ارزیابی مدل‌های LEACHP و PRZM-۳ در شبیه‌سازی غلظتD-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 درخاک 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 مدل‌هایPRZM-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 به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۲۳/۳۴، ۲۰/۹۳، ۱۶/۷، ۱۶/۳، ۱۲/۹ و۱۱/۴۱ و مدل PRZM-۳ به‌ترتیب ۲۱/۲۴، ۱۹/۷۷، ۱۴/۱، ۱۰/۳، ۹/۵۹ و۵/۰۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی نمود. غلظت D-۴, ۲ برای تیمار کم آبیاری در زمان‌های فوق به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۲۵/۲۲، ۲۱/۳، ۱۹/۴۳، ۱۸/۵۸، ۱۸/۰۰ و۱۶/۲۷ و مدل PRZM-۳ به‌ترتیب ۲۱/۹، ۱۹/۸۹، ۱۴/۲، ۱۰/۶۲، ۹/۶ و۸/۲۲ 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 به‌دلیل 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 آ ب‌های سطحی شده و اکوسیستم آبی را به خطر می‌اندازند. آب‌های زیرزمینی نیز به‌علت 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. D-۲,۴ یکی از معمول‌ترین علف‌کش‌های گروه فنوکسی است. این علف‌کش به‌طور وسیع در کنترل علف‌های هرز پهن برگ در محیط خشکی و آبی قرار می گیرد و آلودگی آب و خاک را به دنبال دارد (۱۳).

D-۲,۴ 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 D-۲,۴ در محلول آبی ۰/۹ گرم در لیتر می‌باشد (۲۷). نقطه ذوب D-۲,۴ ، ۱۴۰/۵ درجه سانتی‌گراد و فشار بخار آن ۸×۱۰^{-۶} میلی‌متر جیوه است که این فشار بخار و ثابت قانون هنری ($۳/۵\times۱۰^{-۴}$ در pH برابر با ۷) نشان از پتانسیل پایین آن برای تصعید شدن دارد (۲۲و۲و۲۰). همچنین pH و دمای پائین، تجزیه D-۲,۴ را کاهش می‌دهد که منجر به پایداری بیشتر آن می‌شود (۲۸و۲۰). تجزیه اولیه D-۲,۴ 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 (۱۸و۱۲). نیمه عمر D-۲,۴ کوتاه بوده و بین چند روز و چند ماه متغیر است. هر چند باقیمانده‌های آن تا یک سال می‌توانند باقی بمانند (۱۶). پایداری D-۲,۴ در محیط زیست به آب خاک، pH، دما، مقادیر مصرف، نوع میکروب موجود در سیستم بستگی دارد (۲۳).

D-۲,۴ 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}) به‌ترتیب ۷۰، ۷۶، ۵۹ و ۱۱۷ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمده است (۱۹). مقادیر ضریب پخشیدگی D-۲,۴ در خاک‌های مختلف در دامنه $۴/۳\times۱۰^{-۵}$ تا $۰/۶\times۱۰^{-۶}$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه محاسبه شده است (۱۹ و۱۲). جذب و تجزیه D-۲,۴ 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 به‌ترتیب ۸۹ و ۵۰ درصد بودند در حالی‌که ضریب تغییرات معدنی شدن فقط ۷ درصد بود (۱۰). در تحقیق دیگری D-۲,۴ روی زمین‌های کشاورزی بین ۰/۰۲۸ تا ۲/۳ کیلوگرم در هکتار به‌کار رفت و منجر به تجمع ۰/۵۶ تا ۴/۶ میلی‌گرم بر لیتر D-۲,۴ شد (۲۶). کاتانو و همکاران (۱) تأثیر رطوبت را روی حرکت و تجزیه D-۲,۴ مورد بررسی قرار دادند و دریافتند رطوبت بیشتر منجر به فعالیت میکروبی و در نتیجه تجزیه بیشتر D-۲,۴ 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 موفق‌تر بود. در یک تحقیق مقایسه‌ای بهترین نتایج به‌ترتیب برای مدل‌های LEACHP، PRZM-۳ و سپس VARLEACH به‌دست آمد (۳). فارنهورت و همکاران (۶)، از نسخه. ۱۲.۲ PRZM-۳ برای شبیه‌سازی آفت‌کش گلیفسات (glyphosate) و آفت‌کش D-۲,۴ استفاده کردند. مدل PRZM پیش‌بینی کرد که

