

تأثیر منابع مختلف مواد آلی بر پایداری علف کش متری بیوزین در خاک در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی

- محمد مهدیزاده، دانشگاه فردوسی مشهد
- ایراهیم ایزدی دربندی، دانشگاه فردوسی مشهد (نویسنده مسئول)
- محمد تقی ناصری، دانشگاه فردوسی مشهد
- مهدی راستگو، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: اسفند ماه ۹۲ تاریخ پذیرش: دی ماه ۱۳۹۳
پست الکترونیک نویسنده مسئول: e-izadi@um.ac.ir

چکیده

در بین انواع آلاینده‌ها، آفت‌کش‌ها و به‌ویژه علف‌کش‌ها، به واسطه استفاده گسترده در سراسر دنیا از پتانسیل بالایی در آلودن منابع آب و خاک برخوردارند. به منظور بررسی تأثیر کودهای آلی مختلف بر پایداری و تجزیه علف‌کش متری بیوزین، آزمایشی به قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد اجرا شد. تیمارهای مورد بررسی در این آزمایش شامل کاربرد چهار نوع کود آلی (کودهای گاوی، گوسفندی، مرغی و کمپوست زباله شهری، به میزان ۲/۵ درصد وزنی) به همراه شاهد (بدون کاربرد کودهای آلی) و با هفت دوره زمان نگهداری نمونه‌ها در داخل انکوباتور (صفر، ۵، ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز) بودند. برای آلوده سازی نمونه‌های خاک به متری بیوزین از انحلال متری بیوزین تجاری در آب استفاده شد و نمونه‌ها به نسبت ۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک آلوده شدند. در طول آزمایش، نمونه‌ها در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در شرایط تاریکی و در ۷ بازه زمانی صفر، ۵، ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز در انکوباتور نگهداری شدند و باقیمانده متری بیوزین در پایان هر دوره خواباندن نمونه‌ها توسط دستگاه HPLC تعیین شد. تحلیل نتایج با استفاده از آنالیز رگرسیون و برازش داده‌ها روی معادله کینتیک مرتبه اول انجام شد. نتایج حاکی از تأثیر معنی دار کاربرد کودهای آلی بر سرعت تجزیه و نیمه عمر متری بیوزین در خاک بود، به نحوی که ضریب تجزیه متری بیوزین در تیمارهای کاربرد کمپوست زباله شهری، کود مرغی، کود گاوی و کود گوسفندی به ترتیب ۱/۳۶، ۱/۲۹، ۱/۲۲ و ۱/۱۷ برابر تیمار فاقد ماده آلی بود. همچنین مشاهده شد که نیمه عمر متری بیوزین در تیمارهای مذکور به ترتیب ۸۷، ۹۲، ۹۷ و ۱۰۳ روز بود که در مقایسه با تیمار شاهد (۱۱۹ روز) کاهش معنی‌داری داشت. بطور کلی نتایج حاصل از این آزمایش نشان دادند که مواد آلی نقش مهمی در افزایش سرعت تجزیه و کاهش نیمه عمر متری بیوزین در خاک داشته و از پتانسیل بالایی در پالایش این علف‌کش از خاک برخوردارند.

کلمات کلیدی: متری بیوزین، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، نیمه‌عمر، تجزیه، تریازین، کود دامی

Agronomy Journal (Pajouhesh & Sazandegi) No:108 pp: 132-139

Influence of Different Organic Fertilizers on Metribuzin Persistence in Soil under Controlled Conditions

By:

- M. Mehdizadeh, Ferdowsi University of Mashhad
- E. Ezadi, (Corresponding Author), Ferdowsi University of Mashhad
- M.T. Naseri, Ferdowsi University of Mashhad
- M. Rašgo, Ferdowsi University of Mashhad

Received: February 2014

Accepted: December 2014

Herbicides due to their expanded usage around the world have a high potential for contaminating of soil and water sources. The objective of this investigation was to study the influence of different organic fertilizers on metribuzin herbicide degradation in soil. Experiment was conducted in completely randomized design with 3 replications in Ferdowsi University of Mashhad-Iran. Experimental factors included 4 organic fertilizers (municipal waste compost (MC), poultry manure (PM), cow manure (CM) and sheep manure (SM)), in 2.5 percent rate (w/w) with control treatment (non organic fertilizer application (NF)) and incubation periods (0, 5, 15, 30, 50, 90 and 120 days). Soil samples was mixed with metribuzin at a rate of 5 mg.kg⁻¹ soil. Metribuzin residue was measured with HPLC. Data were fitted to the first order kinetic equation for analysis. Results showed that all organic fertilizers had a significant effect on metribuzin degradation and half life in soil. Metribuzin degradation coefficients (K) in MC, PM, CM and SM treatments were 1.36, 1.29, 1.22 and 1.17 times NF treatment respectively. Metribuzin half life in mentioned treatments was 87, 92, 97 and 109 days respectively, that were significant lower than NF treatment (119 days). It seems that application of organic fertilizers have an important role on metribuzin bioremediation.

