



## อิทธิพลของการใส่สารไกลโฟเสตต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของดิน Effect of Glyphosate Applications on Soil Properties

วภากร ศิริวงศ์<sup>1</sup>

### บทคัดย่อ

สารไกลโฟเสตมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของดิน การใส่สารไกลโฟเสตครั้งเดียวกับดิน 4 ชนิดในกระถางพบว่า สารไกลโฟเสตทำให้ค่าพีเอชดินต่ำลงในดินที่มีปริมาณดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุต่ำ ดินที่มีปริมาณดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุสูงจะมีค่าพีเอชคงที่ตลอดการทดลอง ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์มีค่าลดลงในช่วง 3 สัปดาห์แรกและมีค่าเพิ่มขึ้นในสัปดาห์ที่สี่ในดินที่มีความเป็นกรด ค่าพีเอชดินและค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสีในดินมีผลต่อระยะเวลาการลดลงของปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ ส่วนระดับของการลดลงขึ้นกับความเข้มข้นของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เริ่มต้นในดินแต่ละชนิด ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินทุกชนิดมีค่าเพิ่มสูงขึ้นในสัปดาห์ที่สี่ของการใส่สารไกลโฟเสตซึ่งสอดคล้องกับค่าครึ่งชีวิตในการทดลอง ปริมาณโพแทสเซียมและแมกนีเซียมในดินมีแนวโน้มลดลงตลอดการทดลองในดินทุกชนิด อย่างไรก็ตาม อิทธิพลของการใส่สารไกลโฟเสตทำให้ปริมาณธาตุต่างที่แลกเปลี่ยนได้ทั้งสองชนิดมีค่าลดลงต่ำกว่าดินที่ไม่ได้รับสารไกลโฟเสตอย่างมีนัยสำคัญเฉพาะในดินเป็นกรดและดินที่มีค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสีต่ำเท่านั้น การใส่สารไกลโฟเสตซ้ำกันสี่ครั้งมีผลทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เพิ่มขึ้นในเวลาที่สุดคล้ายกับการทดลองในกระถางแต่ไม่มีผลสะสมจากการใส่สารซ้ำลงไปในดิน ปริมาณไกลโฟเสตในดินมีความเข้มข้นลดลงตามธรรมชาติในดินโดยมีความสัมพันธ์กับระยะเวลาหลังจากการใส่สารลงในดินที่สอดคล้องกับ first order reaction ค่า  $DT_{50}$  มีค่า 16-33 วันซึ่งลดลงตามจำนวนครั้งของการใส่สารไกลโฟเสต

<sup>1</sup> คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร อ.เมือง จ.พิษณุโลก 65000

## ABSTRACT

Effects of glyphosate were found on properties of four soil types in a single and repeated glyphosate application. Soil pH was reduced in low clay and organic matter soils, but constant in high clay and organic matter soils after a single glyphosate application. The amount of available phosphorus was decreased in acid soils within three weeks after application and increased in the fourth week. Soil pH and zinc saturation percentage were the significant factors related to phosphorus reduction period whereas the initial content of phosphorus influenced the reduction magnitude. Four weeks after application, the amount of available phosphorus was increased in all soils that relevant to glyphosate dissipation half-life. The value of exchangeable potassium and magnesium was tend to reduce in all soils throughout the experiment, however the significant reduction was exhibited only in acid soils with low zinc saturation percentage. Long-term 4-repeating applications of glyphosate resulted in increasing of available phosphorus in the corresponding time to single application. The accumulation effect on phosphorus content was not found for each repeating applications. The reduction of glyphosate occurred naturally in the experiment. Relationship between soil glyphosate concentration and time after application was corresponded to the first order kinetic equation.  $DT_{50}$  was 16-33 days and was decreased in the repeated application.

**คำสำคัญ:** ไกลโฟเสท ฟอสฟอรัส โพแทสเซียม แมกนีเซียม พีเอช ดิน

**Keywords:** Glyphosate, Phosphorus, Potassium, Magnesium, pH, Soil

## บทนำ

ไกลโฟเสทเป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย มีปริมาณการใช้สูงสุดทั้งในและต่างประเทศเมื่อเทียบกับสารกำจัดวัชพืชชนิดอื่น ๆ ซึ่งเป็นผลจากการนำพืชต้านทานไกลโฟเสทมาใช้อย่างแพร่หลาย รวมทั้งการกล่าวอ้างถึงความปลอดภัยของสารไกลโฟเสทต่อสิ่งแวดล้อม (Duke et al., 2012) ส่งผลให้เกิดการศึกษาผลกระทบของสารไกลโฟเสทต่อสิ่งแวดล้อม และมีรายงานผลการศึกษาที่หลากหลายทั้งผลทางบวกและทางลบต่อโครงสร้างและกิจกรรมภายในระบบนิเวศในดิน (Busse et al., 2001; Araújo

et al., 2003; Ratcliff et al., 2006; Carter et al., 2007; Lancaster et al., 2010)

สารไกลโฟเสทเป็นสารเคมีในกลุ่มฟอสฟอรัสอินทรีย์ที่มีชื่อทางเคมีตามระบบ IUPAC เป็น N-(phosphonomethyl)glycine มีสูตรโครงสร้างทางเคมี  $C_3H_8NO_5P$  โมเลกุลประกอบด้วยกลุ่ม glycine และ กลุ่ม phosphonomethyl มีหมู่ฟังก์ชันสามหมู่ ได้แก่ amine, carboxylate และ phosphonate (Morillo et al., 2002; Zhou, et al., 2004; Barrett and McBride, 2006; Gimsing et al., 2007) โมเลกุลของไกลโฟเสทมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนสามารถแตกตัวได้หลายขั้นตอนตามค่า  $pK_a$  ที่ระดับพีเอช

แตกต่างกัน สารไกลโอฟอสเฟตถูกดูดซับได้ดีบนอนุภาคคอลลอยด์ชนิดต่าง ๆ ในดิน การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ต่าง ๆ บนผิวอนุภาคแร่ออกไซด์ในดินทำให้มีความชอบในการดูดซับ (affinity) สูงกับแร่ออกไซด์ดิน กลไกการดูดซับไกลโอฟอสเฟตบนผิวอนุภาคดินมีความคล้ายคลึงกับการดูดซับฟอสเฟต (Gimsing et al., 2004a, Gimsing et al., 2004b) แต่ไกลโอฟอสเฟตมีความชอบสูงกว่า (Dion et al., 2001) ทำให้เกิดแข่งขันกันและไกลโอฟอสเฟตสามารถไล่ที่ฟอสเฟตออกมาสู่สารละลายดินได้ (de Jonge et al., 2001; Barrett and McBride, 2006) การดูดซับของไกลโอฟอสเฟตมีความสัมพันธ์กับค่าพีเอชดิน (Pessagno, et al., 2008) ในสภาพพีเอชดินปานกลาง ไกลโอฟอสเฟตมีการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน carboxylate และ phosphonate เป็นโมเลกุลประจุลบสามารถจับกับธาตุไอออนบวกชนิดต่างๆในดิน เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นอิสระในสารละลายดินได้ (Barrett and McBride, 2006; Gimsing et al., 2007) นอกจากนี้การสลายตัวของไกลโอฟอสเฟตสามารถเกิดขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพในดินตามธรรมชาติ (Jacob et al., 1988; Dick and Quinn, 1995; Gimsing et al., 2004b; Sørensen et al., 2006) ได้ผลลัพธ์เป็น น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และฟอสเฟต (Forlani et al., 1999)

