

## تأثیر اسید هو میک بر جذب و واجذب روی

مرضیه پیری و ابراهیم سپهر\*

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

### چکیده

مواد هو میکی مهم‌ترین بخش آلی خاک را تشکیل می‌دهند و دارای توانایی جذب فلزات می‌باشند. به منظور بررسی تأثیر اسید هو میک بر رفتار جذب و واجذب روی، آزمایشی به صورت پیمانه‌ای (Batch) برروی دو نوع خاک با درصدهای رس و آهک مختلف با سه سطح اسید هو میک (صفر، ۲۰۰، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) و ۱۲ سری غلظتی روی (۰ تا ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ثابت ۵٪ مولار NaCl انجام شد. برای تعیین واجذب روی از DTPA ۰٪۰۵ مولار استفاده شد. داده‌های جذب برروی معادلات لانگمویر، فرون دلیچ و تمکین برآش داده شدند و به طور نسبی معادله فرون دلیچ برآش بهتری با داده‌های جذب نشان داد ( $R^2 = ۰/۸۶ - ۰/۹۸$ ). تایع نشان داد کاربرد اسید هو میک باعث افزایش میزان جذب و واجذب روی در هر دو نمونه خاک می‌گردد. به طوری که کاربرد اسید هو میک ۵٪ میلی گرم بر لیتر) حد اکثر جذب تکلایه‌ای لانگمویر ( $q_{\max}$ ) را ۸ الی ۲۱ درصد و ظرفیت جذب فرون دلیچ ( $K_f$ ) را ۷۳ الی ۹۵ درصد افزایش داد. همچنین همه پارامترهای جذب شامل انرژی جذب لانگمویر ( $K_L$ ) و فاکتور شدت جذب فرون دلیچ ( $n$ ) و ضرایب تمکین ( $A$ ) با کاربرد اسید هو میک افزایش یافته‌ند. مقادیر پارامترهای جذب در خاک<sub>1</sub> S<sub>1</sub> (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک<sub>2</sub> S<sub>2</sub> (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. با افزودن اسید هو میک (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) میزان واجذب روی (Zn-DTPA) در خاک<sub>1</sub> S<sub>1</sub> به ۷۱۳ میلی گرم بر کیلو گرم و در خاک<sub>2</sub> S<sub>2</sub> از ۴۹۹ به ۶۰۹ میلی گرم بر کیلو گرم افزایش یافت.

کلمات کلیدی: روی، اسید هو میک، هم‌دماهای جذب، واجذب

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

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

## مقدمه

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 معنی‌داری را بیان نمودند. با توجه به این که یکی از عوامل مؤثر بر جذب و واجذب فلزات در خاک مواد آلی می‌باشد، و مواد هویمیکی 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). اسیدهویمیک جزء اصلی فعال هومات‌های آلی می‌باشد که نقش بسیار مهمی در وضعیت خاک و رشد گیاهان ایفا می‌کند (۸). اسیدهویمیک کلوویید آلی است که دارای گروه‌های شیمیایی فعال مانند کربوکسیل‌ها، هیدروکربن‌های 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 اسیدهویمیک بر روی جذب و حلالیت فلزاتی همچون مس، سرب، جیوه، لانتانیدها و غیره شده است (۱۵). به طورکلی اسیدهویمیک 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). اسیدهیویمیک 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 اسیدهویمیک بر جذب عناصر ریزمندی به وسیله خیار کشت شده در خاک آهکی مشاهده کردند که افزایش اسیدهویمیک میزان جذب روی را در گیاه افزایش می‌دهد. جلیلیو محرمی گزارش کردند

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 کلووییدی 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 فلزاتی کربنات‌ها می‌باشند (۷). دلیل عدمه کمبود گستردگی فلزاتی کربنات‌ها می‌باشد (۲۳). خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک دارای ویژگی‌هایی مانند pH بالا و ماده آلی کم می‌باشند. چنین ویژگی‌هایی موجب کاهش قابلیت دسترسی عناصر کم‌صرف 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 بی‌کربنات 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 معنی‌داری 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 عبدالهی (۱) در مطالعه

