

ارزیابی مدل‌های LEACHP و PRZM-۳ در شبیه‌سازی غلظت D,۴-۲ در یک خاک

رسی سیلتی تحت دو رژیم آبیاری کلاسیک

مسعود نوشادی*، سجاد جمشیدی و فریده فروهرفر^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۱۲)

چکیده

بررسی انتقال آلاینده‌ها در خاک از جنبه‌های مختلف زیست محیطی مانند آلودگی آبهای زیرزمینی و خاک اهمیت دارد. هدف از این تحقیق اندازه‌گیری غلظت D,۴-۲ در نیمرخ خاک رس سیلتی و شبیه‌سازی آن توسط مدل‌های PRZM-۳ و LEACHP در مزرعه ذرت بود. علف کش D,۴-۲ به مقدار ۳/۵ کیلوگرم در هکتار با سه تکرار روی سطح خاک پاشیده و آبیاری بارانی کلاسیک ثابت با دو تیمار آبیاری کامل و کم آبیاری صورت گرفت. غلظت D,۴-۲ در تیمار آبیاری نرمال در ۸، ۱۳، ۲۳، ۳۷ و ۵۷ روز پس از کاربرد به ترتیب ۱۸/۵، ۱۶/۳۶، ۱۱/۶۷، ۱۰/۷۴، ۸/۴۷ و ۳/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. مدل LEACHP مقدار غلظت را در این زمان‌ها به ترتیب ۲۳/۳۴، ۲۰/۹۳، ۱۶/۷، ۱۶/۳، ۱۲/۹ و ۱۱/۴۱ و مدل PRZM-۳ به ترتیب ۲۱/۲۴، ۱۹/۷۷، ۱۴/۱، ۱۰/۳، ۹/۵۹ و ۵/۰۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی نمود. غلظت D,۴-۲ برای تیمار کم آبیاری در زمان‌های فوق به ترتیب ۲۰/۲، ۱۶/۷، ۱۱/۲۲، ۱۰/۰۵، ۸/۸ و ۷/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد. مدل LEACHP مقدار غلظت در این زمان‌ها را به ترتیب ۲۵/۲۲، ۲۱/۳، ۱۹/۴۳، ۱۸/۵۸، ۱۸/۰۰ و ۱۶/۲۷ و مدل PRZM-۳ به ترتیب ۲۱/۹، ۱۹/۸۹، ۱۴/۲، ۱۰/۶۲، ۹/۶ و ۸/۲۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرد. به‌طور کلی در هر دو تیمار مدل PRZM-۳ کارایی بهتری نسبت به مدل LEACHP داشت.

کلمات کلیدی: آبیاری نرمال، شبیه‌سازی، کم آبیاری

۱. گروه مهندسی آب دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز
*مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: noshadi@shirazu.ac.ir

مقدمه

در طی ۵۰ سال گذشته به دلیل نیاز به افزایش تولید محصولات کشاورزی، آفت‌کش‌ها جزء ضروری فعالیت‌های کشاورزی بوده‌اند. آفت‌کش‌های به‌کار گرفته شده در مزرعه به‌طور غیرمستقیم و از طریق رواناب سطحی و زهکشی وارد آب‌های سطحی شده و اکوسیستم آبی را به خطر می‌اندازند. آب‌های زیرزمینی نیز به علت حرکت آفت‌کش‌ها یا مشتق‌های آن در خاک و شسته شدن آنها آلوده می‌شوند (۸). یکی از بزرگ‌ترین گروه‌های سموم دفع آفات، علف‌کش‌ها می‌باشند. این ترکیبات اهمیت زیادی در تولید محصولات کشاورزی و کنترل علف‌های هرز دارند. ۲,۴-D یکی از معمول‌ترین علف‌کش‌های گروه فنوکسی است. این علف‌کش به‌طور وسیع در کنترل علف‌های هرز پهن برگ در محیط خشکی و آبی قرار می‌گیرد و آلودگی آب و خاک را به دنبال دارد (۱۳).

۲,۴-D نمک سفید کریستالی است، این ترکیب دارای حلقه آروماتیکی با دو اتم کلر در مکان‌های ارتا و پارا است. این علف‌کش به‌عنوان آنیون ارگانیکی در محلول آبی رفتار می‌کند. حلالیت ۲,۴-D در محلول آبی ۰/۹ گرم در لیتر می‌باشد (۲۷). نقطه ذوب ۲,۴-D، ۱۴۰/۵ درجه سانتی‌گراد و فشار بخار آن 8×10^{-6} میلی‌متر جیوه است که این فشار بخار و ثابت قانون هنری ($3/5 \times 10^{-4}$ در pH برابر با ۷) نشان از پتانسیل پایین آن برای تصعید شدن دارد (۲۰ و ۲۲). همچنین pH و دمای پائین، تجزیه ۲,۴-D را کاهش می‌دهد که منجر به پایداری بیشتر آن می‌شود (۲۰ و ۲۸). تجزیه اولیه ۲,۴-D توسط باکتری‌ها صورت می‌گیرد، معدنی شدن و تجزیه نوری نیز می‌تواند در تجزیه آن نقش ایفا کند ولی سرعت تجزیه آن با توجه به جمعیت میکروبی، pH، رطوبت خاک و دما تعیین می‌شود (۱۸ و ۱۲). نیمه عمر ۲,۴-D کوتاه بوده و بین چند روز و چند ماه متغیر است. هر چند باقیمانده‌های آن تا یک سال می‌تواند باقی بماند (۱۶). پایداری ۲,۴-D در محیط زیست به آب خاک، pH، دما، مقادیر مصرف، نوع میکروبی موجود در سیستم بستگی دارد (۲۳).