มีรายงานผลงานวิจัยจำนวนมากแสดงถึงอิทธิพลของสารไกลโอฟอสเฟตที่มีต่อฟอสฟอรัสในดิน เนื่องจากการแข่งขันในการดูดซับ ทำให้มีฟอสเฟตในสารละลายเนื่องจากถูกชะละลายออกมามากขึ้นและมีความสอดคล้องด้านระยะเวลาเท่ากับกลไก anion exchange มากกว่ากลไกการย่อยสลาย (Barrett and McBride, 2006; Barrett and McBride, 2007) อย่างไรก็ตาม ยังมีข้อสรุปที่ขัดแย้ง โดยพบว่าไกลโอฟอสเฟตและฟอสเฟตมีความชอบพื้นผิวดูดซับต่างกัน

(Gimsing and Borggaard, 2002; Perez and Kogan, 2003; Gimsing et al., 2004a, 2004b) รวมทั้ง Gimsing et al. (2007) พบว่า ปฏิสัมพันธ์ระหว่างไกลโอฟอสเฟตต่อการดูดซับฟอสเฟตในดินขึ้นกับชนิดดินโดยเป็นทั้งในทางการแข่งขันและการส่งเสริมกัน

อิทธิพลของสารไกลโอฟอสเฟตต่อธาตุไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ในดินยังมีข้อสรุปที่หลากหลาย ปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารไกลโอฟอสเฟตและไอออนบวกในดินเกิดขึ้นได้หลายกลไก ได้แก่ การสร้างสารประกอบเชิงซ้อน bidentate และ tridentate complex ที่มีความเป็นอิสระและมีการดูดซับลดลง (Motekaitis and Martell, 1985; Subramanian and Hoggard, 1988; McBride, 1991; Barja et al., 2001; Wang et al., 2008) การสร้าง ternary surface complex บนแร่ออกไซด์ที่เป็นตัวเชื่อมในการดูดซับได้มากขึ้น (Morillo, et al., 2002; Zhou, et al., 2004; Barrett and McBride, 2006; Wang, et al., 2006; Gimsing et al., 2007) ประจุที่ไม่ถาวรในดินมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของดินลดลงจากการใส่ไกลโอฟอสเฟตที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Wang et al., 2008) ทำให้ธาตุไอออนบวกในดินมีการดูดซับได้น้อยลงและการเคลื่อนย้ายได้มากขึ้นเนื่องจากการใส่สารไกลโอฟอสเฟต (Morillo, et al., 2002; Barrett and McBride, 2006) นอกจากนี้ ฟอสเฟตที่ถูกไล่ที่ออกมาสามารถตกตะกอนกับสังกะสีและทองแดงที่ทำให้ละลายได้น้อยลง (Jurinak and Inouye, 1962)

จากพฤติกรรมดังกล่าว สารไกลโอฟอสเฟตที่ปนเปื้อนลงสู่ดินสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของธาตุและสารประกอบต่าง ๆ ในดิน และส่งผลกระทบต่อเกี่ยวข้องกับความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหารต่อพืชและการเข้าถึงของสิ่งมีชีวิต ความสามารถในการเคลื่อนย้ายภายในหน้าตัดดิน รวมทั้งการแพร่กระจายสารไปสู่สิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในระบบ

การเพาะปลูกที่มีการใช้สารกำจัดวัชพืชในอัตราสูงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงคุณภาพดินและสิ่งแวดล้อมในที่สุด การศึกษาวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการใส่สารไกลโฟเสทลงในดินที่เป็นตัวแทนของพื้นที่ภาคเหนือตอนล่างทั้งการใส่ครั้งเดียวและการใส่หลายครั้งต่อเนื่องกันต่อคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมธาตุอาหารในดิน

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. ตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา

การศึกษาอิทธิพลของสารไกลโฟเสทกับตัวอย่างดินจากพื้นที่เพาะปลูก ประกอบด้วย การทดลองในกระถางและการทดลองใน soil microcosm การทดลองในกระถางเป็นการทดลองกับตัวอย่างดิน 4 ชนิดที่มีคุณสมบัติต่างๆตามตารางที่ 1 และการทดลองใน soil microcosm เป็นการทดลองกับดินร่วนปนทรายแห้งที่มีคุณสมบัติต่างๆตามตารางที่ 2

### 2. การทดลองในกระถาง

การทดลองใส่สารไกลโฟเสทครั้งเดียวในตัวอย่างดินสี่ชนิด ประกอบด้วย ตัวอย่างดิน C1 C2 CL และ L เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารไกลโฟเสทต่อคุณสมบัติของดิน โดยใช้ตัวอย่างดินที่ผ่านการผึ่ง บด ร่อน และคลุกเคล้าให้สม่ำเสมอ บรรจุในกระถางทดลองขนาด 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร น้ำหนัก 80 กรัม สำหรับการเก็บตัวอย่างแต่ละครั้ง บ่มดินโดยการให้น้ำเพื่อรักษาความชื้นเป็นระยะเวลา 15 วันในสภาพโรงเรือนทดลอง จากนั้นเติมสารละลายไกลโฟเสทที่เตรียมจากสาร N-(phosphonomethyl)glycine, 96% (Sigma-Aldrich) ความเข้มข้น 2,946 มิลลิกรัม

ต่อลิตร ปริมาตร 9 มิลลิลิตรเพื่อให้มีสารไกลโฟเสทเทียบเท่าอัตรา 5 เท่าของปริมาณที่แนะนำแก่เกษตรกร โดยมีกระถางดินที่ไม่เติมสารไกลโฟเสทเป็นตัวเปรียบเทียบ ทำการทดลอง 2 ซ้ำ เก็บกระถางบรรจุดินไปตามระยะเวลา 0 1 5 7 12 21 และ 28 วัน หลังการเติมสารไกลโฟเสทเพื่อนำตัวอย่างดินในกระถางไปวิเคราะห์หาคุณสมบัติต่าง ๆ

### 3. การทดลองใน soil microcosm

การทดลองกับดินร่วนปนทรายแห้งบรรจุใน soil microcosm ที่ทำจากท่อพีวีซีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตร บรรจุดินโดยการตอกและขุดขึ้นมาเพื่อรบกวนโครงสร้างดินน้อยที่สุดนำไปไว้ในโรงเรือน หลังจากบ่มดินเป็นเวลา 2 เดือนเติมสารไกลโฟเสทลงในดินในท่อต่างๆสำหรับการเก็บตัวอย่างตามระยะเวลา 1, 4 และ 8 สัปดาห์ หลังการใส่สารไกลโฟเสท และเติมไกลโฟเสทซ้ำลงไปอีก 3 ครั้งห่างกัน 8 สัปดาห์ เก็บตัวอย่างดินตามระยะเวลา 1 4 และ 8 สัปดาห์หลังการใส่สารแต่ละครั้ง โดยมีกระถางดินที่ไม่ใส่สารไกลโฟเสทเป็นตัวเปรียบเทียบสารไกลโฟเสทที่ใช้เป็นสารละลายที่เตรียมจากสาร N-(phosphonomethyl)glycine, 96% (Sigma-Aldrich) ความเข้มข้น 1,964.3 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3 มิลลิลิตร เพื่อให้มีไกลโฟเสทในดินเทียบเท่า 5 เท่าของปริมาณที่แนะนำแก่เกษตรกร จัดวาง microcosm 3 ซ้ำ แบบ บ สุ่ม ใน บ ล็อก (Randomized Complete Block Design) ภายในโรงเรือนวิจัยโดยควบคุมความชื้นระหว่างร้อยละ 10-30 ของความจุความชื้นที่เป็นประโยชน์ของดินตลอดการทดลอง

