساس، علف‌کش‌ها به چهار گروه ناپایدار (نیمه‌عمر کم‌تر از ۵ روز)، کمی پایدار (۵ تا ۲۱ روز)، پایداری متوسط (۲۲ تا ٦۰ روز) و پایداری بالا (نیمه‌عمر بیش‌تر از ٦۰ روز) تقسیم می‌شوند (۱۷).

هم‌چنین، برای برآورد ضریب توزیع آب- کربن آلی خاک از رابطه ٤ استفاده شد (۱۸). در این رابطه k_{oc} ضریب توزیع آب- کربن آلی خاک ($cm^3\ g^{-1}$ OC)، K_d ضریب توزیع آب- خاک ($cm^3\ g^{-1}$ soil) و OC کسر کربن آلی خاک است.

$$k_{OC} = \frac{k_d}{OC} \quad (٤)$$

به‌منظور برآورد خطر تحرک علف‌کش از شاخص GUS[1] طبق رابطه ۵ استفاده شد (۱۹). این شاخص برای برآورد پتانسیل آبشویی علف‌کش به سه دسته تقسیم می‌شود (جدول ۱).

$$GUS=\log DT50[4-\log K_{oc}] \quad (۵)$$

جدول ۱- ارزیابی شاخص GUS.

Table 1. Evaluation of GUS index.

ارزیابی Evaluation	برآورد عددی شاخص Numerical estimation of index
کم Low	<1.8
متوسط Moderate	1.8-2.8
زیاد High	> 2.8

1- Groundwater Ubiquity Score

تعیین خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی با استفاده از مدل جوری[1]: امروزه یکی از روش‌های تعیین آسیب‌پذیری آب‌های زیرزمینی توسط علف‌کش‌ها استفاده از چارت‌های خطر آلودگی می‌باشد که برای شرایط مختلف آب و هوایی ترسیم می‌شود. چارت خطرپذیری جوری یک مدل ریاضی از فرآیند شستشوی علف‌کش در خاک جهت برآورد پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی توسط علف‌کش می‌باشد که براساس رابطه ٦ محاسبه می‌شود (٢٠).

$$\frac{Mt}{M0} = \exp(-\frac{\ln(2) * l * (\theta + \rho b * Foc * koc)}{Jw * DT50}) \quad (٦)$$

در این مدل، عمق خاک (L)، شدت جریان آبشویی (Jw)، کسر رطوبتی خاک (θ)، چگالی ظاهری خاک (ρb)، کسر کربن آلی خاک (Foc)، ضریب توزیع آب- کربن آلی خاک (Koc) و نیمه‌عمر علف‌کش (DT_{50}) در دو شرایط محیطی پتانسیل بالا و پایین آلودگی مطابق جدول ٢ در نظر گرفته می‌شود و انتقال علف‌کش به آب زیرزمینی پیش‌بینی می‌گردد.

در مدل جوری، خطر آلودگی آب زیرزمینی توسط علف‌کش براساس نیمه‌عمر و میزان ضریب توزیع و شرایط محیطی سنجیده می‌شود. به‌همین منظور، ابتدا با استفاده از رابطه ریاضی جوری (رابطه ٦) و شرایط محیطی پرخطر و کم‌خطر آلودگی (جدول ٢) و نیمه‌عمرهای فرضی بین ($١٠^{٤}$-$١٠^{٠}$) روز، میزان ضریب توزیع آب- کربن آلی خاک (Koc) با فرض $\left(\beta = \frac{Mt}{M0} < 0.0001\right)$ محاسبه می‌شود و پس از محاسبات ریاضی، چارت خطرپذیری جوری بر مبنای شرایط پیش فرض جوری براساس Koc و DT_{50} توسط نرم‌افزار اکسل ترسیم می‌گردد. سپس، با توجه به ویژگی‌های علف‌کش مورد آزمایش (Koc و DT_{50}) بر روی چارت منتقل و خطر آسیب‌پذیری آن برآورد می‌شود.

جدول ٢- پارامترهای محیطی و خاک در مدل جوری (٢١).