یک روز پس از کاربرد آفت‌کش گلیفسات، حتی تحت یک گزینه بارندگی شدید ۳۸۴ میلی‌متری، گلیفسات در خاک بی‌حرکت می‌ماند. در مقابل برای 2,4-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 2,4-D را در سه تیمار مختلف آبیاری در هند مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق بین داده‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی HYDRUS-۱D و داده‌های آزمایشگاهی مطابقت خوبی برقرار بود و نیز مشخص گردید که ماندگاری و متحرک بودن 2,4-D وابستگی زیادی به مقدار آب خاک دارد. آنها نشان دادند که باقیماندن مقدار ۰/۵ کیلوگرم در هکتار از 2,4-D برای گیاه گندم قابل تحمل است. لوسیا و میگل (۱۵) برای شبیه‌سازی غلظت 2,4-D در نیم‌رخ خاک در شرایط واقعی کشاورزی از مدل Hantush–Mariño (۹) استفاده کردند. استفاده از این مدل در گرونای اسپانیا نشان داد که این علف‌کش تا عمق ۲ متری با غلظت‌های بیشتر از ۰/۱ 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 2,4-D به مقدار کیلوگرم در هکتار ۳/۵ با سه تکرار روی سطح خاک پاشیده و غلظت آن تا عمق ۱۰۰ سانتی‌متر درلایه‌های 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.

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 ازالک 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 به‌مدت 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 به‌مدت 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 زمانی‌که به دستگاه گازکارماتوگرافی برده شد در دمای۲۰- درجه سانتی‌گراد در بالن‌های شیشه‌ای ۲۵ میلی لیتر 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_3Methanol) در۶۰sprit 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 درعمق 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

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 ppb ۱ تا ppm ۵۰ درجه دقت دستگاه ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیوگرم خاک تعیین شد.

شبیه‌سازی حرکت 2 ,4-D در خاک

در این تحقیق از مدل‌های PRZM-۳ و LEACHP برای شبیه‌سازی 2 ,4-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 براساس 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 NRMSE(normal root mean square error) ، coefficient of residual) mass CRM(و شاخص تطابق d (index of 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 داده های 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