ตารางที่ 1 คุณสมบัติต่าง ๆ ของดินชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ทำการทดลองในกระถาง

คุณสมบัติ	ดินชนิดต่างๆ			
	C1	C2	CL	L
% Clay	42.4	41.0	31.3	14.9
Soil Texture	Clay	Clay	Clay Loam	Loam
pH, H <sub>2</sub> O	5.4	6.0	6.6	5.9
CEC, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	15.5	12	13.0	7.5
% OM	4.9	2.26	2.00	1.03
Available P, mg.kg <sup>-1</sup>	8.98	3.64	39.21	21.63
Exch. Base, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	23.3	13.7	16.5	7.7
Exch. K, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	1.2	0.6	1.3	0.7
Exch. Ca, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	16.8	10.4	13.0	5.1
Exch. Mg, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	5.4	2.7	2.2	1.9
% Saturated K	7.6	4.9	10.0	9.3
% Saturated Ca	108.3	86.7	100.2	68.5
% Saturated Mg	34.7	22.8	16.8	24.9
DTPA Cu, mg kg <sup>-1</sup>	4.9	2.9	1.0	0.8
DTPA Zn, mg kg <sup>-1</sup>	5.4	0.8	3.0	5.3
% Saturated Cu	31	24	8	11
% Saturated Zn	35	7	23	71

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของดินใน soil microcosm

คุณสมบัติดิน	ค่า	คุณสมบัติดิน	ค่า
%Clay	11.0	Ex K, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	0.98
Soil Texture	Silty Loam	Ex Ca, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	1.05
pH, (H <sub>2</sub> O)	6.2	Ex Mg, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	1.15
CEC, CEC, cmol <sub>e</sub> .kg <sup>-1</sup>	8.6	% Saturated K	11.0
%OM	3.99	% Saturated Ca	12.2
Available P, mg.kg <sup>-1</sup>	1.8	% Saturated Mg	13.3

#### 4. การวิเคราะห์ข้อมูล

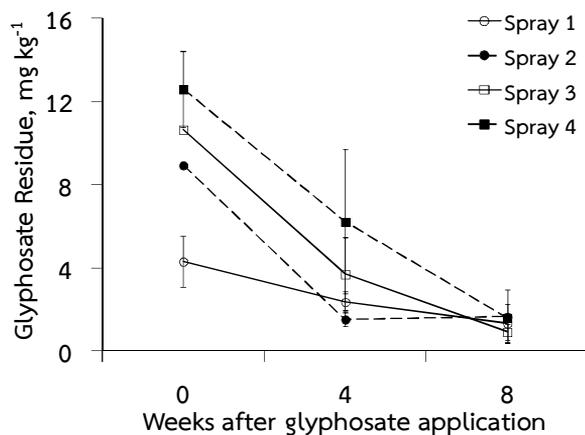
ตัวอย่างดินในที่เก็บในระยะเวลาต่าง ๆ นำไปวิเคราะห์ค่าพีเอชดิน (pH 1:1 H<sub>2</sub>O) ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์โดยการสกัดด้วยน้ำยา Bray-II และวัดความเข้มข้นของฟอสฟอรัสในสารสกัดด้วยเครื่อง

spectrophotometer (Chapman, 1965) ปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ที่สกัดด้วยสารละลาย 0.01 M CaCl<sub>2</sub> และปริมาณธาตุต่างที่แลกเปลี่ยนได้ที่สกัดด้วย 1 N NH<sub>4</sub>OAc ปริมาณธาตุทองแดงและสังกะสีสกัดโดย DTPA และวัดความเข้มข้นของโพแทสเซียม

แคลเซียม แมกนีเซียม ทองแดงและสังกะสีโดย atomic absorption spectrophotometer (Lanyon and Heald, 1982) คาร์บอนที่อมตัวของ โพแทสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม ทองแดงและสังกะสีคำนวณเทียบเป็นร้อยละจากค่าความจุ แลกเปลี่ยนไอออนบวกของดิน ปริมาณไกลโฟเสท ตกค้างในดินวิเคราะห์โดยการสกัดด้วย 1 M NaOH แล้ววัดความเข้มข้นของสารไกลโฟเสทในสารสกัด หลังจากปรับพีเอชด้วยเครื่อง GC/MS (Börjesson and Torstensson, 2000)

## ผลการศึกษาวิจัย

### 1. ปริมาณสารไกลโฟเสทตกค้างในดิน

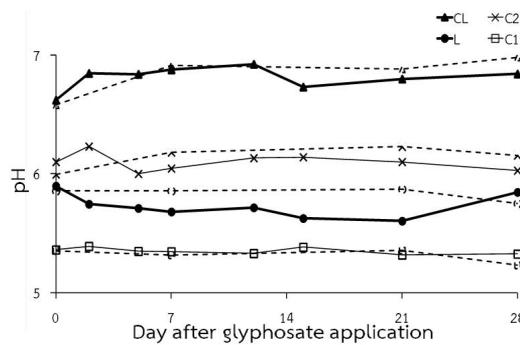


รูปที่ 1 ปริมาณสารไกลโฟเสทตกค้างในดินตามระยะเวลาต่างๆของการใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้ง

### ตารางที่ 3 อัตราเร็วและระยะเวลาการลดลงของสารไกลโฟเสทในดิน

Parameters	อัตราเร็วและระยะเวลา			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4
อัตราเร็ว (K), day <sup>-1</sup>	0.021	0.030	0.044	0.037
DT <sub>50</sub> , days	33.3	23.0	15.9	18.9
DT <sub>90</sub> , days	110.5	76.6	52.9	62.8

ปริมาณไกลโฟเสทตกค้างในตัวอย่างดินใน microcosm มีค่าลดลงตามระยะเวลาหลังจากการใส่ลงในดินแต่ละครั้ง ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและระยะเวลาตามข้อมูลในรูปที่ 1 มีความสอดคล้องกับสมการ first order kinetic reaction ค่าคงที่ของสมการที่บ่งถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 3 มีค่าต่ำสุดในการใส่สารครั้งแรกและมีค่าเพิ่มขึ้นในการใส่สารซ้ำๆครั้งต่อไป โดยมีค่าสูงสุดในการใส่สารครั้งที่ 3 ระยะเวลาการสลายตัวของไกลโฟเสทยาวนานที่สุดในครั้งแรกและลดลงในครั้งต่อไป ค่าครึ่งชีวิต (DT<sub>50</sub>) เท่ากับ 33.3 23.0 15.9 และ 18.9 วัน และค่า DT<sub>90</sub> เท่ากับ 110.5 76.6 52.9 และ 62.8 วัน ในการใส่สารไกลโฟเสทครั้งที่ 1-4 ตามลำดับ