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Zn (mg/kg)	CCE %	pH	OC %	رس %	سیلت %	شن %	شماره خاک
۰/۷۲	۴/۷	۷/۵	۰/۲۷	۱۰	۲۰	۷۰	S <sub>۱</sub>
۰/۵۰	۲۳	۷/۶	۰/۵۲	۳۰	۵۲	۱۸	S <sub>۲</sub>

CCE: کربنات کلسیم معادل، OC: کربن آلی

عبورداده شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک‌های مورد استفاده در آزمایش، در جدول ۱ گزارش شده است. جهت مطالعه تأثیر اسیدهومیک بر جذب و واجدب روی، آزمایش به صورت پیمانه‌ای (Batch) در سه غلظت اسیدهومیک (صفر، ۲۰۰، ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) معادل (صفر، ۵، ۲ 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 گرمaz 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 6300-AA) اندازه‌گیری شد. مقدار روی جذب شده توسط خاک از تفاوت غلظت روی در محلول اولیه و محلول تعادلی محاسبه گردید. برای مطالعه واجدبی 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) برآش 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 با 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 بروی کائولین، کلسيت 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 برروی کائولینیات 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 همدمازی و معادلات جذب برای بررسی تأثیر کاربرد اسیدهومیک بر جذب و واجدب 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<sub>S</sub> (با درصد رس و کربنات کلسیم پایین) و S<sub>2</sub> (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<sub>S</sub> و خاک<sub>S<sub>2</sub></sub> اختلاف معنی‌داری وجود داشت. مهم‌ترین بخش مواد آلی در خاک را مواد هومیکی تشکیل می‌دهند که در واکنش با بخش غیرآلی خاک خیلی فعال می‌باشد (۳۱). اسیدهومیک عامل کمپلکس‌کننده قوی برای اکثر فلزات است و با تشکیل کمپلکس با فلزات می‌تواند موجب افزایش جذب یون‌های کمپلکس با فلزات شود. با توجه به نتایج این پژوهش اسیدهومیک احتمالاً فلزات شود. با تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند برروی سطوح جذب کننده در نمونه خاک‌ها موجب افزایش جذب روی می‌شود. چن و یو (۱۰) گزارش کردند در حضور اسیدهومیک جذب <sup>Cu<sup>+</sup></sup> برروی 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 برروی گتوتایت در محلوده ۲pH تا ۶ افزایش یافت. همچنین آریاس و همکاران (۶) گزارش کردند جذب کادمیم و مسبرروی کائولینایت در حضور اسیدهومیک بیشتر شد.

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

$$q_e = (C_i - C_e) * V/m \quad [۱]$$

$$q_e = (K_L C_e q_{max}) / (1 + K_L C_e) \quad [۲]$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [۳]$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad [۴]$$

$C_e$  غلاظت تعادلی جذب شونده (mg/L)؛  $C_i$  غلاظت 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  $q_{max}$  حداقل جذب تک لایه‌ای لانگمویر (mg/kg)؛  $K_F$  ضرایب معادله فرونالیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند،  $A$  و  $K_T$  ضرایب معادله تمکین که به ترتیب شب و عرض از مبدأ معادله می‌باشند. در نهایت داده‌های جذب با نرم‌افزار Solver و SigmaPlot بر معادلات فرونالیچ، لانگمویر و تمکین برآورد شدند. مقایسه میانگین جذب و واجذب به روش آزمون t با نرم‌افزار SPSS، ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