Table 2. Environmental and soil parameters in Jury model (21).

پتانسیل بالای آلودگی High contamination potential	پتانسیل پایین آلودگی Low contamination potential	شرایط محیطی و خاک Environmental conditions and soil
1500	1200	چگالی ظاهری ($kg\ m^{-3}$) bulk density ($kg\ m^{-3}$)
0.2	0.5	کسر حجمی رطوبت خاک Volume fraction of soil moisture
0.005	0.03	کسر کربن آلی خاک Fraction of soil organic carbon
0.5	1	عمق خاک (m) soil depth (m)
2.8×10^{-3}	1.4×10^{-3}	شدت جریان ($m\ d^{-1}$) Flow intensity ($m\ d^{-1}$)

1- Jury Model

نتایج و بحث

جدول ۳ برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مزارع مورد مطالعه را نشان می‌دهد. براساس این جدول، خاک سطحی و زیرسطحی مزرعه غربی، لوم و بخش سطحی و زیرسطحی مزرعه شرقی به‌ترتیب، لوم و لوم‌شنی می‌باشند. مقدار کربن آلی در مزرعه غربی در بخش سطحی و زیرسطحی به‌ترتیب ۱/٤٥ و ۱/۱۳ درصد و در مزرعه شرقی در بخش سطحی و زیرسطحی، به‌ترتیب ۱/۲۰ و ۰/۹۰ درصد بود.

پارامترهای مورد بررسی علف‌کش کلوپیرالید در جدول ٤ نشان داده شده است. مقدار ثابت سرعت تجزیه (k) در مزرعه غربی در بخش سطحی و زیرسطحی به‌ترتیب ۰/۰٦ و ۰/۰٤ و در مزرعه شرقی در بخش سطحی و زیرسطحی به‌ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بر روز بود. نیمه‌عمر کلوپیرالید (DT_{50}) در مزرعه غربی در بخش سطحی و زیرسطحی، به‌ترتیب ۱۲ و ۱۸ روز و در مزرعه شرقی در بخش سطحی و زیر سطحی، به‌ترتیب ۱۳ و ۲٦ روز بود (جدول ٤).

نتایج این مطالعه نشان داد که خاک‌های سطحی هر دو مزرعه نسبت به خاک‌های زیرسطحی، سرعت تجزیه بیش‌تر و نیمه‌عمر کم‌تری دارند. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است مقدار مواد آلی در خاک سطحی هر دو مزرعه نسبت به خاک زیرسطحی بیش‌تر است. افزایش مواد آلی، روند تجزیه کلوپیرالید را تسریع و نیمه‌عمر آن را کاهش می‌دهد.

ایزدی و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که تجزیه آترازین در خاک رس‌سیلتی به مراتب بیش‌تر از خاک لوم‌شنی است و مواد آلی نقش مهمی در سرعت تجزیه آترازین داشت. به‌دلیل این‌که مواد آلی با تأثیر بر فعالیت میکروبی خاک، روند تجزیه آترازین را تسریع و نیمه‌عمر آن را به‌شدت کاهش می‌دهد (۲۱).

در خاک‌های با بافت سنگین‌تر به‌دلیل افزایش مقدار رس، جذب‌سطحی آفت‌کش‌ها بیش‌تر خواهد شد که این مسأله در کاهش آبشویی آفت‌کش و آلودگی منابع زیرزمینی مؤثر است ولی دسترسی ریزموجودات را برای تجزیه آن کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، افزایش درصد رس تجزیه شیمیایی (هیدرولیز) آفت‌کش را افزایش می‌دهد (۲۲).

مواد آلی نیز نقش مهمی در فرایند جذب علف‌کش‌ها دارند. از یک‌سو، جذب علف‌کش‌ها توسط موادآلی خاک سبب کاهش انتقال آن‌ها در پروفیل خاک می‌شود و این مهم در کاهش آلودگی آب‌های زیرزمینی مؤثر است و از سوی دیگر، با افزایش مواد آلی خاک، فعالیت میکروبی آن به‌دلیل فراهمی قندها و اسیدهای آمینه تشدید می‌شود که این مسأله در تجزیه علف‌کش‌ها مهم است (۲۳).