รูปที่ 2 ค่าพีเอชของดินที่ใส่สารไกลโฟเสท (—) และไม่ใส่สารไกลโฟเสท (- - -) ในการทดลองในกระถางตามระยะเวลา

## 2. การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของดิน

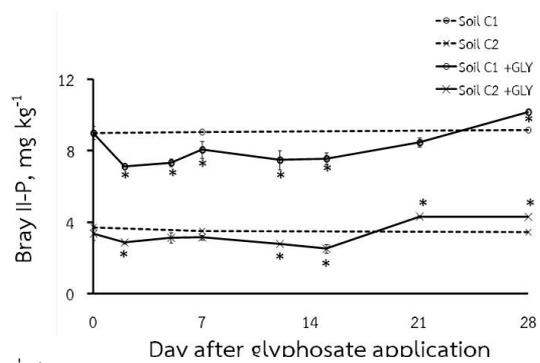
ค่าพีเอชของดินที่วัดตามระยะเวลาหลังจากการใส่สารไกลโฟเสทแสดงในรูปที่ 2 ผลของสารไกลโฟเสทต่อการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชพบได้ในการทดลองในกระถางกับดินบางชนิด ค่าพีเอชของดินเหนียวสองชนิดคือ C1 และ C2 มีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดการทดลองและไม่มี ความแตกต่างกันระหว่างดินที่ได้รับและไม่ได้รับสารไกลโฟเสทโดยดินทั้งสองชนิดเป็นดินที่มีอินทรีย์วัตถุสูงที่ระดับ 4.9% และ 2.26% ตามลำดับ ส่วนดินเนื้อปานกลางสองชนิดมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชดินตามระยะเวลาหลังจากได้รับสารไกลโฟเสทได้แก่ ดินร่วนปนเหนียว (CL) ที่มีอินทรีย์วัตถุ 2.00% มีค่าพีเอช ลดลงอย่างชัดเจนในวันที่ 15 ส่วนดินร่วน (L) ที่มีอินทรีย์วัตถุ 1.03% ค่าพีเอชมีแนวโน้มเริ่มลดลงตั้งแต่วันที่ 2 และลดลงอย่างชัดเจนในวันที่ 15 และ 21 หลังการใส่สารไกลโฟเสท

## 3. การเปลี่ยนแปลงปริมาณฟอสฟอรัสในดิน

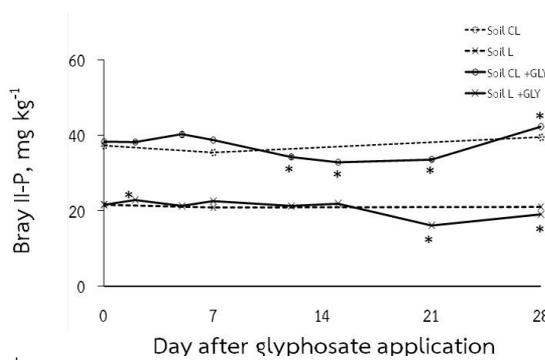
ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ของดินในกระถางมีค่าลดลงตามระยะเวลาในช่วง 21 วันแรก หลังจากได้รับสารไกลโฟเสทในระดับต่างๆกันตามชนิดดิน หลังจากนั้นในวันที่ 28 ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์มีค่าเพิ่มขึ้นในดินทุกชนิด การลดลงของปริมาณฟอสฟอรัสในช่วงแรกของดินแต่ละชนิดในกระถางมีระดับมากน้อยและช้าเร็วแตกต่างกันไป ตัวอย่างดิน

CL L C1 และ C2 มีการเปลี่ยนแปลงระดับน้อยไปมาก เป็นดินที่มีปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินเริ่มต้น 39.2 21.6 8.98 และ 3.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับสูงไปต่ำ

ปริมาณฟอสฟอรัสในตัวอย่างดิน C1 และ C2 เริ่มลดลงในระยะเวลาสั้น (รูปที่ 3) ตั้งแต่วันที่ 2 และต่อเนื่องไปถึงวันที่ 15 หลังจากการใส่สารไกลโฟเสท ส่วนดิน CL และ L (รูปที่ 4) การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นช้ากว่าดินสองชนิดแรก โดยปริมาณฟอสฟอรัสในดินดังกล่าวมีค่าคงที่ในช่วงแรกและปริมาณเริ่มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ( $\alpha = 0.05$ ) ในวันที่ 12 และ 21 ตามลำดับหลังจากการใส่สารไกลโฟเสท ตัวอย่างดินในแต่ละกลุ่มมีคุณสมบัติแตกต่างกันในด้านค่าพีเอชและค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสี ตัวอย่างดิน C1 เป็นดินกรดแม้มีค่าพีเอช 5.4 และมีค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสี 35 ส่วนดิน C2 เป็นดินกรดปานกลางมีค่าพีเอชสูงถึง 6.0 มีค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสี 7 ซึ่งต่ำมากเมื่อเทียบกับดินชนิดอื่น สำหรับดินที่มีการเปลี่ยนแปลงได้ช้าเป็นดินที่มีค่าพีเอชค่อนข้างสูงและมีค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสีค่อนข้างสูง คือ ดิน CL และ L มีปฏิกิริยาดินเป็นกลางและใกล้เป็นกลาง มีค่าพีเอช 6.6 และ 5.9 และค่าร้อยละอิมตัวของสังกะสีมีค่า 23 และ 71 ตามลำดับ



รูปที่ 3 ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินตามระยะเวลาหลังการใส่สารไกลโฟเสทในดินเหนียวสองชนิด

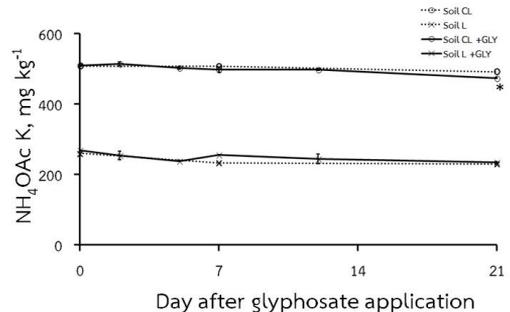
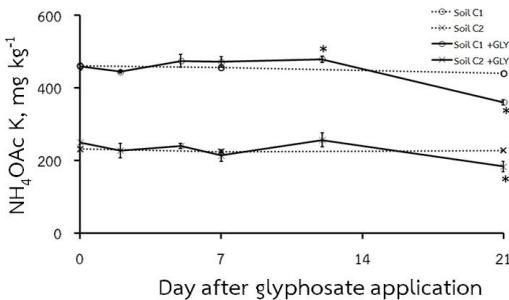


รูปที่ 4 ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินตามระยะเวลาหลังการใส่สารไกลโฟเสทในดินเนื้อปานกลางสองชนิด

4. การเปลี่ยนแปลงปริมาณธาตุต่างที่แลกเปลี่ยนได้

ธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมเป็นธาตุที่พบว่ามีการลดลงอย่างมีนัยสำคัญหลังจากใส่สารไกลโฟเสทในดินที่ทำการทดลอง โดยพบว่าปริมาณธาตุทั้งสองในดินทุกชนิดมีแนวโน้มลดลงตามระยะเวลาทั้งดินที่ได้รับและไม่ได้รับสารไกลโฟเสท อย่างไรก็ตาม ในวันที่