Key Words: Metribuzin, HPLC, Half life, Degradation, Triazine, Manure

مقدمه

نکرده بود تا بیش از ۵۰۰ روز نیز گزارش شده است (Henriksen et al, 2004). مطالعات انجام شده، تجزیه زیستی را عامل اصلی سرنوشت متری بیوزین در خاک معرفی کرده‌اند (Ashton and Mo-naco, 1991) و از این رو سرعت تجزیه آن ارتباط تنگاتنگی با مقدار مواد آلی موجود در خاک دارد. امروزه اکثر محققین بر این باورند که بدلیل کمبود یک یا تعداد بیشتری از عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان در شرایط طبیعی محیط، سرعت تجزیه آفت‌کش‌ها کاهش می‌یابد (Briceno and Palma, 2007). از این رو افزودن کودهای آلی و دامی به خاک‌های کشاورزی با تحریک رشد میکروارگانیسم‌های خاک موجب افزایش فرآیند تجزیه زیستی آفت‌کش‌ها می‌شود. به این منظور کاربرد کودهای آلی به عنوان روشی کارآمد و کم هزینه برای مقابله با خطرات زیست محیطی حضور بقایای علف‌کش‌های خاک مصرف در زمین‌های کشاورزی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. افزودن مواد آلی به خاک، به طور معمول باعث تقویت جمعیت میکروبی خاک و افزایش فعالیت‌های میکروبیولوژیکی در خاک می‌شود (Ros et al, 2003) که متعاقب آن، می‌تواند موجبات افزایش تجزیه بیولوژیکی علف‌کش‌ها در خاک را فراهم آورد. Fus-caldo و همکاران (1999) در بررسی تجزیه علف‌کش‌های آترازین، متری بیوزین و سیمازین، به نقش مؤثر مواد آلی و رس در سرعت تجزیه‌ی علف‌کش‌های مذکور اشاره کردند. بر اساس گزارش نامبردگان، در همهی علف‌کش‌های مورد مطالعه، رابطه‌ی مستقیمی بین محتوای مواد آلی و سرعت تجزیه‌ی علف‌کش‌ها وجود داشت. Henriksen و همکاران (2004) در پژوهشی با عنوان تجزیه و جذب

متری بیوزین از علف‌کش‌های مهم گروه تریازین‌ها و از بازدارندگان فتوسنتز در فتوسیستم II می‌باشد که هم در مقیاس جهانی و هم در ایران به‌عنوان یک علف‌کش انتخابی پیش‌کاشت و پیش‌رویشی، به‌طور گسترده‌ای برای کنترل علف‌های هرز باریک‌برگ و پهن‌برگ بسیاری از محصولات زراعی از جمله گوجه‌فرنگی و سیب‌زمینی بکار می‌رود (زند و همکاران، ۱۳۸۷). افزایش بی‌رویه کاربرد این علف‌کش در بسیاری از نقاط دنیا، آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از آن را به یک مشکل جهانی تبدیل کرده است. در این ارتباط می‌توان به آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی (Briceno and Palma, 2007; Khoury et al, 2003) ، پایداری متری بیوزین در خاک (Strek, 2005) از طریق تأثیر بر بهداشت آب آشامیدنی، ریز جانداران خاک و سلامت اکوسیستم خاک اشاره نمود. با توجه به موارد مذکور، به نظر می‌رسد برای کاهش خطر آلودگی‌های ناشی از این علف‌کش لازم است که عوامل مؤثر بر سرنوشت آن در محیط شناخته شود (Briceno and Palma, 2007). منابع مختلف، متری بیوزین را علف‌کشی با ماندگاری متوسط با نیمه‌عمر ۵۰ تا ۶۰ روز در خاک معرفی کرده‌اند (Fan, 2009) اما بسته به شرایط اقلیمی و خصوصیات خاک نیمه‌عمر‌های متفاوتی برای آن گزارش شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، نیمه‌عمر متری بیوزین در لایه‌های سطحی خاک‌هایی که در معرض تابش شدید نور خورشید و دامی بالا قرار داشته‌اند در حدود یک هفته بوده است (Savage, 1977). در حالی که نیمه‌عمر آن در لایه‌های زیرین خاک که تابشی دریافت

تا مرحله‌ی استخراج متری بیوزین از خاک در فریزری با دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. استاندارد شیمیایی متری بیوزین با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت بایر و متری بیوزین تجاری نیز با خلوص ۷۵ درصد به‌صورت پودر و تایل با همکاری بخش تحقیقات علف‌های هرز موسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور تهیه شد.

به‌منظور استخراج باقیمانده متری بیوزین از خاک، ۱۰ گرم از خاک مربوط به هر تیمار را توزین کرده درون ظرف‌های پلاستیکی درب دار ۵۰ سی‌سی منتقل و ۲۰ سی‌سی متانول با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد به آن‌ها اضافه شد و با استفاده از دستگاه شیکر افقی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۹۰ دقیقه تکان داده شدند (Fountoulakis et al, 2010) و سپس با استفاده از دستگاه سانتریفوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۶ دقیقه عملیات سانتریفوژ انجام تا فاز مایع (متانول) از فاز جامد (خاک) جدا شود، سپس فاز مایع توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ درون ارلن شیشه‌ای صاف شد (Mueller et al, 2003) و مراحل مذکور برای خاک باقی‌مانده داخل ظرف، مجدداً تکرار شد و محلول صاف‌شده از دو مرحله را درون ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی ریخته و برای ممانعت از تبخیر حلال درب آن‌ها توسط پارافیلیم بسته و در یخچال با دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برای تغلیظ باقیمانده متری بیوزین در محلول جمع‌آوری شده، متانول محلول صاف‌شده با استفاده از دستگاه تبخیر کننده چرخان^۱ و با تنظیم دمای ۳۹ درجه سانتی‌گراد حمام آب، به‌طور کامل تبخیر و پس از آن، با استفاده از پیپت سرنگی، پنج میلی‌لیتر متانول به باقیمانده متری بیوزین موجود اضافه و سپس محلول حاصل پس از انتقال در ظروف شیشه‌ای به حجم ۱۰ سی‌سی، تا زمان تزریق به دستگاه HPLC در یخچال و در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

دستگاه HPLC مدل Shimadzu با یک ستون فاز معکوس C18 (به طول ۲۵ و قطر ۴/۵ سانتی‌متر) بود. فاز متحرک محلول متانول (با خلوص ۹۹/۹ درصد): آب دو بار مقطر شده، با نسبت حجمی ۸۰:۲۰ بود که با سرعت جریان ۰/۵ میلی‌لیتر در دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. حجم عصاره تزریق‌شده به دستگاه HPLC برابر ۲۵ میکرولیتر و دستگاه آشکارساز HPLC از نوع Spectrophotometric UV-Vis بود که طول موج مورد استفاده برای این منظور ۲۹۰ نانومتر انتخاب شد (فخر راد و همکاران، ۱۳۹۰؛ Johnson and Pepperman, 1995). دمای تزریق ستون همان دمای اتاق بود. قبل از تزریق نمونه‌های مجهول به دستگاه، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مشخص تهیه و پس از تزریق به دستگاه، منحنی استاندارد و معادله خط مربوط به آن به‌دست آمد. معادله و منحنی استاندارد متری بیوزین در شکل ۱ آمده است. منبای تعیین غلظت نمونه‌های مجهول، معادله به‌دست آمده از منحنی محلول‌های استاندارد بود که با استفاده از سطح زیر منحنی حاصل از تزریق نمونه‌های مجهول، غلظت آن‌ها با استفاده از غلظت‌های استاندارد تزریق‌شده به دستگاه به‌دست آمد. پس از حصول داده‌های آزمایش، تحلیل نتایج با استفاده از آنالیز رگرسیون توسط نرم‌افزار Sigma plot ver, 11 انجام شد و برای این منظور معادله کینتیک مرتبه اول (معادله ۱) به داده‌های حاصل برازش داده شد.

