

تأثیر اسید هومیک بر جذب و واجذب روی

مرضیه پیری و ابراهیم سپهر^{*۱}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۸)

چکیده

مواد هومیکی مهم ترین بخش آلی خاک را تشکیل می دهند و دارای توانایی جذب فلزات می باشند. به منظور بررسی تأثیر اسید هومیک بر رفتار جذب و واجذب روی، آزمایشی به صورت پیمانه ای (Batch) بر روی دو نوع خاک با درصدهای رس و آهک مختلف با سه سطح اسید هومیک (صفر، ۲۰۰، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) و ۱۲ سری غلظتی روی (۰ تا ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ثابت ۰/۰۵ مولار NaCl انجام شد. برای تعیین واجذب روی از DTPA ۰/۰۰۵ مولار استفاده شد. داده های جذب بر روی معادلات لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند و به طور نسبی معادله فروندلیچ برازش بهتری با داده های جذب نشان داد ($R^2 = ۰/۸۶ - ۰/۹۸$). نتایج نشان داد کاربرد اسید هومیک باعث افزایش میزان جذب و واجذب روی در هر دو نمونه خاک می گردد. به طوری که کاربرد اسید هومیک (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) حداکثر جذب تک لایه ای لانگ مویر (q_{max}) را ۸ الی ۲۱ درصد و ظرفیت جذب فروندلیچ (K_f) را ۷۳ الی ۹۵ درصد افزایش داد. همچنین همه پارامترهای جذب شامل انرژی جذب لانگ مویر (K_L) و فاکتور شدت جذب فروندلیچ (n) و ضرایب تمکین (A)، K_T با کاربرد اسید هومیک افزایش یافتند. مقادیر پارامترهای جذب در خاک S_1 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک S_2 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. با افزودن اسید هومیک (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) میزان واجذب روی (Zn-DTPA) در خاک S_1 از ۵۱۳ به ۷۱۱ میلی گرم بر کیلوگرم و در خاک S_2 از ۴۹۹ به ۶۰۹ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت.

کلمات کلیدی: روی، اسید هومیک، هم دماهای جذب، واجذب

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: e.sepehr@urmia.ac.ir

مقدمه

روییکی از عناصر ریز مغذی ضروری برای گیاهان حیوانات و انسان‌ها می‌باشد (۵). کمبود روی در گیاهان کشت شده در خاک‌های آهکی و قلیایی ایران رایج می‌باشد (۲۳). غلظت روی در محلول خاک و دسترسی آن برای گیاهان به وسیله فرآیندهای جذب و واجذب در سطح مواد کلوییدی خاک کنترل می‌شود (۷ و ۳۳). این فرآیندها با ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک یا مواد جذب کننده بسیار متغیر است، که عمدتاً شامل pH، مواد آلی، قدرت یونی محلول، ترکیب یونی محلول (۲۴) و اتصال دهنده‌های غیرآلی شامل رس‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزاتو کربنات‌ها می‌باشند (۷). دلیل عمده کمبود گسترده روی در خاک‌ها پایین بودن قابلیت دسترسی آن برای ریشه گیاهان بوده در حالی که مقدار کل آن در بسیاری از خاک‌ها بالا می‌باشد (۲۳). خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک دارای ویژگی‌هایی مانند pH بالا و ماده آلی کم می‌باشند. چنین ویژگی‌هایی موجب کاهش قابلیت دسترسی عناصر کم مصرف مانند آهن، منگنز و روی برای گیاهان زراعی می‌شود. نتایج تجزیه خاک‌های کشاورزی ایران نیز مؤید آن است که کمبود روی در این خاک‌ها به دلایل متعددی از جمله pH بالا، مقدار ماده آلی کم، حضور بی کربنات بالا در آب آبیاری و مصرف بیش از نیاز کودهای فسفاته گسترش دارد (۳). به طوری که کریمیان و معافپوریان (۱۹) گزارش کردند که مقادیر زیاد pH و کربنات کلسیم موجب افزایش جذب روی و از عوامل اصلی کاهش قابلیت دسترسی روی برای گیاهان محسوب می‌شود. در همین رابطه خیرآبادی و همکاران (۲) همبستگی منفی و معنی داری را بین مقدار کربنات کلسیم معادل با روی استخراج با DTPA را در خاک‌های مورد مطالعه گزارش کردند. به علاوه سدبری و همکاران (۳۰) نیز بیان نمودند که در خاک‌های آهکی با ماده آلی کم و pH بالا، پخشیدگی روی ۵۰ برابر کمتر از خاک‌های اسیدی است. در نتیجه پویای روی در این خاک‌ها کاهش می‌یابد و احتمال کمبود روی افزایش می‌یابد. چرم و عبدالمهی (۱) در مطالعه

ویژگی‌های جذب سطحی روی در خاک‌های تحت کشت نیشکر گزارش کردند که میزان جذب روی با درصد رس و ماده آلی خاک همبستگی مثبت را دارا می‌باشد. همچنین نوروزی و همکاران (۴) بین مصرف کودهای آلی و میزان روی قابل دسترس گیاه رابطه مثبت و معنی داری را بیان نمودند.