21 ดินที่ได้รับสารไกลโฟเสทที่มีปริมาณธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ลดลงจนมีค่าต่ำกว่าดินที่ไม่ได้รับสารไกลโฟเสทอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 5 และ 6) ระดับความมากน้อยของการปริมาณที่ลดลงมีความแตกต่างกันตามชนิดดิน การเปลี่ยนแปลงเกิดในดิน C1 และ C2 มากกว่าดิน CL และ L



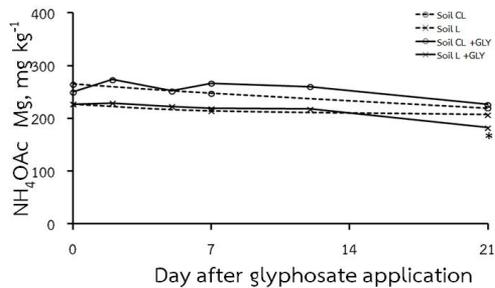
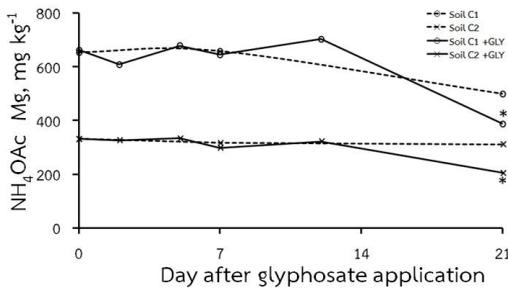
รูปที่ 5 ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ตามระยะเวลาหลังการใส่สารไกลโฟเสทในดินชนิดต่าง ๆ

### 5. การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของดินใน microcosm

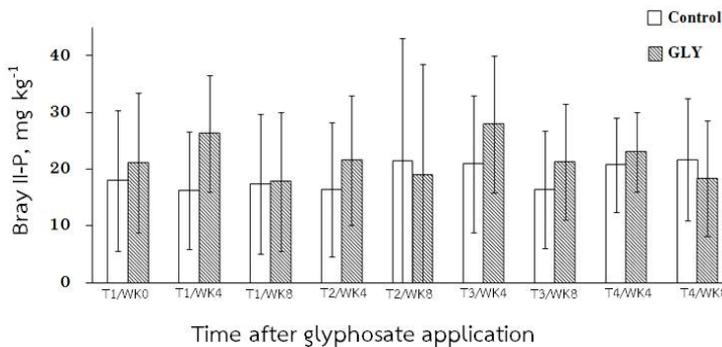
การศึกษาผลของการใส่สารไกลโฟเสทกับดินใน soil microcosm ซ้ำกัน 4 ครั้ง พบการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของดินบางประการ ได้แก่ ค่าพีเอชดิน ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์และปริมาณธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้อย่างไรก็ตามข้อมูลจากการทดลองมีความแปรปรวนสูงทำให้อิทธิพลของไกลโฟเสทและระยะเวลาไม่พบว่ามีนัยสำคัญทางสถิติ แต่สามารถให้ข้อสังเกตแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับคุณสมบัติดินต่างๆจากการใส่สารไกลโฟเสท การใส่สารไกลโฟเสทลงในดินมีแนวโน้มทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เพิ่มขึ้นในสัปดาห์ที่ 4 หลังการใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้ง (รูปที่

7) ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงในดินเมื่อปานกลางที่มีปฏิกริยาดินเป็นกลางในสภาพกระถาง และมีค่าลดลงใกล้เคียงกับดินที่ไม่ใส่สารไกลโฟเสทในสัปดาห์ที่ 8 ของการใส่สารไกลโฟเสททุกครั้ง

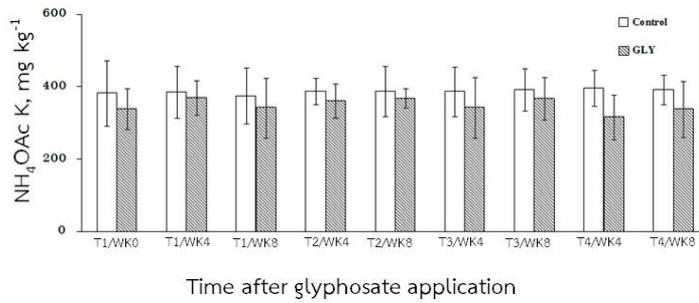
ปริมาณโพแทสเซียมและแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ในดินที่ได้รับสารไกลโฟเสทมีค่าต่ำกว่าดินที่ไม่ได้รับสารไกลโฟเสทในการใส่สารไกลโฟเสททุกครั้งตลอดระยะเวลาการทดลอง โดยปริมาณโพแทสเซียมมีความแตกต่างมากที่สุดในการใส่ครั้งสุดท้าย ส่วนปริมาณแมกนีเซียมในดินมีค่าสูงขึ้นใกล้เคียงกับปริมาณในดินที่ไม่ใส่สารไกลโฟเสทในครั้งที่สามและสี่ (รูปที่ 8 และ 9) สำหรับค่าพีเอชดินที่ระยะต่างๆไม่มีความแตกต่างระหว่างดินที่ได้รับและไม่ได้รับสารไกลโฟเสท



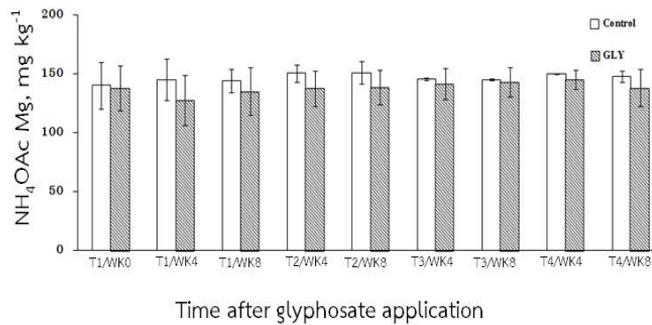
รูปที่ 6 ปริมาณแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ตามระยะเวลาหลังจากการใส่สารไกลโฟเสทในดินชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 7 ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินหลังการใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้ง (T1 T2 T3 และ T4) ใน soil microcosm



รูปที่ 8 ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ในดินหลังใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้ง (T1 T2 T3 และ T4) ใน soil microcosm



รูปที่ 9 ปริมาณแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ในดินหลังใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้ง (T1 T2 T3 และ T4) ใน soil microcosm

### วิจารณ์ผลการวิจัย

ปริมาณไกลโฟเสทในดินมีค่าลดลงตามระยะเวลาแสดงถึงกิจกรรมการสลายตัวสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ในดินตามธรรมชาติ ความสัมพันธ์ของปริมาณและระยะเวลามีความสอดคล้องกับ first order kinetic reaction อัตราเร็วของการแตกตัวขึ้นกับจำนวนครั้งของการใส่สารลงในดิน การใส่สารไกลโฟเสทลงดินซ้ำกันหลายครั้งมีผลทำให้ระยะเวลาการสลายตัวเร็วขึ้นเล็กน้อยโดยค่าครึ่งชีวิตมีค่าลดลงตามจำนวนครั้งของการใส่สาร ค่า  $DT_{50}$  ของไกลโฟเสทมีค่า 16-33 วันสอดคล้องกับการศึกษาในรายงานต่างๆ โดยพบว่ามีค่าระหว่าง 9-69 วัน Al-Rajab and Schiavon (2010) รายงานว่าการสลายตัวของไกลโฟเสทเกิดขึ้นในดินที่มีความสามารถในการดูด