معادله ۱

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

متری بیوزین و متابولیت‌های اصلی آن در خاک‌های شنی به این نتیجه دست یافتند که فرآیند تجزیه متری بیوزین، و به ویژه مرحله حذف آمین (دآمیناسیون) ارتباط مستقیمی با وجود مواد آلی در خاک دارد و این مسئله به‌طور معنی‌داری پایداری آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از سوی دیگر مواد آلی موجود در خاک می‌تواند در کنترل آبشویی علف‌کش‌ها موثر واقع شود. در آزمایشی که توسط Singh (2008) به‌منظور بررسی اثر بیوکمپوست حاصل از کارخانه نیشکر بر روی تجزیه و تحرک متری بیوزین در خاک شنی لومی انجام شد، مشاهده شد که استفاده از بیوکمپوست به‌طور مؤثری در کاهش آبشویی متری بیوزین و کاهش آلودگی آب‌های زیرزمینی مؤثر است. هر چند افزایش مواد آلی باعث کنترل آبشویی آفت‌کش‌ها می‌شود ولی از طرفی با افزایش فعالیت‌های میکروبی خاک ممکن است در تسریع فرآیند تجزیه آفت‌کش‌ها نیز موثر واقع شود. در این ارتباط Getenga و همکاران (2004) در بررسی اثر کمپوست در تجزیه زیستی علف‌کش‌های متری بیوزین و توفوردی به این نتیجه دست یافتند که با افزودن کمپوست به خاک، سرعت تجزیه متری بیوزین در مقایسه با توفوردی کمتر بود. نامبردگان علت این مسئله را جذب بیشتر متری بیوزین به ذرات کمپوست و کاهش زیست‌فراهمی آن دانستند. Mahmoudi و همکاران (2013) نیمه عمر علف‌کش تیوبنکارب را در حدود ۵۰ روز گزارش نمودند و علت آن را به حفاظت ذرات خاک از مولکول‌های علف‌کش در مقابل واکنش‌های تجزیه‌ای مرتبط دانستند. این بررسی با هدف ارزیابی اثرات مواد آلی مختلف بر پایداری علف‌کش متری بیوزین در خاک، در شرایط کنترل‌شده آزمایشگاهی انجام شد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور مطالعه‌ی تجزیه متری بیوزین در شرایط کنترل‌شده، آزمایشی در دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد در سال ۱۳۹۰ اجرا شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار انجام شد که تیمارهای آن شامل کاربرد چهار نوع کود آلی مختلف (کودهای گاوی، گوسفندی، مرغی و کمپوست زباله شهری) هر کدام به میزان ۲/۵ درصد وزنی خاک، به همراه شاهد بدون کاربرد کودهای آلی و هفت دوره نگهداری نمونه‌های خاک در داخل انکوباتور (صفر، ۵، ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز) بودند. برای این منظور نمونه خاکی (از عمق صفر تا ۱۵ سانتی‌متر) مزرعه‌ای که حداقل تا پنج سال سابقه کاربرد هیچ آفت‌کش و کودی را نداشت انتخاب و پس از هوا خشک کردن آن برای جداسازی اجزای خاک و شن از یک الک دو میلی‌متری عبور داده شد و سپس توده‌ی خاک آماده شده به قسمت‌های مساوی تقسیم شده و به نسبت وزنی ۲/۵ درصد با تیمارهای کودهای آلی مخلوط شد. برای اختلاط متری بیوزین با خاک از محلول تجاری متری بیوزین در آب به میزان ثابت ۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و با استفاده از یک پیپت سرنگی استفاده شد و خاک‌های مخلوط شده با متری بیوزین در ظروف پلاستیکی در باز کوچکی قرار گرفت و سپس به انکوباتوری با دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در شرایط تاریکی انتقال یافتند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و کودهای آلی بترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است. میزان رطوبت نمونه‌ها در طول آزمایش به‌صورت روزانه توزین شده و در حد ۷۰ درصد ظرفیت زراعی نگهداری شد. پس از یک ساعت از ابتدای قرارگیری نمونه‌ها در انکوباتور، نمونه‌های مربوط به هر تیمار، پس از طی بازه زمانی مربوط به آن تیمار، از انکوباتور خارج شده و