۲,۴-D میل ترکیبی پایینی در خاک‌های معدنی و رسوبی دارد که عامل بالا بودن میل حرکت و انتقال است. در خاک‌های لوم شنی، شنی، لوم رسی شنی و خاک‌های لوم مقادیر ضریب جذب کلوییدی (K_{oc}) به ترتیب ۷۰، ۷۶، ۵۹ و ۱۱۷ میلی‌گرم در لیتر به دست آمده است (۱۹). مقادیر ضریب پخشیدگی ۲,۴-D در خاک‌های مختلف در دامنه $4/3 \times 10^{-5}$ تا $0/6 \times 10^{-6}$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه محاسبه شده است (۱۹ و ۱۲). جذب و تجزیه ۲,۴-D برای ۱۲۳ نوع خاک در لایه صفر تا ۱۵ سانتی‌متری در منطقه‌ای در کانادا تعیین شد. طبق این بررسی ضریب تغییرات ضریب توزیع آفت‌کش و ضریب جذب کلوییدی برای خاک‌های مختلف به ترتیب ۸۹ و ۵۰ درصد بودند در حالی که ضریب تغییرات معدنی شدن فقط ۷ درصد بود (۱۰). در تحقیق دیگری ۲,۴-D روی زمین‌های کشاورزی بین ۰/۲۸ تا ۲/۳ کیلوگرم در هکتار به کار رفت و منجر به تجمع ۰/۵۶ تا ۴/۶ میلی‌گرم بر لیتر ۲,۴-D شد (۲۶). کاتانو و همکاران (۱) تأثیر رطوبت را روی حرکت و تجزیه ۲,۴-D مورد بررسی قرار دادند و دریافتند رطوبت بیشتر منجر به فعالیت میکروبی و در نتیجه تجزیه بیشتر ۲,۴-D در خاک می‌شود.

استفاده از مدل‌ها در پیش‌بینی حرکت املاح

پنل و همکاران (۱۷) توانایی یکسری از مدل‌ها در انتقال برمید و آلدیکارب (Aldicarb) در خاک مزرعه را بررسی کردند. مدل‌های LEACHP، PRZM-۳ و CMLS مقادیر باقی‌مانده در لایه‌های مختلف را پیش‌بینی کردند ولی هیچ‌کدام توزیع غلظت دقیقی را ارائه ندادند. کاستا و همکاران (۴) نشان دادند که مدل LEACHP در انتقال برمید در حالت غیراشباع و جریان ماندگار از مدل تابع انتقال یا معادله Convection-dispersion موفقی‌تر بود. در یک تحقیق مقایسه‌ای بهترین نتایج به ترتیب برای مدل‌های LEACHP، PRZM-۳ و سپس VARLEACH به دست آمد (۳). فارنهورت و همکاران (۶)، از نسخه ۱۲.۲ PRZM-۳ برای شبیه‌سازی آفت‌کش گلیفوسات (glyphosate) و آفت‌کش ۲,۴-D استفاده کردند. مدل PRZM پیش‌بینی کرد که

نمونه‌برداری از خاک و استخراج آفت‌کش

نمونه‌های دست خورده خاک تا عمق ۱۰۰ سانتی‌متر و لایه‌های ۱۰ سانتی‌متر توسط آگر دستی برداشته شد. برای عصاره‌گیری از نمونه‌های خاک، این نمونه‌ها دردمای اتاق خشک شده و از الک ۱/۲ میلی‌متر عبور داده شدند. ۵۰ گرم از هر نمونه خاک خشک شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر استون خالص (۹۹/۸ درصد) مخلوط شد و به مدت یک ساعت تکان داده شد و سپس مخلوط به قیف بوخنر انتقال داده شد و با استفاده از پمپ خلاء عصاره‌گیری صورت گرفت. حجم فاز آبی در ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه در تبخیر کننده دوار (Rotary Evaporator) کاهش داده شد و سپس با هگزان خالص (۹۹/۸ درصد) به حجم ۵ سانتی‌متر مکعب رسانیده شد (۱۱) و تا زمانی که به دستگاه گازکارماتوگرافی برده شد در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد در بالن‌های شیشه‌ای ۲۵ میلی‌لیتر نگهداری شدند. در هنگام اندازه‌گیری نمونه توسط دستگاه تبخیر کننده دوار کاملاً خشک شده و به مدت ۱۰ دقیقه با ۵ سی‌سی از برموتری فلوراید متانول (BF_۳Methanol) در ۶۰ درجه سانتی‌گراد شد و پس از آن یک سانتی‌متر مکعب هگزان خالص (۹۹/۸ درصد) اضافه شد و نمونه‌ها به داخل دستگاه گازکارماتوگرافی، تزریق شدند.

خصوصیات خاک

قبل از کاشت با توجه به عمق ریشه ذرت، بافت خاک در عمق ۱۶۵ سانتی‌متر با فواصل ۱۰ سانتی‌متری با استفاده از روش هیدرومتری تعیین گردید. همچنین برای تعیین هدایت هیدرولیکی اشباع خاک از روش گلف استفاده شد. دیگر خصوصیات خاک از جمله pH، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی نیز قبل از کاشت توسط روش ریمن و هیگینسان (۲۱) اندازه‌گیری شدند.

کرماتوگرافی گازی (Gas Chromatography)

دستگاه GC مورد استفاده در این تحقیق GC-14A Shimadzu

یک روز پس از کاربرد آفت‌کش گلیفوسات، حتی تحت یک گزینه بارندگی شدید ۳۸۴ میلی‌متری، گلیفوسات در خاک بی‌حرکت می‌ماند. در مقابل برای ۲,۴-D پیش‌بینی کرد که بیش از ۶ درصد آفت‌کش به کار برده شده به عمق ۱۵ سانتی‌متر تحت یک گزینه بارندگی واقعی حرکت می‌کند. مشخص شد که خروجی PRZM-۳ به مقادیر اولیه k_d (ضریب توزیع یا Partitioning Coefficient) نسبت به مقادیر ورودی خصوصیات خاک حساس‌تر بوده و در کل نتیجه گرفته شد که وقتی مدل PRZM-۳ در تحلیل‌هایی با مقیاس بزرگ استفاده می‌شود، مقادیر k_d می‌تواند برای بهتر شدن پیش‌بینی آفت‌کش شسته شده، مهم باشد. گوپتا و همکاران (۷)، کاربرد ۲,۴-D را در سه تیمار مختلف آبیاری در هند مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق بین داده‌های به دست آمده از شبیه‌سازی D HYDRUS-۱ و داده‌های آزمایشگاهی مطابقت خوبی برقرار بود و نیز مشخص گردید که ماندگاری و متحرک بودن ۲,۴-D وابستگی زیادی به مقدار آب خاک دارد. آنها نشان دادند که باقیماندن مقدار ۵٪ کیلوگرم در هکتار از ۲,۴-D برای گیاه گندم قابل تحمل است. لوسیا و میگل (۱۵) برای شبیه‌سازی غلظت ۲,۴-D در نیم‌رخ خاک در شرایط واقعی کشاورزی از مدل Hantush-Mariño (۹) استفاده کردند. استفاده از این مدل در گرونا اسپانیا نشان داد که این علف‌کش تا عمق ۲ متری با غلظت‌های بیشتر از ۱/۱ میکروگرم در لیتر قابل مشاهده است.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در ایستگاه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز انجام گردید. گیاه کشت شده ذرت بود و ۲,۴-D به مقدار کیلوگرم در هکتار ۳/۵ با سه تکرار روی سطح خاک پاشیده و غلظت آن تا عمق ۱۰۰ سانتی‌متر در لایه‌های ۱۰ سانتی‌متری با سه تکرار اندازه‌گیری شد. آبیاری به روش بارانی کلاسیک ثابت با دو تیمار مقدار آب براساس نیاز آبی گیاه (۹۹۰ میلی‌متر) و تیمار آبیاری به مقدار ۲۳ درصد کمتر از نیاز آبی گیاه (۷۳۵ میلی‌متر) صورت گرفت.