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های منطقه مورد مطالعه.

Table 3. Physicochemical characteristics of the studied soils.

	عمق Depth	بافت خاک Soil Texture	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	چگالی ظاهری Pb	کربن آلی OC
	cm	-	%	%	%	g cm^{-3}	%
مزرعه غربی Western farm	0-17	لوم (Loam)	29.12	44.00	26.88	1.40	1.45
	17-34	لوم (Loam)	31.12	44.00	24.88	1.43	1.13
مزرعه شرقی Eastern farm	0-17	لوم (Loam)	41.00	37.40	21.60	1.45	1.20
	17-34	لوم شنی (Sandy loam)	52.40	27.64	19.96	1.56	0.90

جدول ٤- پارامترهای مورد بررسی علف‌کش کلوپیرالید.

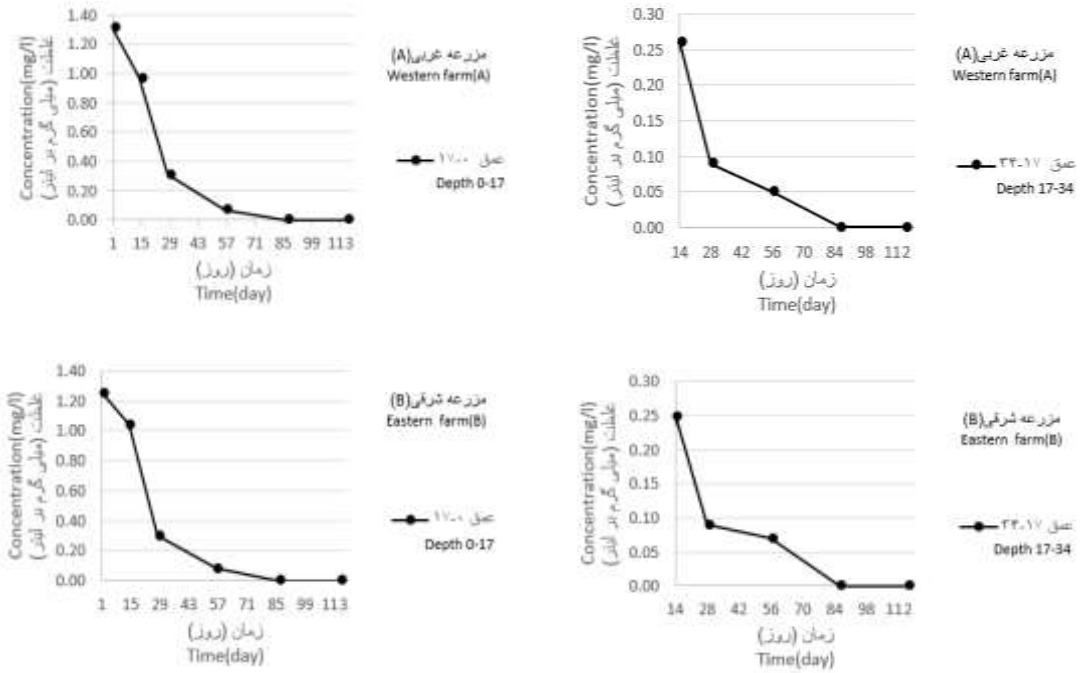
Table 4. The investigated parameters of clopyralid herbicide.