از انواع عناصر مثل کربن آلی، نیتروژن و غیره به محیط خاک می شود. ورود میکروارگانیزم ها به محیط خاک می تواند تجزیه آفت کش ها را امکان پذیر نموده و همچنین وقوع تجزیه زیستی کومتابولیسم بین میکروارگانیزم های وارد شده به خاک و میکروارگانیزم های موجود در خاک را محتمل می سازد. از طرفی عناصر غذایی می تواند موجب تحریک افزایش میکروب های موجود در خاک شود (Briceno and Palma, 2007). از طرف دیگر، خاک هایی که به آنها مواد آلی افزوده شده است می توانند مقادیر نسبتاً زیادی از آفت کش های به کار رفته در خاک را توسط سطوح کلونیدی خود جذب نمایند که این امر در کنترل آبشویی و رواناب آفت کش ها بسیار حائز اهمیت است. از آنجا که متری بیوزین به علت حلالیت نسبتاً بالایی که در خاک دارد (۱۰۵۰ میلی گرم در لیتر) به میزان ناچیزی توسط کلونیدهای خاک جذب می شود، از پتانسیل بالایی برای قرارگیری در معرض تجزیه زیستی توسط میکروارگانیزم های موجود در خاک برخوردار است. لذا پیش بینی می شود که کاربرد این علف کش در خاک های آمیخته شده با کودهای آلی، به میزان بیشتری مورد تجزیه قرار گیرد. سایر محققان نیز ضمن اشاره به تجزیه زیستی آفت کش ها، استفاده از کودهای آلی در خاک را یکی از ساده ترین و اقتصادی ترین راه های حذف این آلاینده ها از خاک دانسته اند (Corria et al, 2007). فخر راد و همکاران (۱۳۹۰) گزارش کردند که سرعت تجزیه متری بیوزین در خاک سترون نشده به مراتب بیشتر از خاک سترون شده بود که این مسئله اهمیت تجزیه زیستی در سرنوشت متری بیوزین در خاک را نشان می دهد. نسبت C/N را همانگونه که در دیگر منابع نیز ذکر شده است می توان به عنوان معیاری از ترکیب ماده آلی مورد استفاده در نظر گرفت (Perruci et al, 2000; Alvey, S. and Crowley, 1995). بنابراین با توجه به نسبت C/N ترکیبات آلی، شاید بتوان میزان تأثیر آنها را روی تجزیه مولکول های علف کش های نیتروژن دار به عنوان منبع کربن و نیتروژن پیش بینی نمود. علت افزایش تجزیه متری بیوزین در تیمارهای کمپوست زباله شهری و کود مرغی نیز می تواند به سبب کمتر بودن نسبت C/N این ترکیبات در مقایسه با سایر تیمارها بوده باشد. Guerrero و همکاران (2000) گزارش کردند که پس از کاربرد کمپوست زباله شهری به خاک، جمعیت قارچ های درون خاک پس از طی ۹۰ روز به میزان ۱/۹۵ برابر و نیز جمعیت باکتری های خاک به میزان ۱/۷ برابر افزایش یافت. بر اساس نتایج این آزمایش تیمارهای کمپوست زباله شهری و کود مرغی نسبت به سایر تیمارها تأثیر بیشتری در افزایش تجزیه متری بیوزین در خاک داشته اند که علت این امر را می توان به ویژگی های تیمارهای مذکور و بویژه کمتر بودن نسبت C/N آنها نسبت داد. همچنین بین تیمار های کاربرد کود گاوی و گوسفندی تفاوت محسوسی در سرعت تجزیه و نیمه عمر متری بیوزین مشاهده نشد. که این مسأله احتمالاً می تواند به دلیل تشابه و عدم اختلاف چشمگیر در نسبت C/N این ترکیبات باشد (جدول ۲). در همین رابطه Alvey و Crowley (1995) تأثیر چند نوع ماده آلی با نسبت های متفاوت C/N را بر تجزیه زیستی آترازین به عنوان منبع نیتروژن مورد بررسی قرار دادند و با تأیید این واقعیت که نسبت C/N مواد آلی افزوده شده به خاک، بر شدت تجزیه علف کش اثرگذار خواهد بود روند مشخصی را بین نسبت C/N این مواد و سرعت تجزیه مشاهده کردند. Moorman و همکاران (2001) معتقدند که ترکیبات آلی با نسبت C/N زیاد، مانند

که در آن C_1 غلظت متری بیوزین در زمان t ، C_0 غلظت اولیه متری بیوزین (میلی گرم در کیلوگرم خاک) و k سرعت تجزیه متری بیوزین (میلی گرم در کیلوگرم خاک در روز) و t زمان (روز) می باشد. نیمه عمر و زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد متری بیوزین نیز با توجه به سرعت تجزیه آن از معادله های ۲ و ۳ محاسبه شدند.

$$DT_{50} = \frac{\ln(2)}{K}$$

معادله ۳

$$DT_{90} = \frac{\ln(10)}{K}$$

که در این معادله ها، DT_{50} و DT_{90} به ترتیب عبارتند از نیمه عمر متری بیوزین و زمان مورد نیاز برای تجزیه ۹۰ درصد از باقیمانده متری بیوزین و K نیز ضریب تجزیه متری بیوزین در معادله ۱ می باشد.

از معادله ۴ نیز به منظور بررسی اختلاف معنی داری منحنی های برازش شده استفاده شد.

معادله ۴

$$t = \frac{b_2 - b_1}{\sqrt{S^2 b_1 + S^2 b_2}}$$

که در آن b_1 و b_2 شیب خطوط برازش داده شده و $S^2 b_1$ و $S^2 b_2$ انحراف معیار ضرایب می باشند.

نتایج و بحث

تأثیر کودهای آلی مختلف بر روند تجزیه و پایداری متری بیوزین در شرایط کنترل شده

بر اساس داده های حاصل از آزمایش کاربرد کودهای آلی به خاک تأثیر معنی داری در افزایش سرعت تجزیه متری بیوزین در خاک داشت. به طوری که ضریب تجزیه متری بیوزین (K) به طور معنی داری در همه تیمارهای دارای کود آلی بیشتر از تیمار فاقد کود آلی بود (جدول ۵) و در بین تیمارهای کود آلی، تیمار کمپوست زباله شهری و کود مرغی تأثیر بیشتری بر تجزیه متری بیوزین داشتند. بر اساس نتایج حاصل، باقیمانده متری بیوزین در خاک های حاوی کودهای آلی کمتر از تیمار شاهد بدون کاربرد کود آلی بود. به طوری که ۱۲۰ روز پس از نگهداری نمونه ها در انکوباتور، باقیمانده آن در خاک دارای کمپوست زباله شهری، کودهای گاوی، گوسفندی و مرغی به ترتیب به میزان ۳۶/۶۹، ۴۰/۳۳، ۴۲ و ۳۸/۳۹ درصد بود که در مقایسه با تیمار فاقد کود آلی (۴۷/۴۵ درصد) کاهش معنی داری داشت. بنا بر نتایج آزمایش کاربرد ۲/۵ درصد کود آلی به خاک منجر به افزایش ۱/۳۶، ۱/۲۲، ۱/۱۵ و ۱/۲۹ برابری در ضریب تجزیه متری بیوزین به ترتیب در تیمارهای کاربرد کمپوست زباله شهری، کودهای گاوی، گوسفندی و مرغی نسبت به تیمار شاهد شد و نیمه عمر متری بیوزین از ۱۱۹/۴۸ روز در تیمار شاهد به ۸۷/۷۲، ۹۷/۶۰، ۱۰۳/۴۳ و ۹۲/۴ روز به ترتیب در تیمارهای کمپوست زباله شهری، کودهای گاوی، گوسفندی و مرغی کاهش یافت. از سوی دیگر مدت زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد از باقیمانده متری بیوزین در خاک نیز روند مشابهی را نشان داد (جدول ۴). مکانیزم تأثیر افزودن مواد آلی خاک بر روند افزایش تجزیه آفت کش ها بسیار پیچیده است. افزودن مواد آلی موجب ورود انواعی از ارگانیزم های جدید و مقادیر زیادی