با قطر ستون کاپیلاری ۰/۲۲ میلی‌متر و آشکار ساز یونش شعله‌ای بود. برنامه‌های درجه حرارتی، مقادیر جریان گازهای مختلف نیتروژن، هیدروژن و جریان هوا روی دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفت و پس از سعی و خطاهای طولانی، برنامه بهینه برای سیستم GC، تعیین گردید. با ۲۵ تزریق کنترلی در غلظت‌های مختلف ۱ ppb تا ۵۰ ppm درجه دقت دستگاه ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک تعیین شد.

شبیه‌سازی حرکت ۲،۴-D در خاک

در این تحقیق از مدل‌های PRZM-۳ و LEACHP برای شبیه‌سازی ۲،۴-D در خاک در منطقه ریشه استفاده شد. سهولت کار با مدل، سهولت تهیه و جمع‌آوری اطلاعات ورودی مدل، رضایت‌بخش بودن نتایج خروجی مدل برای مناطق مختلف با توجه به تحقیقات انجام شده و همچنین پایه‌گذاری این مدل‌ها بر اساس مراحل مختلف فیزیکی، شیمیایی و میکروبی و در نتیجه درک بهتری که از مراحل انتقال می‌دهند، منجر به انتخاب این مدل‌ها شد.

برای تعیین درجه دقت مدل‌های به‌کار رفته در این تحقیق، نتایج مدل با استفاده از معیارهای تعریف شده توسط لاگو و گرین (۱۴) مورد ارزیابی قرار گرفت که شامل coefficient، NRMSE (normal root mean square error) و d (index of residual mass CRM) (شاخص تطابق of residual mass CRM) agreement می‌باشند.

واسنجی مدل‌ها

داده‌های ورودی مورد نیاز مدل ممکن است مستقیماً در مزرعه و آزمایشگاه اندازه‌گیری و یا با بررسی منابع و از راهنمای مدل تخمین و انتخاب گردد. برخی از ضرائب نیز که اندازه‌گیری آن مشکل و یا غیرممکن است طی فرآیند واسنجی مدل برآورد می‌گردد (۹). واسنجی مدل، روشی است که در آن برخی از ضرائب و داده‌های ورودی مدل در دامنه مورد انتظار به نحوی تغییر می‌کند که اختلاف بین مقادیر مشاهده شده و شبیه‌سازی

شده به حداقل برسد (۲۴). در این تحقیق ابتدا با استفاده از داده‌های موجود در تیمار آبیاری نرمال واسنجی صورت گرفته که در آن ضریب توزیع آفت‌کش (k_d)، ثابت مربوط به سرعت تجزیه آفت‌کش (k) و ضریب پخشیدگی مولکولی آب مورد واسنجی قرار گرفت. سپس برای اعتبارسنجی مدل از تیمار کم آبیاری استفاده شده است.