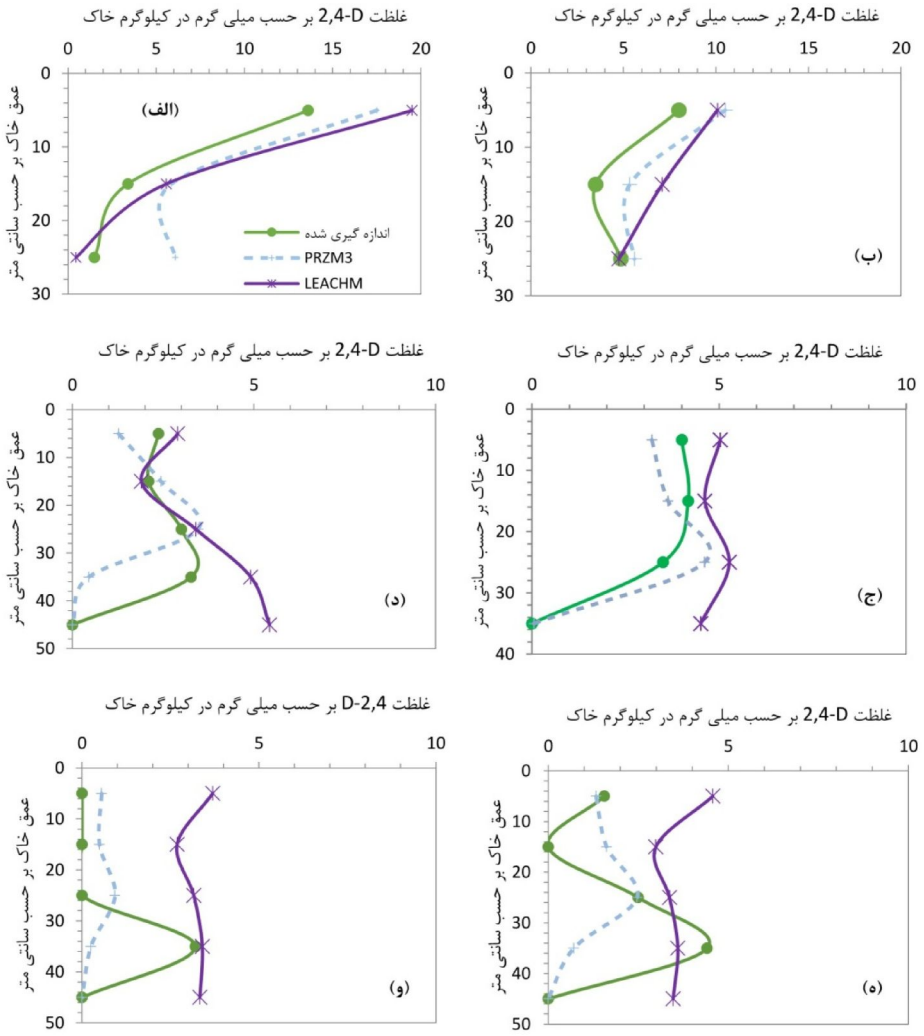
خصوصیات خاک

با توجه به روش هیدرومتری بافت خاک در عمق‌های ۶۰-۰ 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 ۲۰-۰، ۴۰-۲۰، ۶۰-۴۰ سانتی‌متری خاک به‌ترتیب $۲/۰۳ \times ۱۰^{-۴}$، $۴/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$، $۲/۰۹ \times ۱۰^{-۵}$ سانتی‌متر بر ثانیه به‌دست آمد. به‌عبارت 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 به‌ترتیب برابر با ۱/۱۱ درصد، ۳۸/۶۶ درصد، ۲۱ $cmolkg^{-۱}$، ۷/۵۶، ۰/۴۱ ۱ گرم بر سانتی‌متر و ۰/۵۵ دسی‌زیمنس بر متر بوده است.

بحث

تیمار آبیاری نرمال

غلظت‌های اندازه‌گیری و شبیه‌سازی شده 2 ,4-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 2 ,4-D) بیشترین عمق فرونشت ۳۰ سانتی‌متر با مقدار ۱/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به‌دست آمد. غلظت2 ,4-D شبیه‌سازی شده توسط مدل



شکل ۱. 2,4-D اندازه گیری شده و شبیه سازی شده توسط مدل های LEACHM و PRZM-3 در اعماق مختلف خاک و در تیمار آبیاری نرمال 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

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 به‌ترتیب برابر با ۰/۲۶-، ۴۵ /۰ و ۰/۹۵ محاسبه شدند که حاکی از شبیه‌سازی خوب مدل است. مدل PRZM-۳ غلظت2,4-D ۲ 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 ۲ به نمایش گذاشت. پارامترهای CRM، NRMSE و d برای مدل ۳ PRZM-که به‌ترتیب ۰/۱۵-، ۰/۲۱ و ۰/۹۸ می باشند موید این مطلب است (شکل ۱- الف).