منطقه مورد بررسی	عمق Depth	ضریب توزیع آب- کربن آلی Koc	ثابت سرعت تجزیه k	نیمه‌عمر علف‌کش DT_{50}	زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد علف‌کش DT_{90}	خطر تحرک علف‌کش GUS
-	سانتی‌متر	$cm^3\ g^{-1}$ OC	بر روز	روز	روز	-
مزرعه غربی Western farm	0-17	3.45	0.06	12	41.87	3.81
	17-34	4.42	0.04	18	60.59	4.23
مزرعه شرقی Eastern farm	0-17	4.17	0.05	13	43.45	3.77
	17-34	5.56	0.03	26	85.28	4.59

ژائو و همکاران (۲۰۱۱) به‌منظور بررسی دینامیک باقی‌مانده کلوپیرالید و پیکلورام در گیاه کلزا و خاک مزرعه نشان دادند که موقعیت جغرافیایی و شرایط آزمایشی نقش مهمی در الگوی اتلاف و نیمه‌عمر این دو علف‌کش دارد. تحت شرایط شبیه‌سازی آزمایشگاهی، کلوپیرالید و پیکلورام نیمه‌عمر نسبتاً بیش‌تری داشتند؛ به‌طوری‌که نیمه‌عمر کلوپیرالید در خاک در شرایط مزرعه‌ای و شرایط آزمایشگاهی به‌ترتیب ۲/۵۳ و ۵/۱۷ روز گزارش شد. آن‌ها، هم‌چنین نشان دادند که کلوپیرالید در خاک زمین‌هایی که سابقه کشت‌وکار دارند، نیمه‌عمر کم‌تری دارد (٢٤). از آن‌جایی‌که جمعیت میکروبی در لایه سطحی خاک مزارع کشاورزی به‌دلیل کشت‌وکار، غنی است، احتمالاً تجزیه‌زیستی نقش مهمی در این راستا دارد (٢١).

تاندون و سینق (۲۰۲۲) نیز به‌منظور ارزیابی رفتار باقی‌مانده علف‌کش کلوپیرالید در خاک و چغندرقند، با معادله سینتیکی درجه اول، نشان دادند که در شرایط مزرعه این علف‌کش در خاک، دارای نیمه‌عمر ۱۳/۳۹ روز می‌باشد و پس از آن به‌سرعت از بین رفت. آن‌ها هم‌چنین بیان نمودند که کلوپیرالید دارای پایداری کم تا متوسط بوده و در خاک‌های لومی تحت شرایط اقلیمی نیمه‌گرمسیری و مرطوب مدت زیادی دوام ندارد که با نتایج این مطالعه نیز مطابقت دارد (۵).

شکل ۲ مقدار نفوذ عمقی کلوپیرالید در خاک دو مزرعه در عمق‌های صفر تا ۱۷ و ٣٤-۱۷ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. نتایج نشان دادند که این عف‌کش حداکثر تا حدود ٥٦ روز بعد از سم‌پاشی و تا عمق ٣٤ سانتی‌متری نفوذ کرده است (شکل ۲).



شکل ۲- متوسط غلظت کلوپیرالید در عمق‌های ۰-۱۷ و ۱۷-۳٤ و زمان‌های مختلف در مزارع مورد مطالعه (غربی (A) و شرقی(B)) منطقه.

Figure 2. The average concentration of clopyralid at depths of 0-17 and 34-17 and different times in the studied fields (West (A) and East (B)) of the region.

به‌نظر می‌رسد با توجه به افزایش میزان بارندگی، بعد از اعمال علف‌کش در زمین که در فصول پاییز و زمستان انجام شده بود، به‌مرور کلوپیرالید از لایه‌های سطحی شسته شده و به‌همراه جریان آب نهایتاً تا دومین عمق نمونه‌برداری (۱۷-۳٤ سانتی‌متری) انتقال یافته است (شکل ۲). در شرایط مزرعه‌ای، آبشویی علف‌کش از مهم‌ترین فرایندهای تعیین‌کننده سرنوشت آن به‌شمار می‌رود، نقش مهمی در تعیین و پیش‌بینی بقایای آفت‌کش از لایه سطحی خاک دارد. این مهم به‌ویژه در خاک‌های درشت بافت که قابلیت آبشویی بالاتری دارند، نمود بیش‌تری دارد (۲۱).

کلوپیرالید از علف‌کش‌هایی است که قابلیت آبشویی بالایی دارد و در شرایط مزرعه بخشی از آن از لایه سطحی خاک شسته شده و از دسترس خارج می‌شود (۲٤). از سوی‌دیگر، مطالعات دیگر نشان داده‌اند که کلوپیرالید متحرک است، اما به‌طورکلی در ۳۰ سانتی‌متری بالای خاکرخ باقی می‌ماند (۷، ۱۰) که با نتایج ما مطابقت دارد.