نتایج

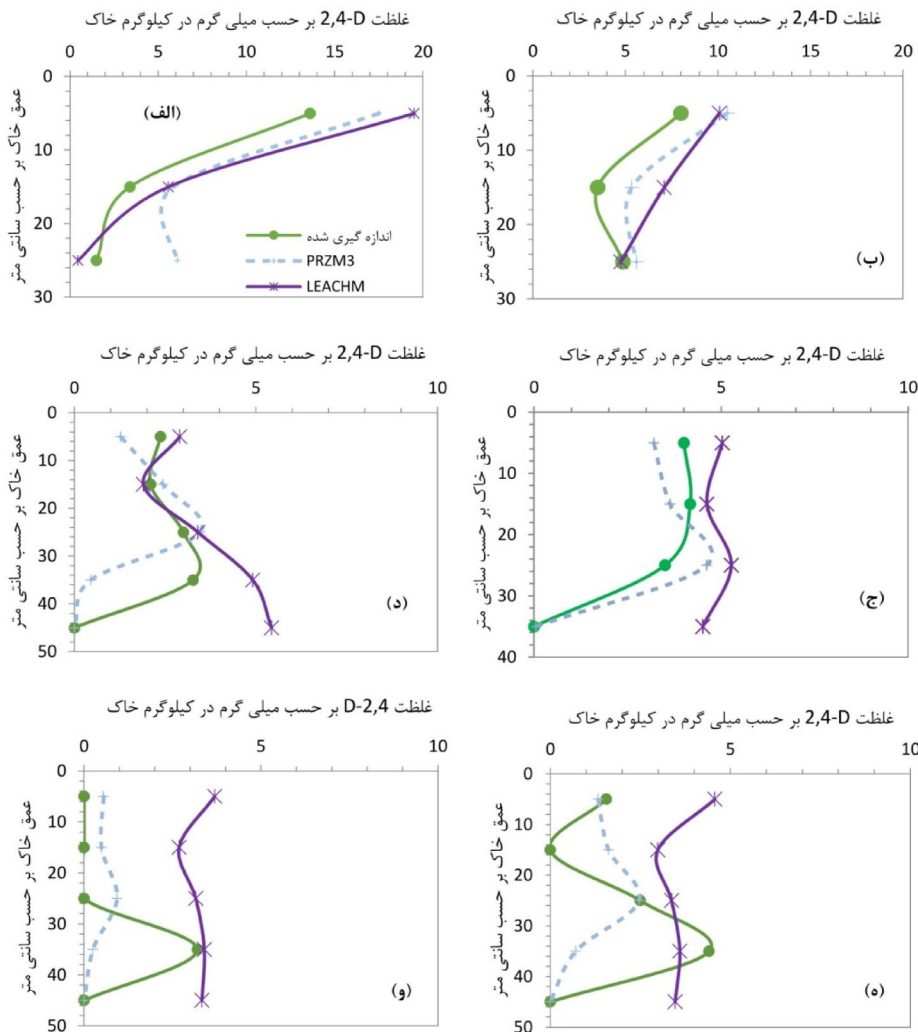
خصوصیات خاک

با توجه به روش هیدرومتری بافت خاک در عمق‌های ۰-۶۰ سانتی‌متر سیلتی رسی و از ۶۰ تا ۱۶۵ سانتی‌متر لومی رسی سیلتی بود. متوسط هدایت هیدرولیکی اشباع خاک (K_s) با استفاده از روش گلف در عمق‌های ۰-۲۰، ۲۰-۴۰، ۴۰-۶۰ سانتی‌متری خاک به ترتیب $۱۰^{-۴} \times ۲/۰۳$ ، $۱۰^{-۵} \times ۴/۷۲$ ، $۱۰^{-۵} \times ۲/۰۹$ سانتی‌متر بر ثانیه به دست آمد. به عبارت دیگر با افزایش عمق، K_s کاهش یافته است. مقدار ماده آلی (۱۳)، مقدار رس (۱۳)، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH خاک (۲۵) در مراحل جذب نقش به‌سزایی دارند. این مقادیر همراه با چگالی ظاهری خاک (۵) و هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک (۲۲) قبل از کاشت اندازه‌گیری شدند که به‌طور متوسط به ترتیب برابر با $۱/۱۱$ درصد، $۳۸/۶۶$ درصد، ۲۱ cmolkg^{-1} ، $۷/۵۶$ ، $۱/۴۱$ گرم بر سانتی‌متر و $۰/۵۵$ دسی‌زیمنس بر متر بوده است.

بحث

تیمار آبیاری نرمال

غلظت‌های اندازه‌گیری و شبیه‌سازی شده ۲،۴-D توسط مدل‌های LEACHP و PRZM-۳ در لایه‌های مختلف در تیمار آبیاری نرمال در طول فصل رشد در شکل (۱) آورده شده است. در تاریخ ۲۹ تیر (۸ روز پس از کاربرد ۲،۴-D) بیشترین عمق فرونشست ۳۰ سانتی‌متر با مقدار ۱/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به دست آمد. غلظت ۲،۴-D شبیه‌سازی شده توسط مدل



شکل ۱. 2,4-D اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی شده توسط مدل‌های PRZM-3 و LEACHM در اعماق مختلف خاک و در تیمار آبیاری شمال الف (۸ روز پس از کاربرد، ب) ۱۳ روز بعد از کاربرد، ج) ۲۳ روز بعد از کاربرد، د) ۳۰ روز بعد از کاربرد، ه) ۳۷ روز بعد از کاربرد، و) ۵۷ روز بعد از کاربرد

PRZM-3 که به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۲۱ و ۰/۹۸ می‌باشند موید این مطلب است (شکل ۱-الف).

مقدار 2,4-D اندازه‌گیری شده در لایه اول در تاریخ ۳ مرداد (۱۳ روز پس از کاربرد) به ۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک کاهش یافت. از طرف دیگر غلظت این آفت‌کش در لایه سوم به ۴/۸۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک افزایش یافت. به تعبیر دیگر در طول این مدت مقداری از 2,4-D به لایه‌های پایین‌تر شسته شده است. قابلیت مدل LEACHP در شبیه‌سازی 2,4-D در لایه‌های اول (۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (۴/۶

LEACHP در لایه اول و دوم بیش از مقدار واقعی و در لایه سوم کمتر از مقدار واقعی بود. همچنین حداکثر عمق فرونشست سم در مدل با واقعیت همخوانی داشت. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به ترتیب برابر با ۰/۲۶، ۰/۴۵ و ۰/۹۵ محاسبه شدند که حاکی از شبیه‌سازی خوب مدل است. مدل PRZM-3 غلظت 2,4-D در لایه‌های ۱۰ سانتی‌متری اول و دوم و حداکثر عمق شسته شدن سم را خوب شبیه‌سازی کرد و قابلیت بهتری در شبیه‌سازی 2,4-D به نمایش گذاشت. پارامترهای CRM، NRMSE و d برای مدل ۳

در تاریخ ۲۰ مرداد (۳۰ روز پس از کاربرد) ۲,۴-D تا لایه چهارم به مقدار ۳/۲۷ میلی گرم در کیلوگرم پایین رفته است. علت رسیدن سم به لایه چهارم را می توان در آبیاری زمین در همین تاریخ به مقدار ۱۵۳ mm جستجو کرد. مدل LEACHP بهترین شبیه سازی خود را در لایه های دوم و سوم با مقادیر به ترتیب ۲/۳۳ و ۳/۵۱ میلی گرم در کیلوگرم خاک نشان داد. لایه های اول و چهارم از دقت نسبتاً خوبی در شبیه سازی برخوردار بوده و غلظت در این دو لایه به ترتیب ۱/۳۳ و ۴/۷۶ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. برای لایه پنجم غلظت ۲,۴-D، ۴/۴۶ میلی گرم در کیلوگرم خاک پیش بینی شده است در حالی که در عمل در این لایه ۲,۴-D مشاهده نشد. CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به ترتیب با ۰/۵-، ۱ و ۰/۴۱ به دست آمد. آنچه در این تاریخ توسط مدل PRZM-۳ شبیه سازی شده ۱/۷، ۱/۲، ۲/۷، ۲/۴ و ۲/۳ میلی گرم در کیلوگرم خاک به ترتیب برای لایه های اول تا پنجم بود. به جز لایه دوم در دیگر لایه ها، مدل PRZM-3 توانایی بهتری را در شبیه سازی نشان داده است که نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب ۰/۰۴، ۰/۵۶ و ۰/۳۰ نیز این حقیقت را تصدیق می کند (شکل ۱-د).

در تاریخ ۲۷ مرداد (۳۷ روز پس از کاربرد) مدل LEACHP غلظت لایه سوم را بسیار دقیق پیش بینی کرده (۲/۵۲ میلی گرم در کیلوگرم) و لایه های اول و چهارم نیز از شبیه سازی رضایت بخشی برخوردار بودند (به ترتیب ۲/۴۱ و ۳/۰۸ میلی گرم در کیلوگرم). ولی برای لایه دوم غلظت ۱/۹۲ میلی گرم در کیلوگرم پیش بینی شده که با واقعیت تفاوت نسبتاً زیادی دارد. برای لایه پنجم غلظت ۲/۹۷ میلی گرم در کیلوگرم توسط این مدل شبیه سازی شده است در صورتی که در واقعیت در این لایه - ۲,۴D مشاهده نشده است. نتایج آماری CRM، NRMSE و d به ترتیب ۰/۵۲-، ۱ و ۰/۳۵ بوده که نشان دهنده کارایی کم مدل LEACHP در شبیه سازی است. مدل PRZM-۳ غلظت موجود در لایه اول خاک را بسیار دقیق پیش بینی کرد (۱/۵۹ میلی گرم در کیلوگرم خاک). پیش بینی لایه سوم نیز بسیار به واقعیت