## نتایج و بحث

### تأثیر اسیدهومیک بر جذب و واجذب روی

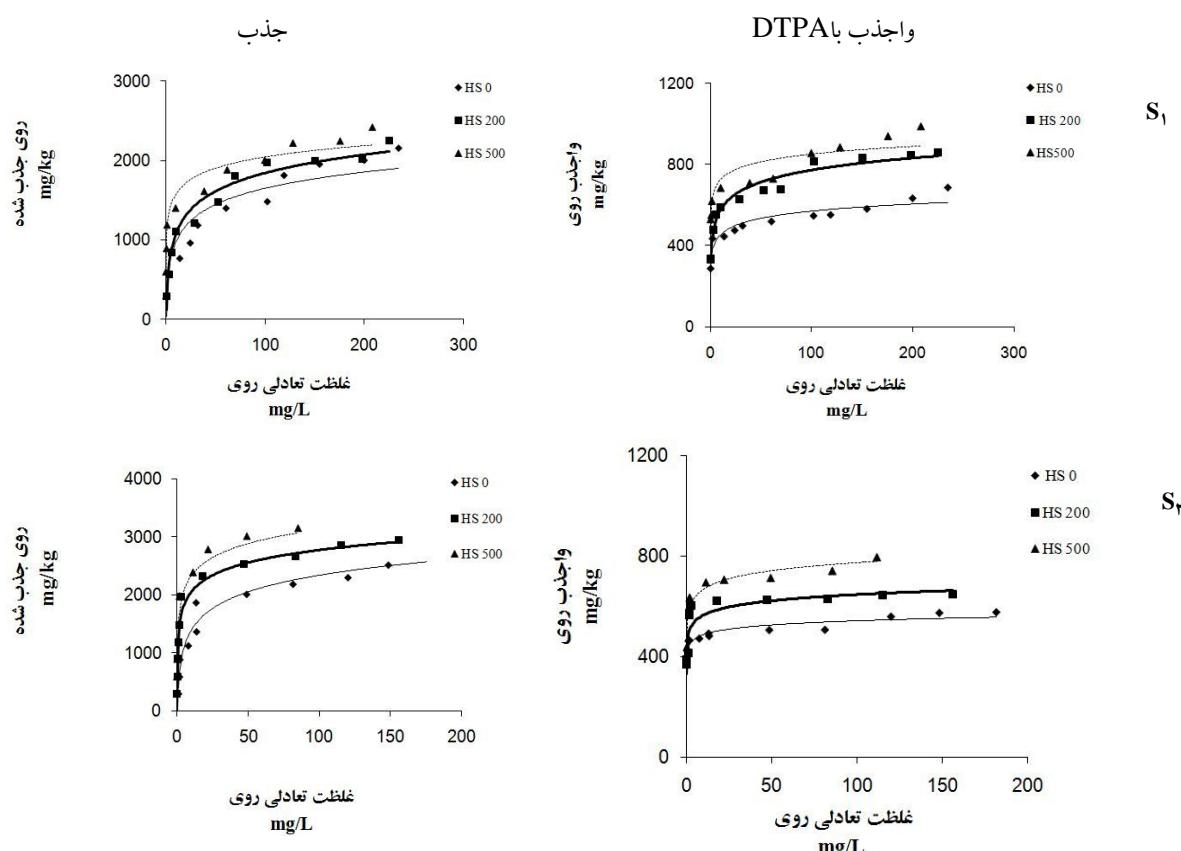
شکل ۱ منحنی‌های جذب و واجذب روی در غلاظت‌های مختلف اسیدهومیک‌در قدرت یونی ثابت (۰/۰۵ مولار NaCl) را نشان می‌دهد. کاربرد اسیدهومیک میزان جذب روی را در هر دو نمونه خاک افزایش داده است و همان‌گونه که ملاحظه می‌شود میزان جذب روی در حضور غلاظت‌های مختلف اسیدهومیک در خاک<sub>S</sub> (با درصد رس بالا و کربنات کلسیم زیاد) بیشتر از خاک<sub>S<sub>2</sub></sub> (با درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) به دست آمد. به طوری که با کاربرد اسیدهومیک در غلاظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب روی در خاک<sub>S</sub> از ۱۳۲۴ به ۱۵۲۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۱۵٪) و در خاک<sub>S<sub>2</sub></sub> از ۱۶۱۹ به ۱۹۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۱۸٪) افزایش یافت (جدول ۲). جدول ۲ نتایج مقایسه میانگین‌های جذب در