ซับต่ำได้เร็วกว่าดินที่มีความสามารถในการดูดซับสูง อัตราเร็วของการสลายตัวมีความแปรปรวนตามชนิดดินและสภาพการทดลอง (Feng and Thompson, 1990; Thompson et al., 2000; Druart et al., 2011; De Roffignac et al., 2008; Simonsen, 2008) แต่ไม่สามารถอธิบายได้จากคุณสมบัติดินเพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่งเท่านั้น อัตราการสลายตัวมีความสัมพันธ์กับปัจจัยสิ่งแวดล้อมหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อกิจกรรมของจุลินทรีย์ในดิน (Torstensson, 1985) ผลของไกลโฟเสทต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของดินพบได้ทั้งการใส่ในดินครั้งเดียวและการใส่ซ้ำกันหลายครั้ง อิทธิพลของสารไกลโฟเสทต่อค่าพีเอชของดินมีความสัมพันธ์กับปริมาณอนุภาคคอลลอยด์ดิน โดยดินเนื้อปานกลางที่มีอินทรีย์วัตถุต่ำจะมีค่าพีเอชลดลงภายในสองสัปดาห์ ส่วนดินเหนียวและดินที่มี

อินทรีย์วัตถุในดินสูงมีค่าพีเอชไม่เปลี่ยนแปลงอาจ เนื่องจากความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของดิน การลดลงของค่าพีเอชของดินที่มีความต้านทานการเปลี่ยนแปลงพีเอชต่ำเป็นผลมาจากสารไกลโฟเสทเป็นสารประกอบที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Morillo et al., 2002) อย่างไรก็ตาม การลดลงของค่าพีเอชหลังจากการใส่สารไกลโฟเสทเป็นครั้งที่สี่ แสดงว่าแม้จะเป็นดินที่มีปริมาณอินทรีย์วัตถุสูงก็ไม่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชในระยะยาว และมีการใส่หลายครั้งติดต่อกันได้

สารไกลโฟเสททำให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินทุกชนิดมีค่าลดลงในช่วงแรกและมีค่ากลับเพิ่มขึ้นในสัปดาห์ที่สี่ของการใส่สารไกลโฟเสท การเพิ่มของฟอสฟอรัสในสัปดาห์ที่สี่เกิดจากการปลดปล่อยอินทรีย์ฟอสฟอรัสจากการสลายตัวของไกลโฟเสท (Forlani et al., 1999) ในระยะเวลาที่มีความสอดคล้องกับจำนวนวันในการสลายตัวครึ่งหนึ่งของปริมาณเริ่มต้น ( $DT_{50}$ ) ที่มีค่าระหว่าง 16-33 วัน การใส่สารไกลโฟเสทซ้ำกันหลายครั้งไม่ทำให้เกิดการสะสมเพิ่มขึ้นของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน เนื่องจากฟอสฟอรัสที่ถูกปลดปล่อยออกมาอาจมีการสูญหายออกไปจากดินโดยการชะละลาย การลดลงของปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ก่อนหน้านี้ที่เกิดในช่วงสี่สัปดาห์แรกหลังจากการใส่สารไกลโฟเสทของดินทุกชนิดเกิดจากการแข่งขันบนพื้นที่ดูดซับของไกลโฟเสทที่มีต่อฟอสฟอรัสบนผิวอนุภาคดิน เนื่องจากการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน phosphonate บนโมเลกุลของไกลโฟเสททำให้มีพฤติกรรมดูดซับคล้ายกับฟอสเฟตบนพื้นผิวอนุภาคดินจึงสามารถไล่ที่ฟอสฟอรัสให้ออกมาอยู่ในรูปที่ละลายและสูญเสียบอกไปจากดินได้ (Gimsing and Borggaard, 2002a; Gimsing et al., 2007) ระดับความรุนแรงของการลดลงของปริมาณฟอสฟอรัสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ

ฟอสฟอรัสในดินก่อนการทดลอง ดินที่มีฟอสฟอรัสก่อนการทดลองสูงจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าดินที่มีฟอสฟอรัสก่อนการทดลองต่ำ ผลการทดลองดังกล่าวทำให้ยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงฟอสฟอรัสในดินเนื่องจากไกลโฟเสทเป็นผลมาจากการแข่งขันการดูดซับระหว่างโมเลกุลของสารทั้งสอง โดยดินที่มีระดับของฟอสฟอรัสสูงจะมีประจุลบบนพื้นผิวมากและจำกัดการดูดซับของไกลโฟเสท ซึ่งสอดคล้องกับข้อสรุปของ Laitinen et al. (2008) และ Simonsen et al. (2008) ที่กล่าวว่า การดูดซับของไกลโฟเสทลดลงและการปลดปล่อยมากขึ้นในดินที่มีระดับฟอสฟอรัสสูง

ระยะเวลาการเริ่มลดลงของปริมาณฟอสฟอรัสมีความแตกต่างตามชนิดของดิน การเปลี่ยนแปลงเกิดได้ช้าในดินเนื้อปานกลางสองชนิดที่มีค่าพีเอชใกล้เคียงเป็นกลางและเป็นกลาง (pH 5.9-6.6) และมีปริมาณสังกะสีในรูปร้อยละที่อิ่มตัวในดินสูง การลดลงของฟอสฟอรัสเกิดได้อย่างรวดเร็วในดินที่เป็นกรดมีค่าพีเอช 5 และดินที่มีปริมาณสังกะสีต่ำ ความแตกต่างดังกล่าวขึ้นกับปฏิสัมพันธ์ของไกลโฟเสทกับสังกะสีตามระดับค่าพีเอชดิน สารไกลโฟเสทมีการดูดซับบนผิวอนุภาคดินได้ดีในสภาพพีเอชต่ำและจะแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีประจุลบมากขึ้นซึ่งเป็นรูปที่มีการดูดซับน้อยลงเมื่อมีค่าพีเอชสูงขึ้นตามค่า  $pK_a$  ที่เท่ากับ 5.6 ดังนั้นดินที่มีค่าพีเอชใกล้เคียงเป็นกลางสารไกลโฟเสทจึงเป็นอิสระและมีโอกาสในการไล่ที่ฟอสฟอรัสออกจากผิวอนุภาคดินได้น้อยลงกว่าดินที่เป็นกรด ดินที่มีค่าร้อยละอิ่มตัวของสังกะสีต่ำ มีโอกาสเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้น้อย สารไกลโฟเสทจึงเข้าไล่ที่ฟอสฟอรัสได้อย่างรวดเร็วในวันที่สองหลังจากได้รับสารไกลโฟเสท แม้จะมีค่าพีเอชสูงถึง 6.0 ก็ตาม ส่วนดินเหนียวที่มีค่าร้อยละของสังกะสีอิ่มตัวสูงถึง 35% แต่เป็นดินกรดแก่ (pH 5.4) ไกลโฟเสทเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้น้อยจึงมีผลต่อการไล่ที่ฟอสฟอรัสได้อย่างรวดเร็ว