میلی گرم در کیلوگرم خاک) رضایت بخش بود هر چند مقدار شبیه سازی شده در لایه دوم (۷/۳۳ میلی گرم در کیلوگرم خاک) حدود ۲/۱۶ برابر بیشتر از مقدار واقعی است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به ترتیب ۰/۲۷-، ۰/۴۲ و ۰/۷۰ بودند و به قابلیت نسبتاً خوب شبیه سازی اشاره دارند. البته شبیه سازی در تاریخ قبل بهتر بوده است. این در حالی است که مدل PRZM-۳ مقدار ۲,۴-D را در لایه دوم خیلی خوب شبیه سازی کرده است (۳/۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک) ولی مقادیر شبیه سازی شده در لایه های اول (۱۲/۸۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (۳/۲ میلی گرم در کیلوگرم) به خوبی مدل LEACHP نبوده است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d برای مدل PRZM-۳ با مقادیر به ترتیب ۰/۲۵-، ۰/۵۴ و ۰/۸۷ نشان دهنده شبیه سازی رضایت بخش مدل و در عین حال کارایی بهتر مدل در تاریخ قبل بوده است (شکل ۱-ب). در این تاریخ نیز هر دو مدل تخمین دقیقی از حداکثر عمق شسته شدن علف کش داشته اند.

در تاریخ ۱۳ مرداد (۲۳ روز پس از کاربرد) مدل LEACHP لایه های اول، دوم و سوم را به خوبی شبیه سازی کرده است (به ترتیب ۳/۵، ۳/۷ و ۴/۹ میلی گرم در کیلوگرم خاک). مقدار شبیه سازی شده در لایه چهارم ۴/۶ میلی گرم در کیلوگرم خاک بوده که این امر منجر به رضایت بخش نبودن نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP با مقادیر به ترتیب ۰/۴۳، ۰/۸۰ و ۰/۳۲ شده است. مدل PRZM-۳ غلظت ۲,۴-D در لایه های اول و دوم را به ترتیب ۵/۲ و ۲/۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک پیش بینی کرد که پیش بینی این مدل ضعیف تر از مدل LEACHP بود ولی مدل PRZM-۳ لایه سوم را بهتر شبیه سازی کرده است (۳/۸ میلی گرم در کیلوگرم خاک). مقدار - ۲,۴D پیش بینی شده برای لایه چهارم نیز ۲/۴ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل PRZM-۳ با مقادیر به ترتیب ۰/۲-، ۰/۶ و ۰/۶۵ به علت شبیه سازی سم در لایه چهارم به خوبی تاریخ های قبل نبود ولی از مدل LEACHP بهتر بوده است (شکل ۱-ج).

نزدیک بود (2/3 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقادیر موجود در لایه‌های دوم، چهارم و پنجم به ترتیب 1/1، 2/1 و 2/5 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود (شکل 1-ه). مقادیر CRM، NRMSE و d به ترتیب 0/13، 0/94 و 0/44 محاسبه شد، بنابراین شبیه‌سازی مدل PRZM-3 بهتر از مدل LEACHP بود.

آخرین اندازه‌گیری‌ها در تاریخ 14 شهریور (57 روز پس از کاربرد) انجام شد. در این تاریخ به دلیل شسته شدن و تجزیه، 2,4-D فقط در لایه چهارم به مقدار 3/2 میلی‌گرم در کیلوگرم یافت شد و در دیگر لایه‌ها مشاهده نگردید. مدل LEACHP مقادیر 2/0، 1/64، 2/16، 3/08 و 2/53 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک را به ترتیب برای لایه‌های اول تا پنجم پیش‌بینی کرد که فقط شبیه‌سازی انجام شده در لایه چهارم قابل قبول بود. مدل PRZM-3 غلظت‌های 0/4، 3/6، 1/05، 1/24 و 2/02 را برای لایه‌های اول تا پنجم شبیه‌سازی کرد. نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به ترتیب 2/5، 2/9 و 0/58 و برای مدل PRZM-3 به ترتیب 0/5، 2/1 و 0/44 بود (شکل 1-و).

تیمار کم‌آبیاری

غلظت‌های اندازه‌گیری و شبیه‌سازی شده 2,4-D توسط مدل‌های LEACHP و PRZM-3 در لایه‌های مختلف در تیمار کم‌آبیاری در طول فصل رشد در شکل 2 آورده شده است.

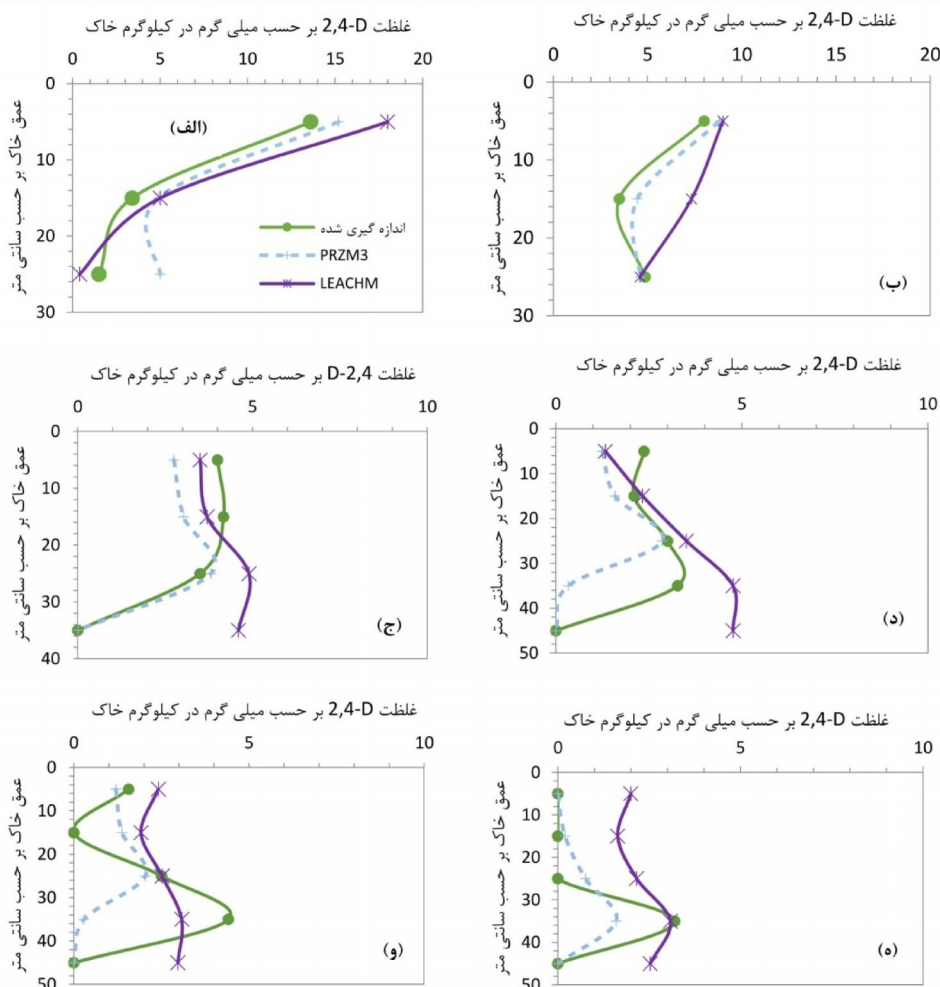
همان‌طور که در شکل (2-الف) مشاهده می‌شود در 29 تیر (8 روز پس از کاربرد 2,4-D) بیشترین عمق فرونشست سم 30 سانتی‌متر با مقدار 1/8 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. غلظت 2,4-D در لایه‌های 10-20 و 20-10 سانتی‌متری به ترتیب 14/2 و 4/2 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شدند. علت بیشتر بودن غلظت 2,4-D در خاک در تیمار کم‌آبیاری نسبت به تیمار آبیاری نرمال را می‌توان کمتر بودن رطوبت و در نتیجه کمتر بودن فعالیت میکروبی در تجزیه 2,4-D دانست.