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

HA (mg/L)			جذب و واجدب (mg/kg)		خاک
۵۰۰	۲۰۰	۰	جذب	واجدب	
۱۵۲۴ <sup>a, B</sup>	۱۴۱۳ <sup>b, B</sup>	۱۳۲۴ <sup>c, B*</sup>	جذب	S <sub>۱</sub>	
۱۹۲۲ <sup>a, A</sup>	۱۷۹۴ <sup>b, A</sup>	۱۶۱۹ <sup>c, A</sup>	جذب	S <sub>۲</sub>	
(/.۴۶) ۷۱۱ <sup>a, A</sup>	(/.۴۶) ۶۶۱ <sup>b, A</sup>	(/.۳۸)** ۵۱۳ <sup>c, A</sup>	واجدب	S <sub>۱</sub>	
(/.۳۲) ۶۰۹ <sup>a, B</sup>	(/.۳۰) ۵۳۴ <sup>b, B</sup>	(/.۳۰) ۴۹۹ <sup>b, A</sup>	واجدب	S <sub>۲</sub>	

\* حروف کوچک مقایسات میانگین براساس اسیدهومیک (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین براساس خاک (مقایسه ستونی)؛

\*\* اعداد داخل پرانتز درصد واجدب روی در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک می‌باشد.



شکل ۱. تأثیر سطوح اسیدهومیک بر روند جذب و واجدب روی در دو نمونه خاک، S<sub>۱</sub> و S<sub>۲</sub>

دارای بیشترین و کمترین تأثیر رابر منحنی‌های واجدب و میزان واجدب می‌باشند. به طوری که با کاربرد ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک میانگین واجدب روی در خاک S<sub>۱</sub> از ۵۱۳ به ۷۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به ترتیب از ۳۸٪ به ۴۶٪)

اسیدهومیک در هر دو نمونه خاک موجب افزایش میزان واجدب شده و بخشی از روی جذب شده توسط اسیدهومیک با ۰۰۵ مولار قابل استخراج است. در سطوح مختلف اسیدهومیک خاک S<sub>۱</sub> و خاک S<sub>۲</sub> به ترتیب

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

خاک	پارامترهای معادلات	HA (mg/L)
$S_1$	$q_{\max} (\text{mg/kg})$	۵۰۰
	$K_L (\text{L/mg})$	۲۴۴۳ $\pm$ ۱۴۲
	$R^*$	۲۳۹۸ $\pm$ ۱۲۳
		۰/۱۴ $\pm$ ۰/۰۹
		۰/۹۳
$S_2$	$q_{\max} (\text{mg/kg})$	۲۰۰
	$K_L (\text{L/mg})$	۳۲۱۲ $\pm$ ۱۷۵
	$R^*$	۰/۸۷ $\pm$ ۰/۱۶۸
		۰/۹۰
$S_3$	$q_{\max} (\text{mg/kg})$	۰
	$K_L (\text{L/mg})$	۳۰۶۸ $\pm$ ۱۰۱
	$R^*$	۰/۶۷ $\pm$ ۰/۱۲۵
		۰/۹۶
		۰/۹۵

(SE $\pm$ ) خطای استاندارد

سول گزارش کردنکه 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 رویقابل دسترس گیاه را افزایش داد.

#### همدهای جذب

داده‌های جذب بر روی همدهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برآزش داده شدند (شکل ۲). نتایج حاصل از بررسیضرایب رگرسیونی ( $R^*$ ) لانگمویر ( $R^* = ۰/۸۶ - ۰/۹۶$ )، فروندلیچ ( $R^* = ۰/۸۶ - ۰/۹۸$ ) و تمکین ( $R^* = ۰/۸۸ - ۰/۹۵$ ) نشان داد که این مدل‌ها واکنش جذب رویرا می‌توانند به خوبی توصیف کنند، فروندلیچ ( $R^* = ۰/۸۶ - ۰/۹۸$ ) برآزش بهتری بر داده‌های جذب نسبت به لانگمویر و تمکین نشان داد (جدوال ۳، ۴ و ۵). کاربرد اسیدهومیک سبب افزایش معنی‌دار حداقل جذب تک لایه‌ای لانگمویر ( $q_{\max}$ ) در هر دو نمونه خاک شد (جدول ۳)، میزان افزایش حداقل جذب در خاک  $S_2$  (با درصد رس متوسط و کربنات کلسیم معادل زیاد) بیشتر از