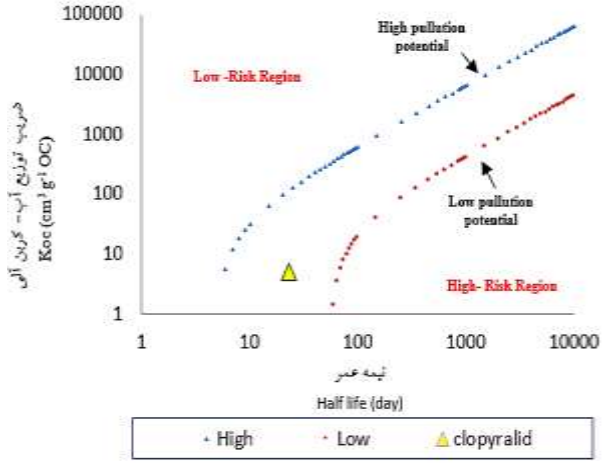
مقادیر پارامتر GUS در خاک‌های هر دو مزرعه بالاتر از ۲/۸ می‌باشد که نشان‌دهنده تحرک کلوپیرالید در هر دو خاک است (جدول‌های ۱ و ٤). احتمالاً به‌دلیل این‌که مزارع مورد مطالعه تحت کشت بوده‌اند و جمعیت میکروبی نیز بالا بوده است تجزیه زیستی نقش مهمی در اتلاف کلوپیرالید در خاک داشته است.

نتایج آنالیز باقی‌مانده کلوپیرالید در نمونه‌های آب نیز بیانگر عدم وجود علف‌کش در آن‌ها بود. تاندون و سینق (۲۰۲۲) نیز با بررسی میزان باقی‌مانده علف‌کش کلوپیرالید در خاک و آب، نشان دادند که باقی‌مانده کلوپیرالید در آب وجود نداشت که با نتایج این مطالعه مطابقت داشت (۵).

برای پیش‌بینی خطر آلودگی کلوپیرالید با مدل جوری (۲۰) مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شد و

چارت جوری در این شرایط ترسیم شد و خطر آلودگی آب زیرزمینی با کلوپیرالید با توجه به مشخصات پایه آن (DT_{50} و k_{OC}) ارزیابی شد.

براساس شکل ۳ علف‌کش کلوپیرالید در زیر منحنی پتانسیل بالای آلودگی و بالای منحنی پتانسیل پایین آلودگی قرار دارد و در نتیجه کاربرد آن‌ها در مناطقی از منطقه مورد مطالعه که میزان مواد آلی خاک کم‌تر از یک درصد، بافت‌خاک سبک، و ظرفیت نگهداشت آب پایین است باید با احتیاط صورت گیرد؛ به‌دلیل این‌که در این مناطق در صورت وقوع بارندگی شدید و با توجه به حلالیت و آبشویی بالای این علف‌کش، خطر آلودگی آب زیرزمینی وجود خواهد داشت. عبداللهی و همکاران (۲۰۱۹) با ارزیابی آفت‌کش‌های مصرفی در استان گلستان با مدل جوری نشان دادند که برای کلوپیرالید، احتمال آلودگی آب زیرزمینی در مناطقی از استان گلستان که دارای پتانسیل بالای آلودگی می‌باشند امکان‌پذیر است (۲۵) که با نتایج این پژوهش مطابقت داشت.



شکل ۳- پیش‌بینی آلودگی آب زیرزمینی با آفت‌کش کلوپیرالید در منطقه مورد مطالعه.

Figure 3. Prediction of groundwater contamination with clopyralid herbicide in the study area.