غلظت 2,4-D شبیه‌سازی شده توسط مدل LEACHP در

لایه اول و دوم بیش از مقدار واقعی و در لایه سوم کمتر بود. همچنین حداکثر عمق فرونشست سم در مدل با واقعیت همخوانی دارد. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d به ترتیب برابر با 0/26، 0/64 و 0/95 به دست آمدند که حاکی از شبیه‌سازی قابل قبول 2,4-D است. مقادیر d و CRM با تیمار آبیاری نرمال یکسان است ولی مقدار NRMSE نسبت به تیمار آبیاری نرمال بیشتر شده است. غلظت 2,4-D شبیه‌سازی شده توسط مدل PRZM-3 در همین تاریخ و در لایه‌های 10-20، 20-30 و 30-20 سانتی‌متری به ترتیب 14/01، 4/29 و 3/6 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک برآورد شد. این مدل مقادیر را در لایه‌های 10 سانتی‌متری اول و دوم و حداکثر عمق شسته شدن 2,4-D را بسیار دقیق پیش‌بینی کرده و در کل قابلیت بهتری در شبیه‌سازی 2,4-D در این تاریخ را به نمایش گذاشته است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر ترتیب با 0/08، 0/2 و 0/99 حاکی از توانایی بسیار خوب مدل PRZM-3 در شبیه‌سازی 2,4-D می‌باشد. در تاریخ 3 مرداد (13 روز پس از کاربرد) همانند تیمار آبیاری نرمال مقداری از 2,4-D به لایه‌های پایین‌تر شسته شده است. قابلیت مدل LEACHP در شبیه‌سازی 2,4-D در لایه‌های اول (10/8 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (4/75 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) رضایت‌بخش است هر چند مقدار شبیه‌سازی شده در لایه دوم که حدود 7/1 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک است، قابل قبول نیست. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب 0/3، 0/48 و 0/94 نشان دهنده شبیه‌سازی بسیار خوب مدل LEACHP در این تاریخ بوده و برای حالت کم‌آبیاری نسبت به تیمار آبیاری نرمال شبیه‌سازی بهتر صورت گرفته است. مدل PRZM-3 مقدار 2,4-D را در لایه‌های دوم و سوم خیلی خوب شبیه‌سازی کرد (3/75 و 3/19 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) ولی مقادیر شبیه‌سازی شده در لایه اول (12/95 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) به خوبی مدل LEACHP نبود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب 0/19، 0/47 و 0/95 نیز نشان دهنده شبیه‌سازی رضایت‌بخش مدل PRZM-3

در

در



شکل ۲. 2,4-D اندازه گیری شده و شبیه سازی شده توسط مدل های PRZM-3 و LEACHM در اعماق مختلف خاک و در تیمار کم آبیاری (الف) ۸ روز پس از کاربرد، (ب) ۱۳ روز بعد از کاربرد، (ج) ۲۳ روز بعد از کاربرد، (د) ۳۰ روز بعد از کاربرد، (ه) ۳۷ روز بعد از کاربرد، (و) ۵۷ روز بعد از کاربرد

مدل PRZM-3 غلظت 2,4-D در لایه‌های اول، دوم و سوم را به ترتیب ۲/۷، ۵/۳۱ و ۳/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک شبیه‌سازی کرده است. مقدار 2,4-D پیش‌بینی شده برای لایه چهارم نسبت به مدل LEACHM کمتر بود (۲/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقادیر CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHM به ترتیب ۰/۷۳، ۱/۰۲ و ۰/۴۷ و برای مدل PRZM-3 به ترتیب ۰/۲۶، ۰/۵۸ و ۰/۷۳ بود. در این تاریخ به علت شبیه‌سازی سم در لایه چهارم خاک و عدم مشاهده آن در اندازه‌گیری‌ها، دقت شبیه‌سازی به خوبی تاریخ‌های قبل نبود (شکل ۲-ج). البته باز هم نتایج PRZM-3 مناسب‌تر از

و در عین حال بهتر بودن کارایی مدل نسبت به حالت آبیاری نرمال و مدل LEACHM بود. در این تاریخ نیز هر دو مدل تخمین دقیقی از حداکثر عمق شسته شدن علف‌کش را داشته‌اند (شکل ۲-ب).

در تاریخ ۱۳ مرداد (۲۳ روز پس از کاربرد) شبیه‌سازی مدل LEACHM برای لایه‌های اول و دوم به ترتیب ۵/۰۳ و ۴/۶۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود و برای لایه سوم دقت شبیه‌سازی کم‌تر شده و به جای ۲/۵۷ مقدار ۵/۲۷ شبیه‌سازی شده است. در لایه چهارم ۴/۵۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بوده که این امر منجر به رضایت‌بخش نبودن نتایج مدل شده است.