و در خاک  $S_2$  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  $S_1$  منجر به افزایش معنی‌دار میزان واجذب روی شده ولی در خاک  $S_2$  تنها در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک به لحاظ تأثیر بر افزایش میزان واجذب اختلاف معنی‌دار نشان داد. احتمالاً در خاک  $S_2$  به دلیل بالابودن درصد رس و کربنات کلسیم میزان روی قابل دسترس در حضور اسیدهومیک نسبت به خاک  $S_1$  کمتر می‌شود. رس‌ها مکان‌های جذبی زیادی برای جذب ویژه روی دارند (۲۸). به علاوه یون‌های کربنات با تشکیل رسوب کربنات روی (ZnCO<sub>3</sub>) 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 روی‌آزاد شده با DTPA در خاک‌های با میزان رس و کربنات کلسیم زیاد، کم شد. صفر زاده و همکاران (۲۹) بیان نمودند با افزایش میزان رس و 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 آهکی

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

HA (mg/L)			پارامترهای معادلات		خاک
۵۰۰	۲۰۰	۰	$K_f(mg^{(1-n)}kg^{-1}L^{1/n})$		
۵۸۰±۵۶	۳۶۲±۴۴	۳۳۴±۳۵			
۰/۲۹±۰/۰۱	۰/۳۲±۰/۰۲	۰/۳۵±۰/۰۲	۱/n		S <sub>۱</sub>
۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸	R <sup>۱</sup>		
۱۳۱۰±۹۸	۱۱۹۵±۱۰۱	۶۷۰±۱۰۰	$K_f(mg^{(1-n)}kg^{-1}L^{1/n})$		
۰/۱۸±۰/۰۱	۰/۲۱±۰/۰۲	۰/۲۷±۰/۰۳	۱/n		S <sub>۲</sub>
۰/۸۶	۰/۹۳	۰/۹۲	R <sup>۱</sup>		

(SE $\pm$ )

بیشتری از فلز جذب خواهد شد (۲۱). معادله تمکین شکل نیمه لگاریتمی معادله جذب می‌باشد،  $K_T$  ضریب تمکین بوده و شبیه 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<sub>۱</sub> از ۲۵۷ به ۲۹۱ (به میزان ۰/۱۳٪) و در خاک S<sub>۲</sub> از ۳۲۵ به ۴۰۴ (به میزان ۰/۲۳٪) افزایش یافت (جدول ۵). 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<sub>۱</sub> و خاک S<sub>۲</sub> می‌باشد، با کاربرد ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک در خاک S<sub>۱</sub> از ۵۲۳ به ۷۵۰ (به میزان ۰/۴۳٪) و در خاک S<sub>۲</sub> از ۷۴۵ به ۱۴۱ (به میزان ۰/۸۸٪) افزایش یافت (جدول ۵). خاک S<sub>۲</sub> به دلیل داشتن درصد رس زیاد، با کاربرد اسیدهومیک و با افزایش مکان‌های جذب موجب افزایش بیشتر پارامترهای جذب در مقایسه با خاک S<sub>۱</sub> می‌گردد. انرژی پیوند و حداقل 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 حداقل جذب تک لایه‌ای لانگمویر همبستگی مثبت با میزان کربنات و مواد آلی در خاک‌های مطالعه شده داشت. جلیلی و محرومی (۱۸) رابطه مثبت و معنی‌دار بین پارامتر مواد

