

بررسی تأثیر سولفات آلومینیوم و گوگرد عنصری بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آهکی

سمیرا رَون^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، رقیه حمزه نژاد^۳^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۲ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۳ فارغ‌التحصیل دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

این پژوهش به منظور بررسی تأثیر سولفات آلومینیوم و گوگرد به همراه تیوباسیلوس بر تحرک و شکل‌های شیمیایی روی در خاک آهکی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام شد. روی قابل جذب گیاه با روش DTPA و توزیع شکل‌های شیمیایی روی با روش عصاره‌گیری متوالی تسیر تعیین شد. نتایج نشان داد که تیمار سولفات آلومینیوم باعث افزایش ۸۳ درصدی روی قابل جذب گیاه در مقایسه با تیمار شاهد گردید، درحالی‌که تأثیر معنی‌داری در تیمار گوگرد مشاهده نشد. افزودن سولفات آلومینیوم سبب کاهش شکل تبادلی و توزیع روی به شکل کربناتی شد؛ همچنین افزودن گوگرد به خاک مورد مطالعه سبب کاهش غیرمعنی‌دار شکل تبادلی و اکسیدی و افزایش شکل کربناتی و روی متصل به ماده آلی گردید. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن سولفات آلومینیوم سبب افزایش زیست‌فراهمی روی در خاک‌های آهکی شد.

کلمات کلیدی: گوگرد، عصاره‌گیری متوالی، روی قابل جذب گیاه.

مقدمه

روی (Zn) یکی از عناصر کم‌مصرف برای گیاهان بوده و کمبود آن در خاک‌های آهکی رایج است، به‌طوری‌که حدود ۵۰٪ از اراضی زیرکشت غلات در جهان با کمبود روی مواجه هستند. از دلایل کمبود روی می‌توان به میزان کربنات کلسیم و pH بالا، ماده آلی پائین و وجود بافت سنی اشاره کرد (Fathietal., 2014). در این بین pH و مقدار بالای کربنات کلسیم، مهمترین عامل فراهمی پائین عناصر غذایی گیاه در این خاک‌هاست به‌طوری‌که با افزایش pH از ۵ به ۸، غلظت روی در محلول خاک به دلیل رسوب آن به صورت $Zn(OH)_2$ و یا $ZnCO_3$ از 10^{-4} به 10^{-7} کاهش می‌یابد (Hafeez et al., 2013). یکی از راهکارهای کاهش pH و در نتیجه افزایش فراهمی عناصر میکرو در خاک، استفاده از ترکیبات گوگردی از جمله اسید سولفوریک، گوگرد عنصری و همچنین ترکیبات سولفات‌های مانند سولفات آهن و سولفات آلومینیم می‌باشد (Tisdale et al., 1985). با توجه به مشکلات کاربرد اسیدسولفوریک و نیاز به ابزار و تجهیزات به هنگام استفاده و همچنین اکسیداسیون کند گوگرد در شرایط نامساعد خاک‌ها، هم اکنون کشاورزان تمایل دارند از سولفات آلومینیوم به منظور کاهش pH خاک در باغات و زمین‌های کشاورزی استفاده کنند. سولفات آلومینیوم در شرایط خاک‌های قلیایی با OH⁻ رسوب کرده و منجر به کاهش pH خاک می‌شود (Wang et al., 2006). آلومینیوم جزء عناصر ضروری برای گیاه نیست و سمیت آن برای گیاهان در pH‌های پائین‌تر از ۴/۵ (خاک‌های اسیدی) اتفاق می‌افتد که آلومینیوم به صورت یون‌های Al^{3+} حضور دارد، ولی در خاک‌های آهکی به دلیل رسوب آلومینیم به صورت $Al(OH)_3$ سمیتی برای گیاهان ایجاد نمی‌کند (Marschner 1995). Januszek و همکاران (۲۰۱۴) کاهش pH خاک را در نتیجه افزودن کود سولفات آلومینیوم را گزارش نمودند. کود گوگرد نیز با اکسیدشدن توسط باکتری تیوباسیلوس و تولید اسیدسولفوریک می‌تواند شرایط لازم را برای کاهش pH خاک منطقه‌ی ریزوسفر و افزایش جذب عناصر غذایی و در نهایت افزایش عملکرد محصولات را فراهم نماید (Irshad et al., 2011). Lindemann و Cifuentes (1993) گزارش کردند که گوگرد عنصری در خاک‌های آهکی، اثری بر روی سطوح فسفر، آهن و روی نداشت و دلیل آن را به ظرفیت بافری خاک نسبت دادند. لذا علیرغم مصرف سولفات آلومینیوم در خاک، مطالعات اندکی در این ارتباط و تأثیر آن بر زیست‌فراهمی عناصر در خاک‌های آهکی صورت گرفته است (Januszek et al., 2014)، در این پژوهش، تأثیر سولفات آلومینیوم و گوگرد عنصری بر زیست‌فراهمی و شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آهکی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