LEACHP بوده است.

در تاریخ ۲۰ مرداد (۳۰ روز پس از کاربرد) شبیه‌سازی مدل LEACHP در لایه سوم ۳/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود که بسیار دقیق می‌باشد. لایه دوم نیز از شبیه‌سازی خوبی برخوردار بود (۱/۹۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). شبیه‌سازی لایه‌های اول و چهارم نیز قابل قبول است (به ترتیب ۲/۹ و ۴/۹۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). برای لایه پنجم غلظت ۵/۴۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی شده ولی در اندازه‌گیری‌ها در این لایه هیچ غلظتی از 2,4-D مشاهده نشد. مقادیر CRM، NRMSE و d به ترتیب ۰/۸۴-، ۱/۲۹ و ۰/۳۴ به دست آمد. آنچه در این تاریخ توسط مدل PRZM-3 شبیه‌سازی شده ۱/۸، ۱/۲۲، ۲/۷، ۲/۴ و ۲/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به ترتیب برای لایه‌های اول تا پنجم بوده است. به جز لایه پنجم در دیگر لایه‌ها، مدل PRZM-3 توانایی خوبی در شبیه‌سازی نشان داد که نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب با ۰/۰۵-، ۰/۶۱ و ۰/۵۱ نیز این حقیقت را تصدیق می‌کنند. هر دو مدل شبیه‌سازی را از حالت آبیاری نرمال بهتر انجام دادند (شکل ۲-د).

در تاریخ ۲۷ مرداد (۳۷ روز پس از اندازه‌گیری) مدل LEACHP غلظت لایه سوم و چهارم را خوب پیش‌بینی کرد (به ترتیب ۳/۳۷ و ۳/۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) ولی برای لایه اول (۴/۵۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و لایه دوم (۲/۹۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) 2,4-D پیش‌بینی شده به نسبت زیادی با مقادیر مشاهده شده اختلاف داشت. برای لایه پنجم غلظت ۳/۴۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک توسط این مدل شبیه‌سازی شد ولی در اندازه‌گیری‌ها در این لایه هیچ غلظتی از 2,4-D مشاهده نشد. نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب ۱/۰۴-، ۱/۲۲ و ۰/۶۲ نشان دهنده کارایی کمتر مدل LEACHP نسبت به تاریخ قبل است. مدل PRZM-3 غلظت‌های موجود در لایه‌های اول تا پنجم را به ترتیب ۱/۶، ۱/۱، ۲/۳، ۲/۱ و ۲/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرده که به جز شبیه‌سازی لایه پنجم سایر موارد به واقعیت نزدیک بود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب

۰/۰۹-، ۰/۶۹ و ۰/۸ نیز تصدیق کننده این واقعیت هستند. (شکل ۲-ه).

شبیه‌سازی مدل LEACHP در تاریخ ۱۴ شهریور (۵۷ روز پس از کاربرد) برای لایه‌های اول تا پنجم به ترتیب ۳/۶۹، ۲/۶۹، ۳/۱۶، ۳/۴ و ۳/۳۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود که شبیه‌سازی در لایه‌های دوم و چهارم به واقعیت نزدیک بوده و در تمام لایه‌ها مقادیر شبیه‌سازی توسط مدل از مقادیر اندازه‌گیری شده بیشتر بود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d به ترتیب ۱/۲-، ۱/۳۸، ۰/۴۲ بود. غلظت 2,4-D شبیه‌سازی شده توسط مدل PRZM-3 در همین تاریخ و در لایه‌های اول تا پنجم به ترتیب ۰/۲۲، ۰/۱۹، ۰/۷۱، ۰/۹۸ و ۱/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود که در لایه‌های اول تا چهارم مقادیر شبیه‌سازی توسط مدل از واقعیت کمتر بود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به ترتیب ۰/۱۲-، ۱/۰۱ و ۰/۶۹ برای این تاریخ محاسبه شده است که نشان می‌دهد شبیه‌سازی توسط مدل PRZM-3 بهتر از مدل LEACHP صورت گرفته است (شکل ۲-و).

برای داشتن یک برآورد از تأثیر عمق آب آبیاری و زمان پس از کاربرد 2,4-D رابطه بین مقدار غلظت 2,4-D باقیمانده در خاک نسبت به زمان و مقدار آب آبیاری در تیمار آبیاری نرمال و کم آبیاری محاسبه گردید که عبارتند از:

$$[1] \text{ آبیاری نرمال } C = -0.305 \times t + 0.073 \times \ln(I) + 19.691$$

$$[2] \text{ کم آبیاری } C = 64.3 \times t^{-0.556} + 0.09 \times \ln(I)$$

که در این روابط: C: غلظت 2,4-D باقی‌مانده در خاک (mgkg⁻¹); t: زمان (day) و I مقدار آب داده شده به زمین (mm) است.

نتیجه‌گیری

غلظت 2,4-D در نیم‌رخ خاک در تیمار آبیاری نرمال در ۱۳، ۲۳، ۳۷ و ۵۷ روز پس از کاربرد 2,4-D در خاک به ترتیب ۱۸/۵، ۱۶/۳۶، ۱۱/۶۷، ۱۰/۷۴، ۸/۴۷ و ۳/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد. مدل LEACHP مقدار غلظت را در این زمان‌ها به ترتیب ۲۳/۳۴، ۲۰/۹۳، ۱۶/۷، ۱۶/۳، ۱۲/۹

تفاوت معنی دار دارند) استفاده شده است. یکی از پارامترهای مهم در تجزیه آلاینده‌ها و سموم، فعالیت‌های میکروبی است که این موضوع خود به میزان رطوبت خاک بستگی دارد. رطوبت پایین‌تر به معنای جمعیت میکروبی کمتر و در نتیجه تجزیه میکروبی کمتر و غلظت بالاتر سم در لایه‌ها می‌باشد. به‌طور کلی با توجه به آزمون‌های آماری صورت گرفته در هر دو تیمار آبیاری مدل PRZM-۳ کارایی بهتری نسبت به مدل LEACHP داشت.

نیمه عمر ۲,۴-D در این تحقیق در عمق ۱۰-۲۰ و ۱۰-۲۰ سانتی متری برای تیمار آبیاری نرمال به ترتیب ۷/۰۷ و ۳۳ روز و برای تیمار کم آبیاری به ترتیب ۹ و ۳۴/۶۵ روز به دست آمد که علت اختلاف نیمه‌عمر در این دو تیمار نیز مقدار رطوبت خاک است.