با توجه به این که یکی از عوامل مؤثر بر جذب و واجذب فلزات در خاک مواد آلی می‌باشد، و مواد هومیک بخش عمده و مهم مواد آلی در خاک را تشکیل می‌دهند و بیش از ۸۰ درصد مواد آلی در خاک را به خود اختصاص می‌دهند (۱۷). اسیدهومیک جزء اصلی فعال هومات‌های آلی می‌باشد که نقش بسیار مهمی در وضعیت خاک و رشد گیاهان ایفا می‌کند (۸). اسیدهومیک کلویید آلی است که دارای گروه‌های شیمیایی فعال مانند کربوکسیل‌ها، هیدروکسیل‌های فنول و واحدهای آروماتیکی می‌باشد که از تجزیه بیولوژیکی مواد آلی بقایای گیاهان و سایر جانداران به وجود می‌آیند. این اسید آلی از نظر فیزیکی ساختمان خاک را بهبود می‌بخشد و ظرفیت نگهداری آب را افزایش می‌دهد و از طرفی به لحاظ شیمیایی به عنوان ترکیبی که عناصر غذایی را برای استفاده گیاهان جذب و نگهداری می‌کند، عمل می‌نماید (۹). طی چندین سال گذشته توجه زیادی به اثر اسیدهومیک بر روی جذب و حلالیت فلزاتی همچون مس، سرب، جیوه، لانتانیدها و غیره شده است (۱۵). به طور کلی اسیدهومیک سه نقش کلی در جذب فلزات می‌تواند داشته باشد: ۱) جلوگیری از جذب با تشکیل کمپلکس با فلزات (۲) رقابت با فلز در جذب بر مکان‌های سطحی (۳) افزایش جذب فلزات با تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند بر روی سطوح جذب کننده (۳۷). اسیدهومیک بر سطوح اکسیدها جذب می‌شوند و از آنجایی که مکان‌های جذبی زیادی برای فلزات دارند باعث تشکیل کمپلکس‌های سه گانه می‌شوند (۲۰). قاسمی فسایی و جراح (۱۴) در بررسی تأثیر اسیدهومیک بر جذب عناصر ریزمغذی به وسیله خیار کشت شده در خاک آهکی مشاهده کردند که افزایش اسیدهومیک میزان جذب روی را در گیاه افزایش می‌دهد. جلیلیو محرمی گزارش کردند

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

| شماره خاک | شن % | سیلت % | رس % | OC % | pH | CCE % | Zn (mg/kg) |
|----------------|---------|-----------|---------|---------|-----|----------|------------|
| S _۱ | ۷۰ | ۲۰ | ۱۰ | ۰/۲۷ | ۷/۵ | ۴/۷ | ۰/۷۲ |
| S _۲ | ۱۸ | ۵۲ | ۳۰ | ۰/۵۲ | ۷/۶ | ۲۳ | ۰/۵۰ |

CCE: کربنات کلسیم معادل، OC: کربن آلی

عبور داده شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک‌های مورد استفاده در آزمایش، در جدول ۱ گزارش شده است. جهت مطالعه تأثیر اسیدهومیک بر جذب و واجذب روی، آزمایش به صورت پیمان‌های (Batch) در سه غلظت اسیدهومیک (صفر، ۲۰۰، ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) معادل (صفر، ۲، ۵ گرم بر کیلوگرم) و با دوازده غلظت روی (صفر تا ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) معادل (۰ تا ۴/۵ گرم بر کیلوگرم) از منبع سولفات روی در قدرت یونی ثابت (۰/۰۵ مولار کلرید سدیم) در ۲ تکرار انجام شد. به طوری که ۲/۵ گرم از نمونه‌های خاک را در داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر مواد هومیکی حاوی سری غلظتی تعیین شده روی افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها با سانتریفیوژ در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده و سپس محلول رویی جدا و از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت روی در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA-6300) اندازه‌گیری شد. مقدار روی جذب شده توسط خاک از تفاوت غلظت روی در محلول اولیه و محلول تعادلی محاسبه گردید. برای مطالعه واجذبی روی جذب شده توسط خاک، به هر کدام از نمونه خاک‌های باقی مانده از آزمایش جذب ۵ میلی‌لیتر DTPA ۰/۰۵ مولار افزوده شد و پس از ۲ ساعت تکان دادن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سانتریفیوژ، عصاره‌گیری و با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار جذب روی در خاک‌ها از طریق معادله ۱ محاسبه گردید و نتایج بر معادلات لانگ‌مویر (معادله ۲)، فروندلیچ (معادله ۳) و تمکین (معادله ۴) برازش داده شدند.