مقدار 2,4-D ۲ اندازه‌گیری شده در لایه اول در تاریخ ۳ مرداد (۱۳ روز پس از کاربرد) به ۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک کاهش یافت. از طرف دیگرغلظت 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 ۲ به لایه‌های پایین‌تر شسته شده است. قابلیت مدل LEACHP در شبیه‌سازی 2,4-D ۲ در لایه‌های اول (۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (۴/۶

میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) رضایت‌بخش بود هر چند مقدار شبیه‌سازی شده در لایه دوم (۷/۳۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) حدود ۲/۱۶ برابر بیشتر از مقدار واقعی است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به‌ترتیب ۰/۲۷-، ۰/۴۲ و ۷۰/. بودند و به قابلیت نسبتاً خوب شبیه‌سازی اشاره دارند. البته شبیه‌سازی در تاریخ قبل بهتر بوده است. این در حالی‌است که مدل PRZM-۳ مقدار 4D-, ۲ را در لایه دوم خیلی‌خوب شبیه‌سازی کرده است (۳/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) ولی مقادیر شبیه‌سازی شده در لایه‌های اول (۱۲/۸۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (۳/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) به‌خوبی مدل LEACHP نبوده است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d برای مدل PRZM-۳ با مقا دیر به‌ترتیب ۰/۲۵-، ۰/۵۴ و ۰/۸۷ نشان دهنده شبیه‌سازی رضایت‌بخش مدل و در عین حال کارائی بهتر مدل در تاریخ قبل بوده است (شکل ۱- ب). در این تاریخ نیز هر دو مدل تخمین دقیقی از حداکثر عمق شسته شدن علف‌کش داشته‌اند.

در تاریخ ۱۳ مرداد (۲۳ روز پس از کاربرد) مدل LEACHP لایه‌های اول، دوم و سوم را به‌خوبی شبیه‌سازی کرده است (به‌ترتیب ۳/۵، ۳/۷ و ۴/۹میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقدار شبیه‌سازی شده در لایه چهارم ۴/۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بوده که این امر منجر به رضایت‌بخش نبودن نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل EACHP با مقادیر به‌ترتیب با ۰/۴۳ ،۰/۸۰ و ۰/۳۲ شده است. مدل PRZM-۳ غلظت 4D-, ۲ در لایه‌های اول و دوم را به‌ترتیب ۵/۲ و ۲/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرد که پیش‌بینی این مدل ضعیف‌تر از مدل LEACHP بود ولی مدل PRZM-۳ لایه سوم را بهتر شبیه‌سازی کرده است (۳/۸میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقدار - 4D, ۲ پیش‌بینی شده برای لایه چهارم نیز ۲/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل PRZM-۳ با مقادیر به‌ترتیب ۰/۲-، ۰/۶ و ۰/۶۵ به‌علت شبیه‌سازی سم در لایه چهارم به‌خوبی تاریخ‌های قبل نبود ولی از مدل LEACHP بهتر بوده است (شکل ۱-ج).

در تاریخ ۲۰ مرداد (۳۰ روز پس از کاربرد) 4D-, ۲ تا لایه چهارم به مقدار ۳/۲۷ میلی‌گرم در کیلوگرم پایین رفته است. علت رسیدن سم به لایه چهارم را می‌توان در آبیاری زمین در همین تاریخ به مقدارmm ۱۵۳ جستجو کرد. مدلLEACHP بهترین شبیه‌سازی خود را در لایه‌های دوم و سوم با مقادیر به‌ترتیب ۲/۳۳ و ۳/۵۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک نشان داد. لایه‌های اول و چهارم از دقت نسبتاً خوبی در شبیه‌سازی برخوردار بوده و غلظت در این دو لایه به‌ترتیب ۱/۳۳ و ۴/۷۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. برای لایه پنجم غلظت 4D-, ۲، ۴/۴۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی شده است در حالی‌که در عمل در این لایه 4D-, ۲ مشاهده نشد. CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به‌ترتیب با ۰/۵-، ۱ و ۰/۴۱ به‌دست آمد. آنچه در این تاریخ توسط مدل PRZM-۳ شبیه‌سازی شده ۱/۷، ۱/۲، ۲/۷، ۲/۴ و ۲/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به‌ترتیب برای لایه‌های اول تا پنجم بود. به‌جز لایه دوم در دیگر لایه‌ها، مدل PRZM-3 توانایی بهتری را در شبیه‌سازی نشان داده است که نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب ۰/۰۴، ۰/۵۶ و ۰/۳۰ نیز این حقیقت را تصدیق می‌کند (شکل ۱- د).