نتیجه‌گیری کلی

بررسی مقدار نفوذ عمقی کلوپیرالید در خاک دو مزرعه نشان داد که این علف‌کش حداکثر تا حدود ٥٦ روز بعد از سم‌پاشی تا عمق ٣٤ سانتی‌متری نفوذ کرده است، به‌طوری‌که بعد از کاربرد علف‌کش در زمین، با افزایش میزان بارندگی به مرور کلوپیرالید از لایه‌های سطحی شسته شده و به‌همراه جریان آب به عمق‌های پایین‌تر انتقال می‌یابد که هرچه بافت خاک سبک‌تر باشد، قابلیت آبشویی بالاتری دارند. نتایج نشان دادند که بافت خاک بر سرعت تجزیه کلوپیرالید تأثیر دارد. به‌طوری‌که سرعت تجزیه این علف‌کش در خاک زیرین بخش شرقی که سبک‌تر است کم‌تر می‌باشد. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش موادآلی، روند تجزیه کلوپیرالید را تسریع و نیمه‌عمر آن را کاهش می‌دهد؛ به‌طوری‌که خاک‌های سطحی که دارای مواد آلی بالاتری هستند، سرعت تجزیه بیش‌تر و نیمه‌عمر کم‌تری دارند.

ارزیابی خطر آلودگی کلوپیرالید با مدل جوری نیز نشان داد که کاربرد آن‌ها در مناطقی که میزان مواد آلی خاک کم‌تر از یک درصد، بافت خاک درشت و ظرفیت نگهداشت آب پایین است باید با احتیاط صورت گیرد.

منابع

1. Beulke, S., Benium, W., Brown, C. D., Mitchell, M., & Alker, A. (2005). Evaluation of simplifying assumptions on pesticide degradation in soil. *Journal of Environmental Quality*, 34 (6), 1933-1943. **doi.org/10.2134/jeq2004.0460.**
2. Izadi Darbandi, E. (2016). A review of the fate of herbicides and their sustainability in agricultural ecosystems. *science and management*, the 7th Iran Weed Science Conference. 21p. **url: https://conference.areeo.ac.ir.** [In Persian]
3. Khodadadi, M., Samadi, M. T., Rahmani, A. R., Maleki, R., Allahresani, A., & Shahidi, R. (2010). Determination of organophosphorous and carbamat pesticides residue in drinking water resources of Hamadan in 2007. *Iranian Journal of Health and Environment*, 2 (4), 250-257. **url: https://api. semanticscholar.org/CorpusID:56346205.** [In Persian]
4. ElSayed, E. M., & Prasher, S. O. (2013). Effect of the presence of nonionic surfactant Brij35 on the mobility of metribuzin in soil. *Journal of Applied Science*, 3 (2), 469-489. **doi.org/10. 3390/app3020469.**
5. Tandon, S., & Singh, A. (2022). Residue Behavior of Clopyralid Herbicide in Soil and Sugar Beet Crop under Subtropical Field Conditions. *Journal of food protection*, 85 (5), 735-739. **doi.org/ 10. 4315/JFP-21-355.**
6. Schütz, H., Vedder, R., Düring, A., Weissbecker, B., & Hummel, H. E. (1996). Analysis of the herbicide clopyralid in cultivated soils Author links open overlay panels. *Journal of Chromatography A*, 754, 265-271. **doi. org/10.1016/S0021-9673(96)00156-2.**
7. Bergstrom, L., McGibbon, A., Day, S., & Snel, M. (1991). Leaching potential and decomposition of clopyralid in Swedish soils under field conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10 (5), 563-571. **doi.org/10.1002/etc. 5620100502.**
8. Bukun, B., Shaner, D. L., Nissen, S. J., Westra, P., & Brunk, G. (2010). Comparison of the Interactions of Aminopyralid vs. Clopyralid with Soil. *Weed Science*, 58 (4), 473-477. **url: http//www.jstor.org/stable/40891264.**
9. Sakaliene, o., Rice, P. J., Koskinen, W. C., & Blazauskiene, G. (2011). Dissipation and Transport of Clopyralid in Soil: Effect of Application Strategies. Journal of *Agricultural and Food Chemistry*, 59, 7891-7895. **doi.org/10. 1021/jf2012503.**
10. Bovey, R. W., & Richardson, C. W. (1991). Dissipation of clopyralid and picloram in soil and seep flow in the Blacklands of Texas. *Journal of Environmental Quality*, 20, 528-531. **doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000030005x.**
11. Cox, L., Walker, A., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (1996). Measurement and simulation of the movement of thiazafluron, clopyralid and metamitron in soil columns. *Weed Research*, 5, 419-429. **doi.org/10.1111/ j.1365_ 3180.1996.tb01671.x.**
12. Pik, A. J., Peake, E., Strosher, M. T., & Hodgson, G. W. (1977). Fate of 3,6-dichloropicolinic acid in soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 25 (5), 1054-1061. **doi.org/ 10.1021/jf60213a011.**
13. Ahmad, R., James, T. K., Rahman, A., & Patrick, T. (2003). Dissipation of the Herbicide Clopyralid in an Allophanic Soil: Laboratory and Field Studies. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 38 (6), 683-695. **doi.org/ 10.1081/PFC-1200255531.**
14. Singh, A., Tandon, S., & Sand, N. K. (2009). HPLC Determination of Herbicide Clopyralid in Soil and Water. *Pesticide Research Journal*, 21 (2), 187-190. **url: https:// www.indianjournals.com**.
15. Helling, C. S. (2005). The science of soil residual herbicides. Meeting Abstract. P. 3-22 in R.C. Van Acker, ed. Topics in Canadian Weed Science, Vol. 3, Sainte-Anne-de-Bellevue, Quebec: *Canadian Weed Science Society*. 125 p. **url: https://www.ars.usda.gov**.