رابطه مثبت و معنی‌داری بین میزان ماده آلی خاک، درصد رس با میزان روی جذب شده وجود دارد (۱۸). نایک و داس (۲۵) در بررسی تأثیر اسیدهومیک بر میزان روی قابل دسترس در خاک‌های آلفی سول بیان کردند که در حضور اسیدهومیک میزان روی قابل استخراج DTPA به میزان ۵۰٪ بیشتر شد. همچنین ناتسن و همکاران (۲۶) گزارش کردند اسیدهومیک با تشکیل کمپلکس کلاته با روی منجر به افزایش روی قابل دسترس گیاه می‌شود. از طرف دیگر بعضی از محققان نشان دادند که اسیدهومیک میزان جذب فلزات را کاهش می‌دهد به طوری که، پترویک و همکاران (۲۷) در بررسی فعل و انفعال جذب روی در حضور اسیدهومیک بر روی کائولین، کلسیت و شن گزارش کردند که جذب روی در pH ۴ با افزایش غلظت اسیدهومیک کاهش می‌یابد. ویو و همکاران در بررسی تأثیر مواد هومیکی بر جذب مس بر روی کائولینیت نشان دادند که در pH بالای ۸ اسیدهومیک و فولویک با تشکیل کمپلکس‌های محلول با مس سبب کاهش جذب مس می‌گردد (۳۸). در این پژوهش از آزمایشات همدمایی و معادلات جذب برای بررسی تأثیر کاربرد اسیدهومیک بر جذب و واجذب روی در دو خاک با درصد رس و آهک متفاوت استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه دو نمونه خاک از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر، از اراضی زراعی شهرستان ارومیه از رده اینسپتی سل (Inceptisols) تهیه شد و پس از خشک شدن از الک ۲ میلی‌متر

سطوح مختلف اسیدهومیک (جدول ۲) و همچنین مقایسه میانگین جذب را در خاک S_۱ (با درصد رس و کربنات کلسیم پایین) و S_۲ (با درصد رس و کربنات کلسیم زیاد) نشان می‌دهد. کاربرد اسیدهومیک در هر دو نمونه خاک منجر به افزایش معنی‌دار میزان جذب شده است، همچنین در سطوح مختلف اسیدهومیک بین میانگین جذب در خاک S_۱ و خاک S_۲ اختلاف معنی‌داری وجود داشت. مهم‌ترین بخش مواد آلی در خاک را مواد هومیکی تشکیل می‌دهند که در واکنش با بخش غیر آلی خاک خیلی فعال می‌باشد (۳۱). اسیدهومیک عامل کمپلکس‌کننده قوی برای اکثر فلزات است و با تشکیل کمپلکس با فلزات می‌تواند موجب افزایش جذب یون‌های فلزات شود. با توجه به نتایج این پژوهش اسیدهومیک احتمالاً با تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند بر روی سطوح جذب کننده در نمونه خاک‌ها موجب افزایش جذب روی می‌شود. چن و ویو (۱۰) گزارش کردند در حضور اسیدهومیک جذب Cu^{۲+} بر روی کربن فعال، ۱۵٪ بیشتر از بدون حضور آن شد. اسیدهومیک بر سطوح کانی‌ها جذب می‌شود، به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی زیاد مکان‌های جذب زیادی برای فلزات ایجاد می‌کنند و موجب تشکیل کمپلکس‌های سه‌گانه می‌شوند (۲۰). لای و همکاران (۲۰) گزارش کردند که با کاربرد اسیدهومیک میزان جذب کادمیوم بر روی گنوتایت در محدوده pH ۲ تا ۶ افزایش یافت. همچنین آریاس و همکاران (۶) گزارش کردند جذب کادمیم و مسبر روی کائولینایت در حضور اسیدهومیک بیشتر شد.

لی و همکاران (۲۲) در بررسی جذب روی و مس از محلول‌های آبی بر روی اسیدهومیک بیان کردند که اسیدهومیک با تشکیل کمپلکس منجر به افزایش جذب روی و مس شد. همچنین مواد هومیکی به‌عنوان عامل‌های کمپلکس‌کننده با افزایش جذب فلزات از حرکت و آبشویی فلزات و آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌کاهند (۱۳ و ۳۴). میزان واجذب روی با DTPA ۰/۰۰۵ مولار در حضور غلظت‌های مختلف اسیدهومیک در شکل ۱ نشان داده شده است. کاربرد

$$q_e = (C_i - C_e) * V/m \quad [1]$$

$$q_e = (K_L C_e q_{max}) / (1 + K_L C_e) \quad [2]$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [3]$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad [4]$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg/L)؛ C_i غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mg/kg)؛ K_L ضریب لانگ‌مویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگ‌مویر (mg/kg) و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، A و K_T ضرایب معادله تمکین که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله می‌باشند. در نهایت داده‌های جذب با نرم‌افزار Solver و SigmaPlot بر معادلات فروندلیچ، لانگ‌مویر و تمکین برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات جذب محاسبه شدند. مقایسه میانگین جذب و واجذب به روش آزمون (t-test) با نرم‌افزار SPSS، ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