خاک S<sub>۱</sub> (با مقادیر درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) شد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با کاربرد اسیدهومیک‌در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پارامتر حداقل جذب تک لایه‌ای در خاک S<sub>۱</sub> از ۲۲۶۲ به ۲۴۴۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۰/۸٪) و در خاک S<sub>۲</sub> از ۲۶۴۰ به ۳۲۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۰/۲٪) افزایش یافت. نتایج مقدار ضریب  $K_L$  که نشان‌دهنده قدرت نگهداری روی بهوسلیه ذرات خاک است، نشان می‌دهد که کاربرد اسیدهومیک‌منجر به افزایش این پارامتر می‌گردد (جدول ۳). در حضور سطوح مختلف اسیدهومیک میزان افزایش  $K_L$  در خاک S<sub>۱</sub> کمتر از خاک S<sub>۲</sub> به دست آمد. با کاربرد اسیدهومیک‌در خاک S<sub>۱</sub> میلی‌گرم بر لیتر مقدار  $K_L$  در خاک S<sub>۱</sub> از ۰/۰۴ به ۰/۱۴ و در خاک S<sub>۲</sub> از ۰/۱۲ به ۰/۸۷ افزایش یافت. همچنین تأثیر اسیدهومیک بر روی پارامترهای معادله فروندلیچ معنی‌دار بوده با افزایش ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک‌پارامترهای معادله فروندلیچ، ظرفیت جذب ( $K_f$ ) در خاک S<sub>۱</sub> از ۳۳۴ به ۵۸۰ (به میزان ۰/۷۳٪) و در خاک S<sub>۲</sub> از ۶۷۰ به ۱۳۱۰ (به میزان ۰/۹۵٪) افزایش یافت (جدول ۴). پارامتر ۱/n نیز در خاک S<sub>۱</sub> از ۰/۳۵ به ۰/۲۹ (به میزان ۰/۱۶٪) و در خاک S<sub>۲</sub> از ۰/۲۷ به ۰/۱۸ (به میزان ۰/۳۳٪) کاهش یافت (جدول ۴) نتایج نشان می‌دهد کاربرد اسیدهومیک‌کشت جذب را در هر دو خاک افزایش داده است، با کاهش ۱/n در یک غلظت تعادلی مقدار

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

HA (mg/L)			پارامترهای معادله	خاک
۵۰۰	۲۰۰	۰		
۷۵۰±۶۵	۵۳۳±۸۸	۵۲۳±۱۳۶	A	
۲۹۱±۱۷	۲۶۳±۲۳	۲۵۷±۳۴	K <sub>T</sub>	S <sub>۱</sub>
۰/۹۲	۰/۸۹	۰/۹۲	R <sup>۱</sup>	
۱۴۰۱±۸۴	۱۱۶۸±۶۷	۷۴۵±۷۴	A	
۴۰۲±۸۴	۳۴۳±۲۱	۲۲۵±۲۲	K <sub>T</sub>	S <sub>۲</sub>
۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۸۸	R <sup>۱</sup>	

خطای استاندارد (SE $\pm$ )

افزایش یافت و مقادیر پارامترهای محاسبه شده از طریق معادلات جذب در خاک<sub>۱</sub> (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک<sub>۲</sub> (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. اسیدهومیک میزان روی قابل استخراج با DTPA را افزایش داد، با افزودن ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر میزان واجذب روی در خاک<sub>۱</sub> از ۵۱۲ به ۷۱۱ میلی گرم بر کیلوگرم و در خاک<sub>۲</sub> از ۴۹۹ به ۶۰۹ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گیری کرد که اسیدهومیک 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 اسیدهومیک با DTPA قابل استخراج بوده و می‌تواند در دسترس گیاهان قرار گیرد.

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

### نتیجه گیری

کاربرد اسیدهومیک باعث تغییر در ویژگی‌های جذب و واجذب روی در خاکها شد. با افزودن اسیدهومیک میزان جذب روی توسط ذرات خاک افزایش یافت و همچنین پارامترهای معادلات جذب نیز افزایش نشان دادند. با کاربرد اسیدهومیک (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) حداقل جذب لانگمویر ( $q_{\max}$ ) ۸ الی ۲۱ درصد و ظرفیت جذب فرونالیچ (K<sub>f</sub>) ۷۳ الی ۹۵ درصد

### منابع مورد استفاده

- چرم، م. و ف. عبدالهی. 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): ۵۹۴-۶۰۳.
- 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 ۱۶(۶۲): ۱۰-۱.
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 ۱۸(۷۰): 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 organicmatter 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 relese by humic and fluvic 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 ofwestern Iran. Geodetma 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. Weiand 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 iteration. Ceoderma 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. Thiyyageshwari and P. M. Boopathy.2006. Influence of Lignite Humic Acid on the Micronutrient Availability and Yield of Blackgram in an Alfisol. The 18<sup>th</sup> WCSS, 9-15July,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 behaviaor 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 sand zinc content sofrice 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. 3<sup>rd</sup> 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.