อย่างไรก็ตามดินเหนียวที่มีค่าค่าพีเอชสูงมีผลทำให้ระดับการลดลงของฟอสฟอรัสไม่รุนแรงมากเท่าดินเหนียวที่มีค่าพีเอชต่ำ

การสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของไกลโฟเสทเกิดได้ดีที่ค่าพีเอชสูงกว่า 5 กับธาตุในกลุ่ม transition metal ธาตุ divalent metal เช่น สังกะสีและทองแดง จับกับไกลโฟเสทได้ดีกว่า trivalent metal (Morillo, et al., 2002; Wang, et al., 2004; Wang, et al., 2006; Gimsing et al., 2007; Wang, et al., 2008) แต่ธาตุสังกะสีในดินมีบทบาทสำคัญในการยังยั้งอิทธิพลของไกลโฟเสทต่อฟอสฟอรัสในดินตามค่าพีเอชได้มากกว่าทองแดงในดินเนื่องจาก stability ของสารเชิงซ้อนระหว่างไกลโฟเสทกับสังกะสีมีค่ามากกว่าทองแดง ในขณะที่สารเชิงซ้อนของไกลโฟเสทกับทองแดงมี free energy มากกว่าสังกะสีถึง 2 เท่า (Caetano et al., 2012) และลำดับความคงทนของการจับยึดของไกลโฟเสทเป็น  $Zn > Cu > Ca > Mg$  ในดินทั่วไป

การลดลงของธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ในวันที่ 21 หลังจากการใส่สารไกลโฟเสทไม่สามารถอธิบายได้โดยกระบวนการชะละลายเนื่องจากการลดลงในดินเหนียวมากกว่าดินเนื้อปานกลางทั้งสองชนิด การลดลงของปริมาณธาตุต่างที่แลกเปลี่ยนได้เกิดจากกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นมากขึ้น เนื่องจากพื้นผิวอนุภาคดินมีประจุลบมากขึ้นเมื่อไกลโฟเสทที่เข้าแทนที่ฟอสฟอรัส อนุภาคแร่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการสร้าง ternary surface complex ของไกลโฟเสทบนแร่เกอไทต์ (Motekaitis and Martell, 1985 และ Barja et al., 2001) และการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดต่างในสารละลายดินเนื่องจากไกลโฟเสททำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุบนแร่ที่มีประจุไม่ถาวร (Wang, et al., 2004; Barrett and McBride, 2006 และ

Gimsing et al., 2007) ธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมจึงถูกยึดไว้มากขึ้นและมีความสามารถในการเคลื่อนที่ได้น้อยลง ข้อมูลปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดโดยสารละลาย 0.01 M  $CaCl_2$  ที่บ่งถึงปริมาณที่ละลายได้ที่มีการลดลงในวันที่ 1 และ 2 หลังจากการใส่สารไกลโฟเสท (ไม่แสดง) เป็นการยืนยันอิทธิพลของสารไกลโฟเสทต่อการเพิ่มการดูดซับธาตุไอออนบวกที่เป็นต่างเพิ่มขึ้นและปลดปล่อยออกมาสู่สารละลายดินและน้ำยาสกัด  $NH_4OAc$  ได้น้อยลง การเปลี่ยนแปลงธาตุโพแทสเซียมและแมกนีเซียมของดินใน soil microcosm มีผลเช่นเดียวกับดินในกระถาง การใส่สารไกลโฟเสทแต่ละครั้งทำให้ปริมาณโพแทสเซียมมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง จนมีค่าลดลงต่ำที่สุดในการใส่สารไกลโฟเสทซ้ำกันเป็นครั้งที่สี่แสดงถึงการดูดซับโพแทสเซียมโดยอนุภาคดินเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องสำหรับธาตุแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้มีค่าลดลงในการใส่สารไกลโฟเสทสองครั้งแรก การใส่สารไกลโฟเสทเพิ่มเติมต่อเนื่องในครั้งที่สามและสี่อาจมีผลทำให้เกิดการดึงธาตุแมกนีเซียมที่ถูกดูดซับไว้มาสร้างเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ดูดซับและปลดปล่อยออกจากพื้นผิวดูดซับได้ง่ายขึ้น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารไกลโฟเสทพบได้กับแมกนีเซียมซึ่งเป็น divalent cation แต่ไม่พบกับโพแทสเซียมซึ่งเป็น monovalent cation (Stahlman and Phillips, 1979)

### สรุปผลการวิจัย

สารไกลโฟเสทมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของธาตุฟอสฟอรัส โพแทสเซียม แมกนีเซียม และค่าพีเอชดินทั้งการใส่ครั้งเดียวในระยะสั้นและการใส่ซ้ำกันหลายครั้งในระยะยาวในระดับความรุนแรงและระยะเวลาที่แตกต่างตามคุณสมบัติของดิน ประกอบด้วย ปริมาณคอลลอยด์ดิน ค่าพีเอช ปริมาณสังกะสี และปริมาณฟอสฟอรัสของดิน

ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินมีค่าลดลงในระยะเวลา 21 วันแรกของการใส่สารไกลโฟเสทที่สัมพันธ์กับความเป็นกรดต่าง ปริมาณสังกะสีและปริมาณฟอสฟอรัสในดิน และมีค่าเพิ่มขึ้นในวันที่ 28 ตามระยะเวลาที่สอดคล้องกับค่าครึ่งชีวิตของการสลายตัวของไกลโฟเสทในดิน คือ 16-33 วัน ปริมาณโพแทสเซียมและแมกนีเซียมที่แลกเปลี่ยนได้มีค่าลดลงหลังจากการใส่สารไกลโฟเสท ค่าพีเอชของดินมีค่าลดลงในดินที่มีอนุภาคคอลลอยด์ต่ำ อิทธิพลของสารไกลโฟเสทอธิบายโดยพฤติกรรมของสารไกลโฟเสทบนพื้นผิวอนุภาคดิน และปฏิกิริยาสัมพันธ์ระหว่างสารไกลโฟเสทกับสังกะสี ร่วมกับค่าพีเอชของดิน

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดินของมหาวิทยาลัยนเรศวร

### เอกสารอ้างอิง

Al-Rajab, A. J. and Schiavon, M. (2010). Degradation of <sup>14</sup>C-glyphosate and aminomethylphosphonic Acid (AMPA) in three agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*. 22(9): 1374–1380.

Araújo, A. S. F., Monteiro, R. T. R. and Abarkeli, R. B. (2003). Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. *Chemosphere*. 52(5): 799-804.

Barja, B. C., Herszage, J. and dos Santos Afonso, M. (2001). Iron(III)-phosphonate complexes. *Polyhedron*. 20(15-16): 1821-1830.

Barrett, K. A. and McBride, M. B. (2006). Trace element mobilization in soils by glyphosate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70(6): 1882-1888.

Barrett, K. B. and McBride, M. B. (2007). Phosphate and glyphosate mobility in soil columns amended with Roundup. *Soil Science*. 172(1):17–26.

Busse, M., Ratcliff, A. W., Shestak, C. J. and Power, R. F. (2001). Glyphosate toxicity and the effect of long-term vegetation control on soil microbial communities. *Soil Biology & Biochemistry* 33: 1777-1789.