نامبردگان، در همه ی علف‌کش‌های مورد مطالعه، رابطه ی مستقیمی بین محتوی مواد آلی و سرعت تجزیه ی علف‌کش‌ها وجود داشت. Pothuluri و همکاران (1990) در مطالعه تجزیه آلاکلر نشان دادند که افزایش مواد غذایی آلی به خاک زبرسطحی سبب افزایش تجزیه آلاکلر می‌شود. در بررسی مذکور ارتباطی میان سرعت تجزیه و جمعیت‌های میکروبی خاک دیده نشد. بعبارتی همگام با افزایش جمعیت میکروبی خاک، شدت تجزیه زیاده‌تر نشد. در تفسیر این مشاهدات، ایشان اظهار کردند که محدودیت‌های متابولیکی و محیطی مانع تجزیه زیستی آلاینده‌های آلی از جمله آفت‌کش‌ها می‌شود. تحریک تجزیه از طریق افزایش مواد غذایی به خاک در ادامه این مطالعه تأییدی بر این واقعیت بود. Henriksen و همکاران (2004) در بررسی تجزیه و جذب سطحی متری بیوزین در خاک مشاهده کردند که تجزیه متری بیوزین در لایه سطحی خاک با سرعت بیشتری نسبت به لایه‌های عمیق‌تر خاک صورت گرفت به نحوی که در لایه سطحی خاک در مدت‌زمان ۳۰ تا ۴۰ روز، ۵۰ درصد از متری بیوزین اولیه تجزیه شده، که احتمالاً قسمتی از این تجزیه به علت اختلاط علف‌کش با مواد آلی موجود در لایه سطحی خاک و افزایش فعالیت ریزجانداران خاک به علت افزایش مواد آلی خاک بوده است. نامبردگان سرعت بالای تجزیه متری بیوزین در خاک‌های سطحی را نشانگر این موضوع دانسته‌اند که مواد آلی خاک ارتباط تنگاتنگی با فرآیند تجزیه متری بیوزین داشته‌اند. نتایج این آزمایش نشان داد که فرآیند تجزیه متری بیوزین در روزهای آغازین پس از خواباندن نمونه‌ها در انکوباتور با سرعت پایینی صورت گرفته است ولی پس از طی ۱۵ روز بر سرعت تجزیه افزوده شد (جدول ۳). با توجه به این که خاک مورد استفاده در این آزمایش در طی پنج سال قبل از اجرای آزمایش سابقه دریافت هیچ علف‌کشی را نداشت لذا به نظر می‌رسد سرعت پایین تجزیه در روزهای اول به دلیل عدم سازگاری ابتدایی جمعیت میکروبی خاک به این علف‌کش باشد. در این ارتباط، رابرتسون و الکساندر (1994) در تحقیقات خود به اهمیت سابقه کاربرد آفت‌کش‌ها در سازگاری ریزجانداران خاک به آنها اشاره کرده‌اند. Kadian و همکاران (2007) با افزودن کودهای آلی، کمپوست قارچ و پساب به خاک آلوده به علف‌کش آترازین دریافتند که این مواد تجزیه آترازین را از طریق تحریک ریزجانداران تجزیه‌کننده افزایش داده‌اند. بطوریکه تجزیه آن در تیمارهای مذکور به ترتیب ۲۲/۰۷، ۲۹/۷ و ۳۴/۱۷ درصد نسبت به تیمار فاقد ماده آلی بیشتر بوده است. با توجه به نتایج این آزمایش نیز به نظر می‌رسد که مواد آلی با تأثیر بر فعالیت میکروبی خاک، باعث تسریع روند تجزیه متری بیوزین شده و نیمه عمر آن را نسبت به تیمار شاهد کاهش دادند. از آنجایی که در شرایط آزمایشگاهی نقش فرآیندهای رواناب، آبشویی، تجزیه نوری و تبخیر در سرنوشت آفت‌کش‌ها عملاً حذف می‌شود (Buelk et al, 2005) لذا در این شرایط فرآیند‌های اصلی تعیین‌کننده سرنوشت آفت‌کش‌ها تنها شامل تجزیه زیستی و شیمیایی (هیدرولیز) می‌باشد که در هر دو این فرآیندها نقش مواد آلی با افزایش فعالیت ریزجانداران خاک بارز می‌باشد. به طور کلی نتایج به‌دست آمده ضمن اشاره به اهمیت نقش مواد آلی بر افزایش روند تجزیه متری بیوزین نشان می‌دهند که توجه به ویژگی‌های خاک به‌ویژه افزودن کودهای آلی در مدیریت و کاربرد این علف‌کش نقش بسزایی دارند و استفاده از مواد آلی در جهت پاکسازی خاک و کاهش خسارت به محصولات حساس در تناوب موثر است.