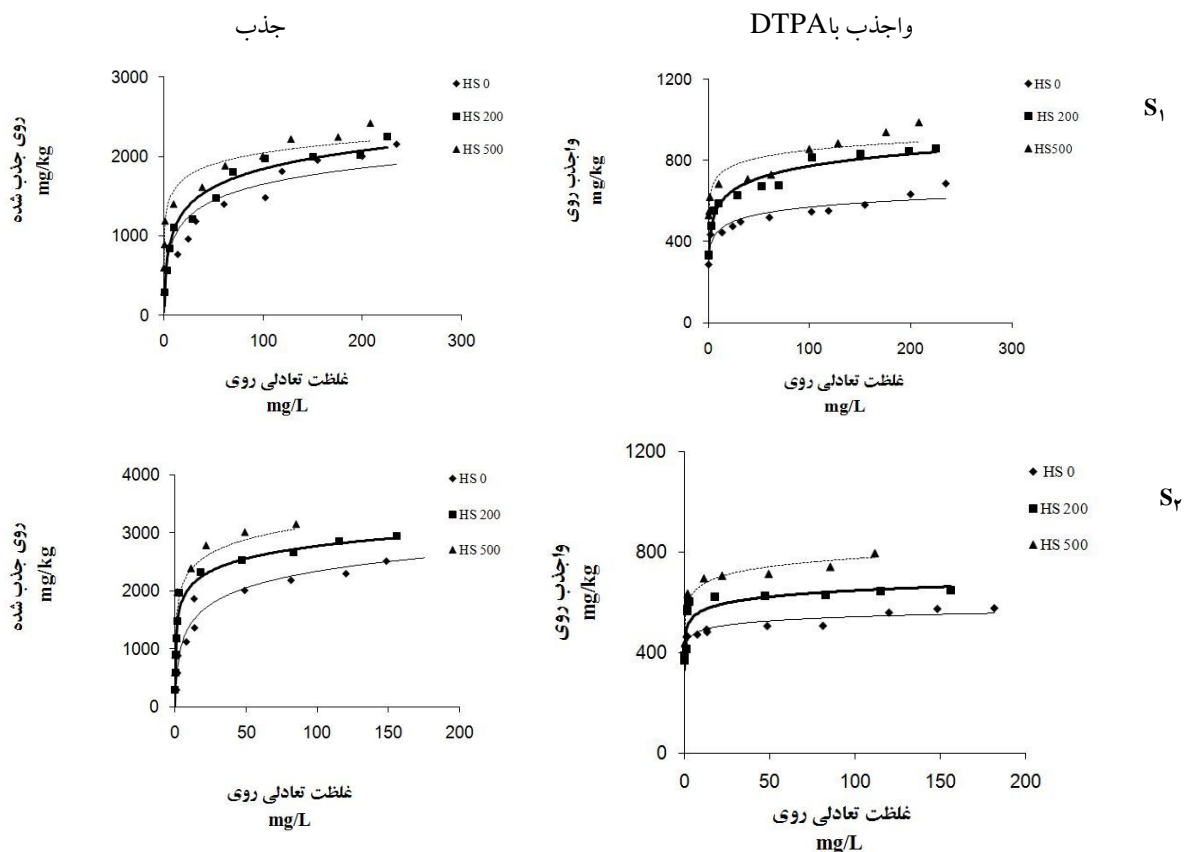
تأثیر اسیدهومیک بر جذب و واجذب روی

شکل ۱ منحنی‌های جذب و واجذب روی در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک در قدرت یونی ثابت (۰/۰۵ مولار NaCl) را نشان می‌دهد. کاربرد اسیدهومیک میزان جذب روی را در هر دو نمونه خاک افزایش داده است و همان‌گونه که ملاحظه می‌شود میزان جذب روی در حضور غلظت‌های مختلف اسیدهومیک در خاک S_۲ (با درصد رس بالا و کربنات کلسیم زیاد) بیشتر از خاک S_۱ (با درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) به دست آمد. به طوری که با کاربرد اسیدهومیک در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب روی در خاک S_۱ از ۱۳۲۴ به ۱۵۲۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به‌میزان ۱۵٪) و در خاک S_۲ از ۱۶۱۹ به ۱۹۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به‌میزان ۱۸٪) افزایش یافت (جدول ۲). جدول ۲ نتایج مقایسه میانگین‌های جذب در

جدول ۲. مقایسه میانگین جذب و واجذب روی در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک (HA)

| غلظت HA (mg/L) | جذب و واجذب | | خاک |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|
| | (mg/kg) | | |
| ۵۰۰ | ۱۵۲۴ ^{a, B} | ۱۳۲۴ ^{c, B*} | S _۱ |
| ۲۰۰ | ۱۴۱۳ ^{b, B} | ۱۶۱۹ ^{c, A} | S _۲ |
| ۰ | (/۰.۴۶) ۷۱۱ ^{a, A} | (/۰.۳۸)** ۵۱۳ ^{c, A} | S _۱ |
| | (/۰.۳۲) ۶۰۹ ^{a, B} | (/۰.۳۰) ۴۹۹ ^{b, A} | S _۲ |

* حروف کوچک مقایسات میانگین براساس اسیدهومیک (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین براساس خاک (مقایسه ستونی)؛ ** اعداد داخل پرانتز درصد واجذب روی در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک می‌باشد.