16. Shaner, D. L., & Henry, W. B. (2007). Field history and dissipation of atrazine and metolachlor in Colorado. *Journal of environmental quality*, 36 (1), 128-134. **doi.org/10.2134/jeq2006.0160.**
17. Roberts, T. R. (1996). Assessing the fate of agrochemicals. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 31 (3), 325-335, **doi.org/10. 1080/03601239609372993.**
18. Muller, K., Magesan, G. N., & Bolan, N. S. (2007). A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment.* 120, 93-116. **doi.org/10.1016/j.agee. 2006.08.016.**
19. Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability Environmental. *Journal of Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 339-357. **doi.org/10.1002/etc. 562000 80411**.
20. Jury, W., Focht, A., Dennis, D., Farmer, A., & Walter, J. (1987). Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indexes of soil-chemical adsorption and Biodegradation. *Journal of Environmental Quality*. 16 (4), 422-428. **doi.org/10.2134/jeq 1987.00472425001600040022x.**
21. Izadi, E., Rashed Mohassel, M. H., Zand, E., Nassiri mohalati, M., & Lakzian, A. (2008). Evaluation of Soil Texture and Organic Matter on Atrazine Degradation. *Environmental Sciences*, 5 (4), 53-64. **url:https://envs.sbu.ac.ir/ article_96870.html.** [In Persian]
22. Itoh, K., Ikushima, T., Suyama, K., & Yamamato, H. (2003). Evaluation of pesticide effects on microbial comunities in a paddy soil comparing with that caused by soil flooding. *Journal of Pesticide Science*, 28, 51-54. **doi.org/10.1584/jpestics.28.51.**
23. Moorman, T. B., Cowan, J. K., Arthur, E. L., & Coats, J. R. (2001). Organic amendment to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility of Soils*, 33, 541-545. **doi.org/10.1007/ s003740100367.**
24. Zhao, P., Wang, L., Chen, L., & Pan, C. (2011). Residue dynamics of clopyralid and picloram in rape plant rapeseed and field soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 86 (1), 78-82. **doi.org/10.1007/ s00128-010-0184-9.**
25. Abdollahi, K., Movahedi Naeini, S. A. R., Barani Motlagh, M., & Roshani, Gh. (2019). Evaluation the risk potential diagram of underground water pollution caused by pesticides using biochar. PhD thesis, Department of Soil Science, *Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources*, Gorgan, Iran. [In Persian]