و ۱۱/۴۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و مدل PRZM-۳ به ترتیب ۲۱/۲۴، ۱۹/۷۷، ۱۴/۱، ۱۰/۳، ۹/۵۹ و ۵/۰۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرد. مقادیر کل غلظت ۲,۴-D در تیمار کم آبیاری در ۸، ۱۳، ۲۳، ۳۷ و ۵۷ روز پس از کاربرد ۲,۴-D در خاک به ترتیب ۲۰/۲، ۱۶/۷، ۱۱/۲۲، ۱۰/۰۵، ۸/۸ و ۷/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد. مدل LEACHP مقدار غلظت در این زمان‌ها را به ترتیب ۲۵/۲۲، ۲۱/۳، ۱۹/۴۳، ۱۸/۵۸ و ۱۸/۰ و ۱۶/۲۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و مدل PRZM-3 به ترتیب ۲۱/۹، ۱۹/۸۹، ۱۴/۲، ۱۰/۶۲، ۹/۶ و ۸/۲۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی نمود.

علت بیشتر بودن غلظت کل ۲,۴-D در لایه‌های خاک در تیمار کم آبیاری فعالیت کمتر میکروارگانیسم‌ها در تجزیه سم به علت کمتر بودن رطوبت است. چرا که در این تحقیق از دو تیمار آبیاری نرمال و کم آبیاری با تفاوت میزان آب ۲۴ درصدی (که براساس آزمون معنی‌داری در سطح یک درصد

منابع مورد استفاده

- Cattaneo, M. V., C. Masson and C. W. Greer. 1997. The influence of moisture on microbial transport, survival and 2,4-D biodegradation with a genetically marked Burkholderia capaciensis in unsaturated soil. *J. Bio.* 8: 87- 96.
- CCME. 1994. Subsurface assessment handbook for contaminated sites. Canadian Council of Ministers of the Environment. Report #EPC-NCSR- 48E. Waterloo Center for Groundwater Research, University of Waterloo. Waterloo, ON, Canada.
- Colin, D. B., A. R. Hodgkinson, A. R. Derek and J. K. Syers. 1995. Movement of pesticide to surface waters from heavy clay soil. *Pestic. Sci.* 43: 131- 140.
- Costa, J. L., R. E. Knighton and L. Prunty. 1994. Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1277- 1287
- Darrell, W. N and L. E. Nelson. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. P. 982-991. In: D. L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. SSSA Book Series No. 5, Madison, WI.
- Farenhorst, A., S. K. Papiernik, I. Saiyed, P. Messing, K. D. Stephens, J. A. Schumacher, D. A. Lobb, S. Li, M. J. Lindstrom and T. E. Schumacher. 2008. Herbicide sorption coefficients in relations to soil properties and terrain attributes on a cultivated prairie. *J. Environ. Qual.* 37: 1201-1208.
- Gupta, M., N. Garg, H. Joshi and M. Sharma. 2012. Persistence and mobility of 2,4-D in unsaturated soil zone under winter wheat crop in sub-tropical region of India. *Eco & Environ.* 146: 60-72.
- Hantush, M. M and M. A. Mariño. 1996. An analytical model for the assessment of pesticide exposure levels in soils and groundwater. *Environ. Model. Assess.* 1(4): 263-276.
- Huston, J. L and R. J. Wagenet. 1992. LEACHP. Leaching Estimation and Chemistry model: A process based model of water and solute movement, transformation, plant uptake and chemical reactions in unsaturated zone. Version 3. Dept. of Agron., Cornell Univ., Ithaca, NY.
- Jeanette, G. F., G. Annemieke, J. Cathcart and T. Goddard. 2007. Regional assessment of herbicide sorption and degradation in two sampling years. *J. Environ. Qual.* 37:1825-1836.
- Jebellie, S. J and S. O. Prasher. 1998. Role of water table management in reducing Metribuzin pollution. *T. ASAE.* 41(4): 1051-1060.

12. Krieger, R. 2001. Handbook of Pesticide Toxicology. Second ed. A Harcourt Science and Technology Company, California.
13. Kearney, P. C and T. Roberts. 1998. Pesticide Remediation on Soils and Water. John Wiley and Sons, New York.
14. Loague, K. and R. E. Green. 1991. Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models: Overview and application. *J. Contam. Hydrol.* 7: 15- 73.
15. Lucila, C. and M. Miguel. 2004. Simulation of 2,4-d herbicide transport through the unsaturated zone using an analytical model. *Int. J. Environ. An. Ch.* 84: 123-131.
16. McCall, P. J., S. A. Vrona and S. S. Kelley. 1981. Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. *J. Agric. Food Chem.* 29:100-107.
17. Pennell, K. D., A. G. Hornsby, R. E. Jessup and P. S. C. Rao. 1990. Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behavior under field conditions. *Water Resour. Res.* 26: 2679-2693.
18. Que Hee, S. S and R. G. Sutherland. 1981. The Phenoxyalkanoic Herbicides, Volume I: Chemistry, Analysis, and Environmental Pollution. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 319 pgs.
19. Radav, J. S and C. A. Reddy. 1993. Mineralization of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and mixtures of 2,4-D and 2,4,5- trichlorophenoxyacetic acid by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 2904-2908.
20. Reregistration Eligibility Decision (RED) 2,4-D3. ; EPA 738-R-05-002; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2005.
21. Rayment, G. E and F. R. Higginson. 1992. Electrical Conductivity. PP. 200-201. *In: Australian laboratory handbook of soil and water chemical.* Australian publish.
22. Rhoades, J. D. 1996. Salinity; electrical conductivity and total dissolved solids. PP. 417-436. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis.* SSSA Book Series No. 5, Madison, WI.
23. Rice, C. P., S. M. Chernyak and L. McConnell. 1997. Henry's Law Constants for Pesticides Measured as a Function of Temperature and Salinity. *J. Agric. Chem.* 45: 2291-2298.
24. Sogbedji, J. M., H. M. vanes and J. L. Huston. 2001. N fate and transport under variable cropping history and fertilizer rate on loamy sand and clay loam soils: I. Calibration of the LEACHP model. *Plant & Soil.* 229: 57-75.
25. Stott, D. E., J. P. Martin, D. D. Focht and K. Haider. 1983. Biodegradation. Stabilization in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4D and chlorocatechol carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 66-70.
26. Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP. 475-490. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis.* SSSA Book Series No 5, Madison, WI.
27. Tomlin, C.D.S. 2003. The Pesticide Manual, 13th ed. British Crop Protection Council, Hampshire. UK.
28. Verschueren, K. 1983. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New Yoik, USA.