شکل ۱. تأثیر سطوح اسیدهومیک بر روند جذب و واجذب روی در دو نمونه خاک S_۱ و S_۲

دارایی‌بیشترین و کمترین تأثیر را بر منحنی‌های واجذب و میزان واجذب می‌باشند. به طوری که با کاربرد ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک میانگین واجذب روی در خاک S_۱ از ۵۱۳ به ۷۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به ترتیب از ۰.۳۸٪ به ۰.۴۶٪)

اسیدهومیک در هر دو نمونه خاک موجب افزایش میزان واجذب شده و بخشی از روی جذب شده توسط اسیدهومیک با ۰.۰۰۵ مولار قابل استخراج است. در سطوح مختلف اسیدهومیک خاک S_۱ و خاک S_۲ به ترتیب

جدول ۳. پارامترهای معادله لانگمویر در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک (HA)

| خاک | پارامترهای معادلات | HA (mg/L) | | |
|----------------|--------------------------|------------|------------|------------|
| | | ۵۰۰ | ۲۰۰ | ۰ |
| S _۱ | q _{max} (mg/kg) | ۲۴۴۳±۱۴۲ | ۲۳۹۸±۱۲۳ | ۲۲۶۲±۱۸۳ |
| | K _L (L/mg) | ۰/۱۴±۰/۰۹ | ۰/۰۶±۰/۰۲ | ۰/۰۴±۰/۰۰۹ |
| | R ^۲ | ۰/۸۶ | ۰/۹۳ | ۰/۹۳ |
| S _۲ | q _{max} (mg/kg) | ۳۲۱۲±۱۷۵ | ۳۰۶۸±۱۰۱ | ۲۶۴۰±۱۲۵ |
| | K _L (L/mg) | ۰/۸۷±۰/۱۶۸ | ۰/۶۷±۰/۱۲۵ | ۰/۱۲±۰/۰۳۲ |
| | R ^۲ | ۰/۹۰ | ۰/۹۶ | ۰/۹۵ |

خطای استاندارد (SE±)

سول گزارش کردند که در حضور اسیدهومیک میزان DTPA-Zn را به میزان ۵۰٪ بیشتر شد. اسیدهومیک با تشکیل کمپلکس کیلیتی با روی منجر به افزایش روی قابل دسترس گیاه می‌شود (۲۶). گونگور و بک بولت (۱۵) بیان نمودند که اسیدهومیک منجر به افزایش میزان رهاسازی روی در خاک شد و در نتیجه میزان روی قابل دسترس گیاه را افزایش داد.

همدماهای جذب

داده‌های جذب بر روی هم‌دماهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برآزش داده شدند (شکل ۲). نتایج حاصل از بررسی ضرایب رگرسیون (R^۲) لانگمویر (R^۲=۰/۸۶ - ۰/۸۶)، فروندلیچ (R^۲=۰/۸۶ - ۰/۹۸) و تمکین (R^۲=۰/۸۸ - ۰/۹۵) نشان داد که این مدل‌ها واکنش جذب روی را می‌توانند به خوبی توصیف کنند، فروندلیچ (R^۲=۰/۸۶ - ۰/۹۸) برآزش بهتری بر داده‌های جذب نسبت به لانگمویر و تمکین نشان داد (جدول ۳، ۴ و ۵). کاربرد اسیدهومیک سبب افزایش معنی‌دار حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) در هر دو نمونه خاک شد (جدول ۳)، میزان افزایش حداکثر جذب در خاک S_۲ (با درصد رس متوسط و کربنات کلسیم معادل زیاد) بیشتر از

و در خاک S_۱ از ۴۹۹ به ۶۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به ترتیب از ۳۰٪ به ۳۲٪) افزایش یافت (جدول ۲). نتایج مقایسه میانگین روی قابل استخراج با DTPA در سطوح مختلف اسیدهومیک (جدول ۲) نشان داد که کاربرد اسیدهومیک در خاک S_۱ منجر به افزایش معنی‌دار میزان واجذب روی شده ولی در خاک S_۲ تنها در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک به لحاظ تأثیر بر افزایش میزان واجذب اختلاف معنی‌دار نشان داد. احتمالاً در خاک S_۲ به دلیل بالابودن درصد رس و کربنات کلسیم میزان روی قابل دسترس در حضور اسیدهومیک نسبت به خاک S_۱ کمتر می‌شود. رس‌ها مکان‌های جذبی زیادی برای جذب ویژه روی دارند (۲۸). به علاوه یون‌های کربنات با تشکیل رسوب کربنات روی (ZnCO_۳) موجب کاهش روی قابل دسترس در خاک‌های آهکی می‌شوند (۳۶). هاشمی و باقرنژاد (۱۶) در بررسی جذب و واجذب روی در خاک‌های اسیدی، آهکی و گچی گزارش کردند که میزان روی آزاد شده با DTPA در خاک‌های با میزان رس و کربنات کلسیم زیاد، کم شد. صفرزاده و همکاران (۲۹) بیان نمودند که با افزایش میزان رس و CCE (کربنات کلسیم معادل) در خاک‌های آهکی میزان کادمیم آزاد شده کاهش می‌یابد. نایک و داس (۲۵) در بررسی تأثیر اسیدهومیک بر میزان روی قابل دسترس در خاک‌های آلفی