خاک اره وقتی به مقدار زیاد به خاک افزوده شوند تأثیر اندکی در سرعت تجزیه زیستی خواهند داشت. بررسی‌های متعدد نشان می‌دهند که افزایش مواد آلی در خاک سبب تقویت جمعیت و فعالیت‌های میکروبی خاک بویژه برای گونه‌های تجزیه‌کننده آلاینده‌های آلی در خاک می‌شود که نتیجه آن تجزیه بیشتر آلاینده‌ها در خاک می‌باشد (Theng et al, 2000؛ Semple et al, 2001). در بیشتر مطالعاتی که روی آلاینده‌های آلی صورت گرفته، از آنها به عنوان منبع کربن و انرژی برای فعالیت ریزجانداران استفاده شده است. حال آنکه در ترکیباتی همچون دینوزوب، آترازین، متامیترون و متری بیوزین که در ساختمانشان اتم نیتروژن وجود دارد به عنوان منبع نیتروژن برای جمعیت میکروبی خاک مطرح می‌باشند (Kaake et al, 1992). کاربرد کودهای آلی به خاک به‌عنوان منبع غذایی منجر به افزایش جمعیت باکتری‌ها، اکتینومایست‌ها و قارچ‌ها می‌شود (Sanchez et al, 2004) که این ریزجانداران از اصلی‌ترین عوامل زیستی در تجزیه اغلب آفت‌کش‌ها در خاک می‌باشند. مطالعات نشان داده که ترکیباتی که در ساختار مولکولی آن‌ها حاوی عناصر کربن و نیتروژن است، این مواد در متابولیسم زیستی آنها به‌عنوان منبع انرژی مورد استفاده قرار گرفته و این ریزجانداران نقش مهمی در تجزیه آنها بر عهده دارند (Briceno and Palma, 2007). غالباً اکثر آفت‌کش‌ها برای ریزجانداران موجود در خاک به‌عنوان موادی بیگانه و جدید تلقی شده که این مسئله در ابتدا منجر به عدم سازگاری ریزجانداران خاک در رویارویی با مولکول‌های آفت‌کش و در نتیجه عدم توانایی تجزیه زیستی آنها می‌شود. لذا سازگاری زیستی به‌کندی و با گذشت زمان و در نتیجه وجود غلظت‌های اندک آفت‌کش‌ها در خاک ایجاد می‌شود. بنابراین می‌توان انتظار داشت که اگر سازگاری ریزجانداران به مولکول‌های آفت‌کش با سرعت بیشتری صورت گیرد، می‌تواند به‌عنوان راهی برای پالایش خاک‌های آلوده به آفت‌کش‌ها قلمداد شود (Robert et al, 2006). اعتقاد بر این است که با تقویت جمعیت میکروبی خاک از طریق فراهم کردن مواد غذایی و ایجاد بستر مناسب رشد و نمو آنها، به‌عنوان مثال با افزودن مواد آلی به خاک و تقویت زیست‌توده میکروبی خاک می‌توان سرعت تجزیه آفت‌کش‌ها را در خاک افزایش داد (Jettner et al, 1999). در این ارتباط Khoury و همکاران (2003) در ارزیابی تجزیه متری بیوزین در خاک‌های لبنان دریافتند که محتوای مواد آلی خاک نقش مهمی در تجزیه این علف‌کش بازی می‌کند. از دید تئوری افزایش ماده آلی با نسبت C/N زیاد می‌بایست سبب کمبود نیتروژن برای ریزجانداران خاک شود و در نتیجه استفاده از منابع غیر متداول مانند نیتروژن موجود در ساختمان آلاینده‌های آلی ضرورت پیدا خواهد کرد (Mandelbaum et al, 1993). بنابراین علف‌کش متری بیوزین که در ساختمان خود دارای حلقه نیتروژن دار می‌باشد احتمالاً توسط ریزجانداران خاک به عنوان منبع نیتروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابر شواهد و فرضیه‌های مطرح شده، سرعت رها شدن نیتروژن از ماده آلی بومی خاک، بقایای آلی و یا مواد آلی افزوده شده به خاک بر احتمال یا عدم احتمال استفاده از نیتروژن موجود در ترکیبات آلاینده تأثیر گذار خواهد بود (Mandelbaum et al, 1993). بویژه زمانی که منابع فراهم‌تر کربن و نیتروژن در خاک مصرف شود (Alvey and Crowley, 1995). Fuscaldو همکاران (1999) نیز در بررسی علف‌کش‌های آترازین، متری بیوزین و سیمازین، به نقش مؤثر مواد آلی و رس در سرعت تجزیه ی علف‌کش‌های مذکور اشاره کردند. بر اساس گزارش

نظیر تغییر وضعیت مواد آلی خاک از طریق مدیریت کودهای آلی در جهت حذف یا کاهش آنها مفید می‌باشد و بررسی‌های صورت گرفته در این رابطه (Robert et al, Corria et al, 2007) نیز ضمن حمایت از این مهم، به لزوم استفاده از این روش‌ها تأکید می‌کنند.

پاورقی‌ها

1. Rotary Evaporator

به نظر می‌رسد افزایش سرعت تجزیه متری بیوزین در خاک‌های دارای مواد آلی، این فرضیه را که فرآیند اصلی تجزیه متری بیوزین در خاک، تجزیه زیستی می‌باشد را تقویت و تأیید نموده و نظر به اینکه پایداری زیستی آلاینده‌های زیست‌محیطی در خاک تهدید مهمی برای سلامت اکوسیستم خاک می‌باشند لذا استفاده از روش‌های عملی و مقرون‌به‌صرفه

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایشی

pH	EC	پتاسیم	فسفر	نیترژن قابل دسترس	بافت خاک
	دسی زمینس بر متر	میلی‌گرم بر کیلوگرم	میلی‌گرم بر کیلوگرم	میلی‌گرم بر کیلوگرم	لوم سیلتی
۷/۵	۲/۲۳	۱۱۶	۱۴/۸	۱۶/۵	

جدول ۲. ویژگی‌های کودهای آلی مورد مطالعه

C/N نسبت	درصد نیتروژن کل (N)	درصد کربن آلی (C)	کود های آلی
۱۵/۴۲	۱/۶۳	۲۵/۱۴	کمپوست زباله شهری
۱۶/۸۴	۱/۵۹	۲۶/۷۸	کود مرغی
۱۸/۲۹	۱/۵۱	۲۷/۶۳	کود گاوی
۱۹	۱/۴۵	۲۷/۵۵	کود گوسفندی

جدول ۳. مقادیر باقیمانده علف کش متری بیوزین (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) در بازه‌های زمانی مختلف در خاک