در تاریخ ۲۷ مرداد (۳۷ روز پس از کاربرد) مدل LEACHP غلظت لایه سوم را بسیار دقیق پیش‌بینی کرده (۲/۵۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) و لایه‌های اول و چهارم نیز از شبیه‌سازی رضایت بخشی برخوردار بودند (به‌ترتیب ۲/۴۱ و ۳/۰۸ میلی‌گرم در کیلوگرم). ولی برای لایه دوم غلظت ۱/۹۲ میلی‌گرم در کیلوگرم پیش‌بینی شده که با واقعیت تفاوت نسبتاً زیادی دارد. برای لایه پنجم غلظت ۲/۹۷ میلی‌گرم در کیلوگرم توسط این مدل شبیه‌سازی شده است در صورتی‌که در واقعیت در این لایه - 4D, ۲ مشاهده نشده است. نتایج آماری CRM، NRMSE و d به‌ترتیب ۰/۵۲-، ۱ و ۰/۳۵ بوده که نشان دهنده کارائی کم مدل LEACHP در شبیه‌سازی است. مدل PRZM-۳ غلظت موجود در لایه اول خاک را بسیار دقیق پیش‌بینی کرد (۱/۵۹میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). پیش‌بینی لایه سوم نیز بسیار به واقعیت