Börjesson, E. and Torstensson, L. (2000). New method for determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in water and soil. *Journal of Chromatography A*. 886(1-2): 207-216.

Caetano, M. S., Ramalho, T. C. Botrel, D. F. Cunha, E. F. F. and Mello, W. C. (2012). Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A DFT study of glyphosate metallic complexes with Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup>. *International Journal of Quantum Chemistry*. 112(15): 2752–2762.

Carter, M. R.; Sanderson, J. B., Holmstrom, Ivany, D.A. and DeHaan, K. R. (2007). Influence of conservation tillage and glyphosate on soil structure and organic carbon fractions through the cycle of a 3-year potato rotation in Atlantic Canada. *Soil & Tillage Research* 93(1): 206–221.

Chapman, D. D. (1965). Total exchangeable bases. pp. 902-904. In C. A. Black (ed), *Methods of soil analysis, part 2.*, Agronomy No. 9. Am. Soc. Agron.

De Jonge, H., De Jonge, L. W., Jacobsen, O. H., Yamaguchi, T. and Moldrup, P. (2001). Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Science*. 166: 230-238.

- De Roffignac, L., Cattan, P., Mailloux, J., Herzog, D. and Le Bellec, F. (2008). Efficiency of a bagasse substrate in a biological bed system for the degradation of glyphosate, malathion and lambda-cyhalothrin under tropical climate conditions. *Pest Management Science* 64(12): 1303-1313.
- Dick, R. E., Quinn, J. P. (1995). Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43(3): 545-550.
- Duke, S. O., Lydon, J., Koskinen, W. C. Moorman, T. B., Chaney, R. L. and Hammerschmidt, R. (2012). Glyphosate effects on plant mineral nutrition, crop rhizosphere microbiota, and plant disease in glyphosate-resistant crops. *J. Agric. Food Chem.* 60(42): 10375–10397.
- Dion, H. M., Harsh, J. B. and Hill, Jr. H. H. (2001). Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249(2): 385-390.
- Druart, C., Millet, M., Scheifler, R., Delhomme, O. and de Vaufleury, A. (2011). Glyphosate and glufosinate-based herbicides: Fate in soil, transfer to, and effects on land snails. *Journal of Soils and Sediments* 11(8): 1373-1384.
- Feng, J. C., and Thompson, D. G. (1990). Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed. 2. Persistence in foliage and soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38(4): 1118-1125.
- Forlani, G., Mangiagalli, A., Nielsen, E. and Suardi, C. M. (1999). Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: Evidence for a possible involvement of unculturable microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry* 31(7): 991-997.
- Gimsing A. L., Borggaard O. K. (2002). Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. *Clay Minerals.* 37(3): 509-515.
- Gimsing, A. L., Borggaard, O. K. and Sestoft, P. (2004a). Modeling the kinetics of the competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on goethite and gibbsite and in soils. *Environ. Sci. Technol.* 38(6): 1718-1722.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O. K. Jacobsen, O. S., Aamandb, J. and Sørensen, J. (2004b). Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralization in Danish surface soils. *Applied Soil Ecology* 27(3): 233–242.
- Gimsing, A. L., Szilas, C. and Borggaard, O. K. (2007). Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. *Geoderma*, 138(1-2): 127–132
- Jacob G.S., Gabrow, J.R., Hallas, L. E., Kimack, N. M., Kishore, G. M, and Schaefer, J. (1988). Metabolism of glyphosate in *Pseudomonas* sp. strain LBr. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(12): 2953–295.
- Jurinak, J. J and Inouye, T. S. (1962). Some aspects of zinc and copper phosphate formation in aqueous systems. *SSSA.* 26(2):144-147.
- Perez, A. and Kogan, M. (2003). Glyphosate-resistant *Lolium multiflorum* in Chilean orchards. *Weed Res.* 43(1): 12.
- Lanyon, L. E. and Heald, W. R. (1982). Magnesium, calcium, strontium and barium. In Page, A. I., Miller, R. H. and Keeney, D. R. (eds.) *Method of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties.* 2<sup>ed</sup>. American.

- Society of Agronomy, Inc., Publisher. Madison, Wisconsin, USA. p. 247-262.
- Lancaster, S. H., Hollister, E. B., Senseman, S. A. and Gentry, T. J. (2010). Effects of repeated glyphosate applications on soil microbial community composition and the mineralization of glyphosate. *Pest Manag. Sci.* 66(1): 59–64.
- Laitinen, P., Siimes, K., Rämö, S., Jauhiainen, L., Eronen, L., Oinonen, S. and Hartikainen, H. (2008). Effects of soil phosphorus status on environmental risk assessment of glyphosate and glufosinate-ammonium. *J. Environ. Qual.* 37(3): 830–838.
- McBride, M. B. 1991. Electron spin resonance study of copper ion complexation by glyphosate and related ligands. *SSSA. J.* 55(4): 979-985.
- Motekaitis, R. J. and Martell, A. E. (1985). Metal Chelate formation by N-phosphonomethylglycine and related ligands. *J. Coord. Chem.* 14: 139–149.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C. and Ramos, A. (2002). The Effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three Selected Soils. *Chemosphere.* 47(7): 747-752.
- Pessagno, R. C., Torres Sa´nchez, R. M. and Mari´a dos Santos Afonso. (2008). Glyphosate behavior at soil and mineral water interfaces. *Environmental Pollution* 153(1): 53-59.
- Ratcliff, A. W., Busse, M. D. and Shestak, C. J. (2006). Changes in microbial community structure following herbicide (glyphosate) additions to forest soils. *Applied Soil Ecology* 34:114-124.
- Subramaniam, V. and Hoggard, P. E. (1988). Metal complexes of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36(6): 1326-1329.
- Sørensen, S. R., Schultz, A., Jacobsen, O. S. and Aamand, J. (2006). Sorption, desorption and mineralization of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution* 141(1): 184-194.
- Stahlman, P. W. and Phillips, W. M. (1979). Effects of water quality and spray volume on glyphosate toxicity. *Weed Sci.* 27(1): 38–41.
- Simonsen, L., Fomsgaard, I. S., Svensmark, B., and Spliid, N. H. (2008). Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes.* 43(5): 365-375.
- Torstensson, L. (1985). Behaviour of glyphosate in soils and its degradation. In Grossbard, E. and Atkinson, D. (Eds.). *The Herbicide glyphosate.* Butterworths, London, pp. 137-150.
- Thompson, D. G., Pitt, D. G., Buscarini, T. M., Staznik, B., and Thomas, D. R. (2000). Comparative fate of glyphosate and triclopyr herbicides in the forest floor and mineral soil of an Canadian forest regeneration site. *Canadian Journal of Forest Research.* 30: 1808-1816.
- Wang, Y., Zhou, D., Sun, R., Cang, L. and Hao, X. (2006). Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. *Journal of Hazardous Materials.* 137(1): 76-82.
- Wang, Y-J., Zhou, D-M., Sun, R. J., Jia, D-A., Zhua, H. A. and Wang, S. Q. (2008). Zinc adsorption on goethite as affected by glyphosate. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1): 179-184.
- Zhou, D. M., Wang, Y. J., Cang, L. Hao, X. Z. and Luo, X. S. (2004). Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. *Chemosphere.* 57(1): 1237-1244.