شاهد	گیاهی	گوسفندی	مرغی	کمپوست	روز
۴/۸۴	۴/۶۹	۴/۷۵	۴/۸۱	۴/۷۳	صفر (۲ ساعت)
۴/۶۷	۴/۵۴	۴/۵۷	۴/۶۴	۴/۵۷	۵
۴/۳۹	۴/۱۷	۴/۲۴	۴/۲۳	۴/۱۲	۱۵
۴/۰۴	۳/۶۷	۳/۸۱	۳/۶۹	۳/۵۹	۳۰
۳/۶۹	۳/۲۱	۳/۳۳	۳/۱۹	۳/۰۷	۵۰
۲/۹۷	۲/۶۳	۲/۷۶	۲/۶۲	۲/۵۰	۹۰
۲/۳۰	۱/۸۹	۲	۱/۸۴	۱/۷۳	۱۲۰

جدول ۴. پارامترهای برآورد شده توسط معادله کینتیک مرتبه اول و نیمه‌عمر و زمان لازم برای تجزیه ۹۰ درصد متری بیوزین در خاک در تیمارهای آزمایش

R ²	سطح احتمال	DT ₉₀ (روز)	DT ₅₀ (روز)	C ₀ (درصد)	K (میلی‌گرم در کیلوگرم در روز)	تیمارهای کود آلی
۰/۹۹	۰/۰۱۲	۲۹۱/۳۹	۸۷/۷۲	۹۹/۱۱(۰/۰۷۵۰)	۰/۰۰۷۹(۰/۰۰۰۴)*	MC
۰/۹۹	۰/۰۱۰۳	۳۲۴/۲۲	۹۷/۶۰	۹۹/۳۳(۰/۰۶۳۵)	۰/۰۰۷۱(۰/۰۰۰۳)	CM
۰/۹۹	۰/۰۰۹۸	۳۴۳/۵۸	۱۰۳/۴۳	۹۹/۲۸(۰/۰۶۲۵)	۰/۰۰۶۷(۰/۰۰۰۳)	SM
۰/۹۹	۰/۰۱۷	۳۰۶/۹۳	۹۲/۴	۹۹/۰۷(۰/۰۷۳۸)	۰/۰۰۷۵(۰/۰۰۰۴)	PM
۰/۹۹	۰/۰۸۱	۳۹۶/۸۹	۱۱۹/۴۸	۹۹/۷۲(۰/۰۴۸۷)	۰/۰۰۵۸(۰/۰۰۰۲)	NF

*خطای استاندارد

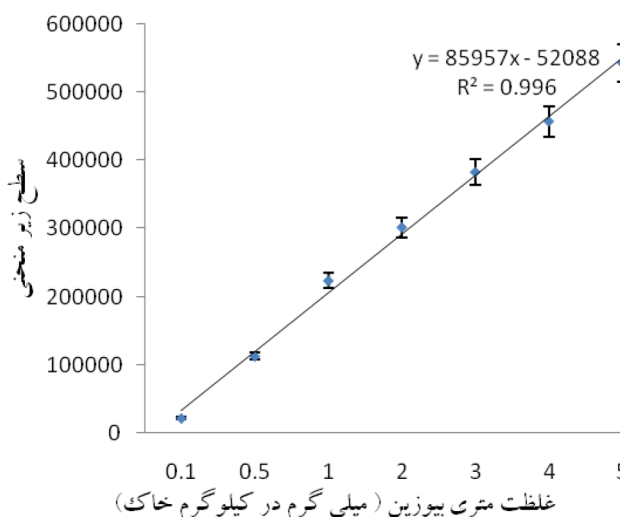
DT₉₀ و DT₅₀ به ترتیب نشانگر مدت‌زمانی است که ۵۰ و ۹۰ درصد علف کش تجزیه می‌شود. K ضریب تجزیه (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در روز) و C₀ غلظت اولیه متری بیوزین (درصد نسبت به شاهد) MC: کمپوست زباله شهری، CM: کود گاوی، SM: کود گوسفندی، PM: کود مرغی، NF: تیمار شاهد

جدول ۵. مقادیر t و مقایسات خطوط برازش داده شده در تیمارهای مختلف کود آلی

NF	PM	SM	CM	MC
۲/۹۸**	۱/۲۶ ^{NS}	۲/۱۵*	۱/۲۱ ^{NS}	MC
۲/۳۶*	۱/۰۵ ^{NS}	۱/۷۲ ^{NS}		CM
۲/۲۷*	۲/۰۶*			SM
۲/۸۷**				PM
				NF

** و * به ترتیب معنی داری در سطح ۱ درصد و ۵ درصد و NS عدم وجود تفاوت معنی دار را نشان می دهند.
 MC: کمپوست زباله شهری، CM: کود گاوی، SM: کود گوسفندی، PM: کود مرغی، NF: تیمار شاهد