نزدیک بود (۲/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقادیر موجود در لایه‌های دوم، چهارم و پنجم به‌ترتیب۱/۱، ۲/۱ و ۲/۵میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود (شکل ۱- ه). مقادیر CRM، NRMSE و d به‌ترتیب ۰/۱۳-، ۰/۹۴ و ۰/۴۴ محاسبه شد، بنابراین شبیه‌سازی مدل PRZM-۳ بهتر از مدل LEACHP بود.

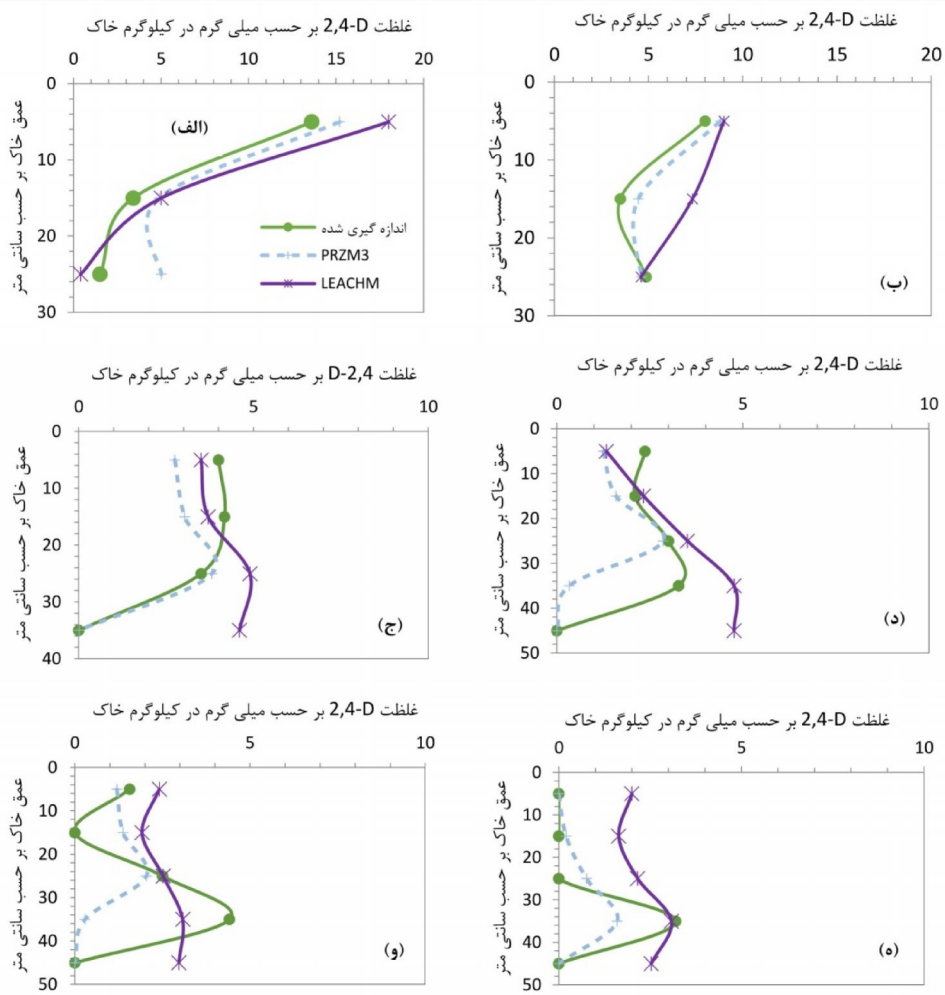
آخرین اندازه‌گیری‌ها در تاریخ ۱۴ شهریور (۵۷ روز پس از کاربرد) انجام شد. در این تاریخ به‌دلیل شسته شدن و تجزیه، D-۴, ۲ فقط در لایه چهارم به مقدار ۳/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم یافت شد و در دیگر لایه‌ها مشاهده نگردید. مدل LEACHP مقادیر ۲/۰، ۱/۶۴، ۲/۱۶، ۳/۰۸ و ۲/۵۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک را به‌ترتیب برای لایه‌های اول تا پنجم پیش‌بینی کرد که فقط شبیه‌سازی انجام شده در لایه چهارم قابل قبول بود. مدل PRZM-۳ غلظت‌های ۰/۴، ۳۶/.، ۱/۰۵، ۱/۲۴ و ۲/۰۲را برای لایه‌های اول تا پنجم شبیه‌سازی کرد. نتایج آماری CRM، NRMSE و d برای مدل LEACHP به‌ترتیب ۲/۵-، ۹ /۲ و ۰/۵۸ و برای مدل PRZM-۳ به‌ترتیب ۰/۵-، ۲/۱ و ۰/۴۴بود (شکل ۱- و).