جدول ۴. پارامترهای معادله فروندلیچ در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک (HA)

| خاک | پارامترهای معادلات | | |
|----------------|--------------------|-----------|-----------|
| | ۵۰۰ | ۲۰۰ | ۰ |
| S _۱ | ۵۸۰±۵۶ | ۳۶۲±۴۴ | ۳۳۴±۳۵ |
| | ۰/۲۹±۰/۰۱ | ۰/۳۲±۰/۰۲ | ۰/۳۵±۰/۰۲ |
| | ۰/۹۷ | ۰/۹۸ | ۰/۹۸ |
| S _۲ | ۱۳۱۰±۹۸ | ۱۱۹۵±۱۰۱ | ۶۷۰±۱۰۰ |
| | ۰/۱۸±۰/۰۱ | ۰/۲۱±۰/۰۲ | ۰/۲۷±۰/۰۳ |
| | ۰/۸۶ | ۰/۹۳ | ۰/۹۲ |

خطای استاندارد (SE±)

بیشتری از فلز جذب خواهد شد (۲۱). معادله تمکین شکل نیمه لگاریتمی معادله جذب می‌باشد، K_T ضریب تمکین بوده و شیب این معادله می‌باشد و رابطه بین غلظت تعادلی و میزان جذب را نشان می‌دهد. حضور اسیدهومیک در هر دو نمونه خاک موجب افزایش این پارامتر شد با افزایش ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک K_T در خاک S_۱ از ۲۵۷ به ۲۹۱ (به میزان ۱۳٪) و در خاک S_۲ از ۳۲۵ به ۴۰۴ (به میزان ۲۳٪) افزایش یافت (جدول ۵). A عرض از مبدأ تمکین و بیانگر میزان جذب در غلظت تعادلی واحد می‌باشد، کمترین و بیشترین تأثیر در افزایش این پارامتر به ترتیب مربوط به خاک S_۱ و خاک S_۲ می‌باشد، با کاربرد ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک در خاک S_۱ از ۵۲۳ به ۷۵۰ (به میزان ۴۳٪) و در خاک S_۲ از ۷۴۵ به ۱۴۱۰ (به میزان ۸۸٪) افزایش یافت (جدول ۵). خاک S_۲ به دلیل داشتن درصد رس زیاد، با کاربرد اسیدهومیک و با افزایش مکان‌های جذب موجب افزایش بیشتر پارامترهای جذب در مقایسه با خاک S_۱ می‌گردد. انرژی پیوند و حداکثر جذب خاک‌ها به بافت خاک وابسته است، هر دو با ریزتر شدن بافت بیشتر می‌شوند (۳۲). یودو و همکاران (۳۵) در بررسی جذب روی در ۱۰ خاک آهکی آریزونا گزارش کردند که حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگ‌مویر همبستگی مثبت با میزان کربنات و مواد آلی در خاک‌های مطالعه شده داشت. جلیلی و محرمی (۱۸) رابطه مثبت و معنی‌دار بین پارامتر مواد

خاک S_۱ (با مقادیر درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) شد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با کاربرد اسیدهومیک در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پارامتر حداکثر جذب تک لایه‌ای در خاک S_۱ از ۲۲۶۲ به ۲۴۴۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۸٪) و در خاک S_۲ از ۲۶۴۰ به ۳۲۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۲۱٪) افزایش یافت. نتایج مقدار ضریب K_L که نشان‌دهنده قدرت نگهداری روی به وسیله ذرات خاک است، نشان می‌دهد که کاربرد اسیدهومیک منجر به افزایش این پارامتر می‌گردد (جدول ۳). در حضور سطوح مختلف اسیدهومیک میزان افزایش K_L در خاک S_۱ کمتر از خاک S_۲ به دست آمد. با کاربرد اسیدهومیک در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار K_L در خاک S_۱ از ۰/۰۴ به ۰/۱۴ و در خاک S_۲ از ۰/۱۲ به ۰/۸۷ افزایش یافت. همچنین تأثیر اسیدهومیک بر روی پارامترهای معادله فروندلیچ معنی‌دار بوده با افزایش ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک پارامترهای معادله فروندلیچ، ظرفیت جذب (K_f) در خاک S_۱ از ۳۳۴ به ۵۸۰ (به میزان ۷۳٪) و در خاک S_۲ از ۶۷۰ به ۱۳۱۰ (به میزان ۹۵٪) افزایش یافت (جدول ۴). پارامتر $1/n$ نیز در خاک S_۱ از ۰/۳۵ به ۰/۲۹ (به میزان ۱۶٪) و در خاک S_۲ از ۰/۲۷ به ۰/۱۸ (به میزان ۳۳٪) کاهش یافت (جدول ۴) نتایج نشان می‌دهد کاربرد اسیدهومیک شدت جذب را در هر دو خاک افزایش داده است، با کاهش $1/n$ در یک غلظت تعادلی مقدار