- Corria, F. V., Macrae, A., Guilherme, L. R. and Langenbach, T. (2007). Atrazine sorption and fate in a ultisoil from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854.
- Fan M. (2009). Fate and transport of herbicides in a sandy soil in the presence of antibiotics in poultry manures. M.S. Thesis, McGill University, Montreal, Quebec.
- Fountoulakis, M. S., Makridis, K., Chroni, C., Kyriacou, A., Lasaridi, K. and Manios, T. (2010). Fate and effect of linuron and metribuzin on the co-composting of green waste and sewage sludge. *Waste Management*. 30: 41-49.
- Fuscaldo, F., Bedmr, F. and Monterubbianesi, G. (1999). Persistence of atrazine, metribuzin and simazine herbicides in two soils. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*. 34: 2037-2044.
- Getenga, Z., Madadi, V. and Wandiga, S. O. (2004). Studies on biodegradation of 2,4-D and metribuzin in soil under controlled condition. *Environmental Contaminant Toxicology*. 72: 504-513.
- Guerrero, C., Gomez, I., Solera, J., Moral, R., Beneyto, J., and Hernandez, M. (2000). Effect of solid waste compost on microbiological and physical properties of a burnt forest soil in field experiments, *Biologiy and Fertility Soils*. 32: 410-414.
- Henriksen, T., Svensmark, B. and Juhler, R. K. (2004). Degredation and Sorption of Metribuzin and Primary Metabolites in a Sandy soil. *Environmental Quality*. 33: 619-627.
- Jettner, R. J., Walker, S.R., Churchett, J. D., Blamey, F. P. C., Adkins, S.W., and Bell, K. (1999). Plant sensitivity to atrazine and chlorsulfuron residue in a soil free system. *Weed Research*. 39:287-295.
- Johnson, M. R. and Pepperman, A. B. (1995). Analysis of Metribuzin and Associated etabolites in Soil and Water Samples by Solid Phase Extraction and Reversed Phase Thin Layer Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography*. 18: 739-753.
- Kaake, R. H., Roberts, D. J., Stevenson, T. O., Crawford, R. L. and Crawford, D. L. (1992). Bioremediation of soils contaminated with the herbicide 2-sec-butyl-4, 6- dinitrophenol (dinoseb). *Applied Environmental Microbiol*. 50: 1683-1689.
- Kadian, N., Gupta, A., Satya, S., Kumari, R. and Malik, A. (2007). Biodegradation of herbicide atrazine in contaminated soil using various bioprocessed materials. *Bioresour Technology*. 99: 4642-4647.
- Khoury, R., Geahchan, A., Cošte, C. M., Cooper, J. F. and Bobe, A. (2003). Retention and degradation of me-



منابع مورد استفاده

- زند، ا.، س. ک. موسوی و حیدری. (۱۳۸۷). علف کش‌ها و روش های کاربرد آنها با رویکرد بهینه سازی و کاهش مصرف. انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد. صفحه ۵۶۷.
- فخر راد، ف. (۱۳۹۰). بررسی تجزیه و نیمه عمر متری بیوزین در شرایط آزمایشگاهی. پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد
- فروزان گهر، م.، غ. حق نیا و ع. کوچکی. (۲۰۰۵). تأثیر ماده آلی و بافت خاک بر تجزیه علف کش های آترازین و متامیترون. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. صفحه ۱۳۱
- Alvey, S. and Crowley, D. E. (1995). Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. *Environmental Quality*. 24: 1156-1162.
- Ashton, F.M. and Monaco, T. J. (1991). Principles and practices, 3rd Edition. John Wiley and Sons, Inc. Toronto, Ontario, Canada. 272-290.
- Briceno, G., and Palma, G. (2007). Influence of organic amendment of the biodegradation and movement of pesticides. *Critic. Review. Environmental Science and Techology*. 37: 233-271.
- Buelk, S., Vendy, W., Colin, D., Mattew, M. and Allan, W. (2005). Evaluation of simplifying assumption on pesticide degradation in soil. *Environmental Quality*. 34: 1933-1943.

- tribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon. *Weed Research*. 43: 252-259.
20. Lin, C. H., Lerch, R. N., Garret, H. E., Johnson, W. G., Jordann, D., and Georg, M. F. (2003). the effect of five forage spesies on transport and trans formation on atrazine and isoxaflutole (Balance) in lysimetre Leachate. *Journal of agricultural and food chemistry*.49:3859-3863.
 21. Mahmoudi, M., Rahnemaie, R., Es-haghi, A. and Malakouti, M. J. (2013). Kinetics of degradation and adsorption-desorption isotherms of thiobencarb and oxadiargyl in calcareous paddy fields. *Chemosphere*. 91: 1009-1017.
 22. Mandelbaum, R. T., Wackett, L. P. and Allan, D. L. (1993). Mineralisation of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. *Applied Environmental Microbiol*. 59: 1695-1701.
 23. Maqueda, C., Villaverde, J., Sopena, F., Undabeytia, S. and Morillo, S. (2009). Effects of Soil Characteristics on Metribuzin Dissipation Using Clay-Gel-Based Formulations. *Agricultural Food Chemistry*. 2009. 57: 3273-3278.
 24. Moorman, T. B., Cowan, J. K., Arthur, E. L. and Coats, J. R. (2001). Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility Soils*. 33: 541-545.
 25. Mueller, K., Smith, R. E., James, T. K., Holland, P. T., and Rahman, A. (2003). Spatial variability of atrazine dissipation in an allophonic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903.
 26. Perruci, P., Dumontet, S., Bufo, S. A. and Mazatura, A. (2000). Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. *Biology and Fertility Soils*. 32: 17-23.
 27. Pothuluri, J. V., Moorman, T. B., Obenhuber, D. C. and Wauchope, R. D. (1990). Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from surface to ground water profile. *Environmental Quality*. 19: 525-530.
 28. Robert, M. Z., Weaver, M. A. and Martin, L. (2006). Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization-degradation in Mississippi Delta soils. *Weed Science*. 54: 538-547.
 29. Robertson, B. K. and Alexander, M. (1994). Growth-linked and cometabolic biodegradation: Possible reason for occurrence or absence of accelerated pesticide biodegradation. *Pesticide Science*. 41: 311-318.
 30. Ros, M., Hernandez, M. T., Garcia, C. (2003). Soilmicrobials activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil Biol Biochem*.35: 463-9.
 31. Sanchez, M. E., Estrada, L.B., Martinez, O., Villacorta, J., Aller, A. and Moran, A. (2004). Influence of the application of sewage sludge on the degradation of pesticides in soil. *Chemosphere*. 57: 673-679.
 32. Savage, K. E. (1977). Metribuzin persistence in soil. *Weed Science*. 22: 55-59.
 33. Semple, K. T., Reid, B. J. and Fermor, T. R. (2001). Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environment and Pollutants*. 112: 269-283.
 34. Singh, N. (2008). Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest Management Science*. 64: 1057-1062.
 35. Strek, H. J. (2005). The Science of Dupoints soil residual herbicides in Canada. Pages 31-44.
 36. Theng, B. K. G., R. S. Kookana, and A. Rahman, (2000). Environmental concerns of pesticides in soil and groundwater and management strategies in Oceania In: Huang P. M., and I. K. Iskandar. Soil and groundwater pollution and remediation. CRC Press. Boca Raton. Florida.