تیمار کم‌آبیاری

غلظت‌های اندازه‌گیری و شبیه‌سازی شدهD-۴, ۲ توسط مدل‌های LEACHP و PRZM-۳ در لایه‌های مختلف در تیمار کم‌آبیاری درطول فصل رشد در شکل ۲ آورده شده است.

همان‌طور که در شکل (۲- الف) مشاهده می‌شود در ۲۹ تیر (۸ روز پس از کاربرد D-۴, ۲) بیشترین عمق فرونشست سم ۳۰ سانتی‌متر با مقدار ۱/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. غلظت D-۴, ۲ در لایه‌های ۱۰-۰ و۲۰- ۱۰ سانتی‌متری به‌ترتیب ۱۴/۲ و ۴/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شدند. علت بیشتر بودن غلظت D- ۴, ۲ در خاک در تیمار کم آبیاری نسبت به تیمار آبیاری نرمال را می‌توان کمتر بودن رطوبت و در نتیجه کمتر بودن فعالیت میکروبی در تجزیه D-۴, ۲ دانست.

غلظتD-۴, ۲ 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 به‌ترتیب برابر با ۰/۲۶-، ۶۴ /۰ و ۰/۹۵ به‌دست آمدند که حاکی از شبیه‌سازی قابل قبولD-۴, ۲ است. مقادیر d و CRM با تیمار آبیاری نرمال یکسان است ولی مقدار NRMSE نسبت به تیمار آبیاری نرمال بیشتر شده است. غلظت D-۴, ۲ شبیه‌سازی شده توسط مدل PRZM-3 در همین تاریخ و در لایه‌های۱۰-۰، ۲۰-۱۰ و ۳۰-۲۰ سانتی‌متری به‌ترتیب ۱۴/۰۱، ۴/۲۹ و ۳/۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک برآورد شد. این مدل مقادیر را در لایه‌های ۱۰ سانتی‌متری اول و دوم و حداکثر عمق شسته شدن D-۴, ۲ را بسیار دقیق پیش‌بینی کرده و در کل قابلیت بهتری در شبیه‌سازیD- ۴, ۲ در این تاریخ را به نمایش گذاشته است. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر ترتیب با ۰/۰۸-، ۰/۲ و ۰/۹۹حاکی از توانایی بسیار خوب مدل PRZM-۳ در شبیه‌سازی D-۴, ۲ می‌باشد. در تاریخ ۳ مرداد (۱۳روز پس از کاربرد) همانند تیمار آبیاری نرمال مقداری از-۴D, ۲ به لایه‌های پایین‌تر شسته شده است. قابلیت مدل LEACHP در شبیه‌سازی D-۴, ۲ در لایه‌های اول (۱۰/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سوم (۴/۷۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) رضایت‌بخش است هر چند مقدار شبیه‌سازی شده در لایه دوم که حدود ۷/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک است، قابل قبول نیست. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب ۰/۳-، ۰/۴۸ و ۰/۹۴ نشان دهنده شبیه‌سازی بسیار خوب مدل LEACHP در این تاریخ بوده و برای حالت کم آبیاری نسبت به آبیاری نرمال شبیه‌سازی بهتر صورت گرفته است. مدل PRZM-۳ مقدار D-۴, ۲ را در لایه‌های دوم و سوم خیلی‌خوب شبیه‌سازی کرد (۳/۷۵ و ۳/۱۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) ولی مقادیر شبیه‌سازی شده در لایه اول (۱۲/۹۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) به‌خوبی مدل LEACHP نبود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب ۰/۱۹-، ۰/۴۷ و ۰/۹۵ نیز نشان دهنده شبیه‌سازی رضایت‌بخش مدل PRZM-۳



شکل ۲. 2,4-D اندازه گیری شده و شبیه سازی شده توسط مدل های LEACHM و PRZM-3 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

و در عین حال بهتر بودن کارائی مدل نسبت به حالت آبیاری نرمال و مدل LEACHP 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 (۲۳روز پس از کاربرد) شبیه‌سازی مدل LEACHP برای لایه‌های اول و دوم به‌ترتیب ۵/۰۳ و ۴/۶۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود و برای لایه سوم دقت شبیه‌سازی کم‌تر شده و به‌جای 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.

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

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 (به‌ترتیب 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 D-۴, ۲ مشاهده نشد. مقادیر CRM، NRMSE و d به‌ترتیب 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 به‌ترتیب برای لایه‌های اول تا پنجم بوده است. به جز لایه پنجم در دیگر لایه‌ها، مدل PRZM-۳ توانایی خوبی در شبیه‌سازی نشان داد که نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب با ۰/۰۵- ، ۰/۶۱ و ۰/۵۱نیز این حقیقت را تصدیق می‌کنند. هر دو مدل شبیه سازی 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 (به‌ترتیب 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) D- ۴, ۲ 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 D-۴, ۲ مشاهده نشد. نتایج آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب ۱/۰۴- ،۱/۲۲ و ۰/۶۲ نشان دهنده کارائی کمتر مدل LEACHP نسبت به تاریخ قبل است. مدل PRZM-۳ غلظت‌های موجود در لایه‌های اول تا پنجم را به‌ترتیب ۱/۶، ۱/۱، ۲/۳ ۲/۱ و۲/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرده که به‌جز شبیه‌سازی لایه پنجم سایر موارد به واقعیت نزدیک بود. پارامترهای آماری CRM، NRMSE و d با مقادیر به‌ترتیب 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 به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۱/۲-، ۱/۳۸، ۰/۴۲ بود. غلظتD-۴, ۲ شبیه‌سازی شده توسط مدل PRZM-۳ در همین تاریخ و در لایه‌های اول تا پنجم به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۰/۱۲- ، ۱/۰۱و ۰/۶۹ برای این تاریخ محاسبه شده است که نشان می‌دهد شبیه‌سازی توسط مدل PRZM-۳ بهتر ازمدل LEACHP صورت گرفته است (شکل ۲- و).