جدول ۵. پارامترهای معادله تمکین در غلظت‌های مختلف اسید هومیک (HA)

| خاک | پارامترهای معادله | HA (mg/L) | | |
|----------------|-------------------|-----------|---------|---------|
| | | ۵۰۰ | ۲۰۰ | ۰ |
| S _۱ | A | ۷۵۰±۶۵ | ۵۳۳±۸۸ | ۵۲۳±۱۳۶ |
| | K _T | ۲۹۱±۱۷ | ۲۶۳±۲۳ | ۲۵۷±۳۴ |
| | R ^۲ | ۰/۹۲ | ۰/۸۹ | ۰/۹۲ |
| S _۲ | A | ۱۴۰۱±۸۴ | ۱۱۶۸±۶۷ | ۷۴۵±۷۴ |
| | K _T | ۴۰۲±۸۴ | ۳۴۳±۲۱ | ۳۲۵±۲۲ |
| | R ^۲ | ۰/۹۳ | ۰/۹۵ | ۰/۸۸ |

خطای استاندارد (SE±)

افزایش یافت و مقادیر پارامترهای محاسبه شده از طریق معادلات جذب در خاک S_۱ (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک S_۲ (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. اسید هومیک میزان روی قابل استخراج با DTPA را افزایش داد، با افزودن ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان واجذب روی در خاک S_۱ از ۵۱۳ به ۷۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در خاک S_۲ از ۴۹۹ به ۶۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اسید هومیک نیز با داشتن گروه‌های عاملی زیاد و اندازه بزرگ و احتمالاً با اتصال به مکان‌های جذب، مکان‌های جذب را افزایش می‌دهد و منجر به افزایش جذب روی در خاک‌ها شده و میزان روی محلول را کاهش می‌دهد و از طرف دیگر، بخشی از روی نگهداری شده توسط اسید هومیک با DTPA قابل استخراج بوده و می‌تواند در دسترس گیاهان قرار گیرد.

آلی، درصد رس با میزان جذب روی بیان نمودند. جذب اسید هومیک بر سطوح معدنی خاک مکان‌های جذبی زیادی را ایجاد می‌کند و با تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزات موجب افزایش جذب آنها می‌گردد (۱۲). ستیتیا (۳۳) گزارش کرد اسید هومیک باعث افزایش جذب روی بر روی کائولینایت شد. داویس و بتناگار (۱۱) بیان کردند جذب کادمیوم بر روی هماتیت در حضور اسید هومیک در pH ۵ تا ۸ افزایش نشان داد.

نتیجه‌گیری

کاربرد اسید هومیک باعث تغییر در ویژگی‌های جذب و واجذب روی در خاک‌ها شد. با افزودن اسید هومیک میزان جذب روی توسط ذرات خاک افزایش یافت و همچنین پارامترهای معادلات جذب نیز افزایش نشان دادند. با کاربرد اسید هومیک (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) حداکثر جذب لانگ‌مویر (q_{max}) ۸ الی ۲۱ درصد و ظرفیت جذب فروندلیچ (K_f) ۷۳ الی ۹۵ درصد

منابع مورد استفاده

- چرم، م. و ف. عبدالمی. ۱۳۸۶. مطالعه ویژگی‌های جذب سطحی عناصر منگنز و روی در خاک‌های کشت و صنعت نیشکر (امام خمینی، ره) و هفت تپه). مجله علوم کشاورزی ایران ۳۸ (۳): ۶۰۳-۵۹۴.
- خیرآبادی، ح.، ا. ح. خوشگفتارمنش و ز، خان‌محمدی. ۱۳۹۱. تأثیر برخی از ویژگی‌های خاک بر قابلیت دسترسی روی برای ذرت

- در تعدادی از خاک‌های آهکی اصفهان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۶۲(۱۶): ۱-۱۰.
۳. ملکوتی، م. و م. نفیسی. ۱۳۷۶. مصرف کود در اراضی فاریاب و دیم. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس. تهران.
۴. نوروزی، م.، ا. ح. خوشگفتارمنش و م. افیونی. ۱۳۹۳. تأثیر برخی کودهای آلی بر شکل‌های شیمیایی روی در فاز جامد خاک و ارتباط آن با جذب روی در گندم. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۷۰(۱۸): ۸۹-۸۱.
5. Alloway, B. J. Zinc in soils and crop nutrition. 2004. International Zinc Association Communications. IZA. Brussels. Belgium.
6. Arias, M., M. T. Barral and J. C. Mejuto. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by presence of humic acids. *Chemosphere* 48(10): 1081-1088.
7. Backes, C. A., R. G. McLaren, A. W. Rate and R. S. Shift. 1995. Kinetic of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci Soc. Am J.* 59:778-785.
8. Benedetti, A., C. Figliolia, S. Izza and G. Rossi. 1996. Some thoughts on the physiological effects of humic acids; interaction with mineral fertilizers. *Agrochimica* 40(5-6):229-240.
9. Brannon, C. A. and L.E. Sommers. 1985. Preparation and characterization of model humic polymers containing organic P. *Soil Biol. Biochem.* 17(2): 213-219.
10. Chen, J. P. and S. J. Wu. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. 2004. *J. Colloid Interf. Sci.* 280: 334-342.
11. Davis, A. P. and V. Bhatnagar. 1995. Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite. *Chemosphere* 30: 243-256.
12. Davic, J. A. 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxid/water Geochim. Cosmochim. Acta. 46:2381-2393.
13. Garcia-Mina, J. M., M. C. Antolin and M. Sanchez-Dias. 2004. Metal- humic complexes and plant micronutrient uptake. *Plant and Soil. Springer Netherlands* 258:57-68.
14. Ghasemi-Fasaei, R. and M. Jarrah. 2013. Adsorption kinetics of cadmium and zinc as influenced by some calcareous soil properties. *IJACS* 5(5): 479-483.
15. Gungor, E. B. O. and M. Bekbolet. 2010. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma* 159: 131-138.
16. Hashemi S. S. and M. Baghernejad. 2009. Zinc sorption by acid, calcareous and gypsiferous soils as related to soil mineralogy. *Iran. J. Agric. Res.* 27 (2): 1-16.
17. Jones, M. N. and N. D. Bryan. 1998. Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloid Interf.* 78: 1-48.
18. Jalali, M., S. Moharrami. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 156-163.
19. Karimian, N. and G. R. Moafpouryan. 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *J. Comm Soil Sci Plant Anal.* 30: 1721-1731.
20. Lai, C. H., C. Y. Chen, B.L. Wei and S. H. Yeh. 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Res.* 36(20): 4943-4950.
21. Lair, G. J., M. H. Gerzabek, G. Haberhauer, M. Jakusch and H. Kirchmann. 2006. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169: 60-68. doi:10.1002/jpln.200521752.
22. Li, Y., Q. Yue and B. Gao. 2010. Adsorption Kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *J. Hazard. Mater* 178: 455-461.
23. Marschner, H. Zinc uptake from soils. 1993. *Zinc in Soils and Plants.* (Ed.A.D. Robson) PP:59-77. Kluwer Academic Pub. Dordrecht. Netherlands.
24. Mesquite, M. E. and J. M. Vierira. 1996. Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction. *Geoderma* 69: 137-146.
25. Naik, S. K. and D. K. Das. 2007. Effect of lime, humic acid and moisture regime on the availability of zinc in alfisol. *Sci World. J.* 6: 1198-1206.
26. Natesan, R., S. Kandasamy. S. Thiyageshwari and P. M. Boopathy. 2006. Influence of Lignite Humic Acid on the Micronutrient Availability and Yield of Blackgram in an Alfisol. The 18th WCSS, 9-15 July, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
27. Petrovic, M., M. Kastelan-Macan. and A.J.M. Horvat. 1999. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water Air Soil Poll.* 111: 41-56.
28. Randal S. S. and R. J. Bruce. 1991. Zinc sorption by B Horizon soils as a function of pH. *Soil Sci Soc. Am J.*

- 1:1592-1597.
29. Safarzade S., A. Ronaghi and N. Karimian. 2009. Comparison of cadmium adsorption behavior in selected calcareous and acid soils. Iran. J. Agric. Res. 28(2): 63-76.
 30. Sedberry, J. E., F. J. Peterson, F. E. Wilson, D. B. Mengel, P. E. Schiling and R. H. Brupbacher. 1980. Influence of soil reaction and applications zinc on yield and zinc content of rice plants. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 11: 283-295.
 31. Sensi, L. 1993. Metal-humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach. In: Adriano D.C. (Ed.), Biogeochemistry of trace metals. Lewis Publ., Boca Raton: 429-496.
 32. Shuman, L. M. 1975. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Am J. Proc. 39:454-458.
 33. Stietiya, M. H. 2010. Sorption mechanisms of zinc in different clay minerals and soil systems as influenced by various natural ligands. ph. D. Thesis. Uni. of Science and Technology.
 34. Tan, K. H. 1998. Principles of soil Chemistry. 3rd ed. M. Sekke, N. Y.
 35. Udo, E. J., H. L. Bohn and T.C. Tucker. 1970. Zinc adsorption by calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. 34:405-407.
 36. Wang, J. and J. Harrel. 2005. Effect ammonium, potassium and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on Zn sorption and lability in selected acid and calcareous soil. Soil Sci. Soc. Am. 69: 1036-1046.
 37. Wang, S., T. Terdkiatburana, M. O. Tede. 2008. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. Sep. Purif. Methods 57(3): 353-358.
 38. Wu, J., L. J. West. and D. I. Stewart. 2002. Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil. J. Hazard. Mater. 77:1-16.