برای داشتن یک برآورد از تأثیر عمق آب آبیاری و زمان پس از کاربرد D-۴, ۲ رابطه بین مقدار غلظت D-۴, ۲ باقیمانده درخاک نسبت به زمان و مقدار آب آبیاری در تیمار آبیاری نرمال و کم آبیاری محاسبه گردید که عبارتند از:

[۱] آبیاری نرمال $C = -0/305 \times t + 0/073 \times Ln(I) + 19/691$

[۲] کم آبیاری $C = 64/3 \times t^{-0/556} + 0/09 \times Ln(I)$

که در این روابط: C: غلظت D-۴, ۲ باقی‌مانده درخاک($mgkg^{-1}$)، t: زمان (day) و I مقدار آب داده شده به زمین (mm) است.

نتیجه‌گیری

غلظت D-۴, ۲ در نیم‌رخ خاک در تیمار آبیاری نرمال در ۸، ۱۳، ۲۳، ۳۷ و ۵۷ روز پس از کاربرد D-۴, ۲ در خاک به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۲۳/۳۴، ۲۰/۹۳، ۱۶/۷، ۱۶/۳، ۱۲/۹

و۱۱/۴۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و مدل PRZM-۳ به‌ترتیب ۲۱/۲۴، ۱۹/۷۷، ۱۴/۱، ۱۰/۳، ۹/۵۹ و۵/۰۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک پیش‌بینی کرد. مقادیر کل غلظت 2,4-D در تیمار کم آبیاری در ۸، ۱۳، ۲۳، ۳۷ و ۵۷ روز پس از کاربرد 2,4-D در خاک به‌ترتیب 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 به‌ترتیب ۲۵/۲۲، ۲۱/۳، ۱۹/۴۳، ۱۸/۵۸، ۱۸/۰ و۱۶/۲۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و مدل PRZM-3 به‌ترتیب ۲۱/۹، ۱۹/۸۹، ۱۴/۲، ۱۰/۶۲، ۹/۶ و۸/۲۲ میلی‌گرم در کیلو گرم خاک پیش‌بینی نمود.

علت بیشتر بودن غلظت کل 2,4-D در لایه‌های خاک در تیمار کم آبیاری فعالیت کمتر میکروارگانیسم‌ها در تجزیه سم به‌علت 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 تفاوت معنی‌دار دارند) استفاده شده است. یکی از پارامترهای مهم در تجزیه آلاینده‌ها و سموم، فعالیت‌های میکروبی است که این موضوع خود به‌میزان رطوبت خاک بستگی دارد. رطوبت پایین‌تر به‌معنای 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 2,4-D در این تحقیق در عمق ۱۰-۰ و ۲۰-۱۰ سانتی‌متری برای تیمار آبیاری نرمال به‌ترتیب ۷/۰۷ و ۳۳ روز و برای تیمار کم آبیاری به‌ترتیب ۹ و ۳۴/۶۵ روز به‌دست آمد که علت اختلاف نیمه‌عمر در این دو تیمار نیز مقدار رطوبت خاک است.

منابع مورد استفاده

1. 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 capacious in unsaturated soil. J. Bio. 8: 87- 96.
2. CCME. 1994. Subsurface assessment handbook for contaminated sites. Canadian Council of Ministers of the Environment. Report #EPC-NCSRP- 48E. Waterloo Center for Groundwater Research, University of Waterloo. Waterloo, ON, Canada.
3. Colin, D. B., A. R. Hodgikngson, A. R. Derek and J. K. Syers. 1995. Movement of pesticide to surface waters from heavy clay soil. Pestic. Sci. 43: 131- 140.
4. Costa, J. L., R. E. Knighton and L. Prunty. 1994. Mode1 comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. Soil Sci. Soc. Am. J. 58: 1277- 1287
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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-14ring 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. Rhoasdes, 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. Soi1 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 Chernicals 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New Yoik, USA.