به منظور اجرای آزمایش خاکی از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری دانشگاه ارومیه در سال ۹۷ نمونه‌برداری شد و پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری جهت بررسی برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH، سوسپانسیون ۱:۵ خاک به آب، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Walky and Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی

* ایمیل نویسنده مسئول: e.sepehr@urmia.ac.ir

با اسید کلریدریک (Higgison and Reymont, 1992)، روی قابل جذب گیاه با روش DTPA و روی کل در خاک با روش هضم با اسید (Soon and Abboud, 1986) اندازه‌گیری شد.

به منظور مطالعه تأثیر ترکیبات سولفات آلومینیوم و گوگرد عنصری بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آزمایشات به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام گرفت. به منظور خنثی‌سازی ۲٪ وزنی از آهک بترتیب مقادیر ۲۲/۲۱ و ۳/۲ گرم از سولفات-آلومینیوم و گوگرد عنصری با ۲ درصد تیوباسیلوس (۰/۰۶۴ گرم) به ۵۰۰ گرم خاک افزوده شد. پس از مخلوط شدن تیمار با خاک، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها با افزودن آب مقطر به صورت اسپری در رطوبت ظرفیت زراعی تنظیم شدند. نمونه‌ها به مدت ۲ هفته در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت خواباندن، درصد رطوبت نمونه ثابت نگه داشته شد. بعد از دو هفته، از هریک از تیمارها مقدار یک گرم برداشت شده و شکل‌های شیمیایی روی با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تسییر (۱۹۷۹) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی تسییر در جدول ۱ نشان داده شده است.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SPSS و مقایسه میانگین از طریق آزمون‌های چند دامنه‌ای S-N-K در سطح احتمال ۰/۰۵ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

جدول ۱. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی عناصر سنگین برای یک گرم خاک (Tessier et al., 1979).

زمان (ساعت)	دما (سلسیوس)	عصاره‌گیر	جزء	F _۱
۱	۲۵	۱۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار (pH=۸/۵)	محلول + تبادل (EX)	F _۱
۵	۲۵	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	پیوند با کربنات‌ها (CAR)	F _۲
۵-۶	۹۵	۲۰ میلی‌لیتر ۰/۰۴ NH ₂ OH.HCl مولار (در اسید استیک ۲۰٪ با pH=۲)	پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز (OX)	F _۳
۲-۳	۸۵	۳ میلی‌لیتر ۰/۰۲ HNO ₃ مولار + ۵ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)	پیوند با ماده آلی (OM)	F _۴
۳	۸۵	۳ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)		
۰/۵	۲۵	۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)		
۰/۵	۹۵	هضم با اسید کلریدریک به اسید نیتریک (۳/۱)	بخش باقیمانده (RES)	F _۵

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی و pH قلیایی با مقدار کربنات کلسیم ۱۹/۵ درصد بود (جدول ۲). غلظت روی قابل جذب با DTPA نیز به میزان ۰/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد که کمتر از حد بهینه آن در خاک بود.

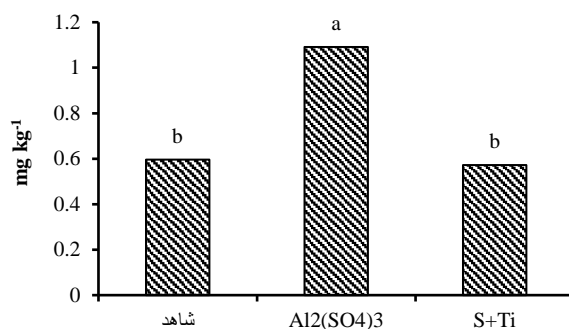
جدول ۲. برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه.

pH	روی قابل جذب (mg kg ⁻¹)	روی کل (mg kg ⁻¹)	کربن آلی (درصد)	کربنات کلسیم معادل (/.)	بافت خاک
۷/۶۹	۰/۵۹	۹۳	۰/۵۹	۱۹/۵	لومی‌شنی

تأثیر ترکیبات گوگردی بر شکل قابل جذب گیاه

افزودن سولفات آلومینیوم سبب افزایش معنی‌دار ($P \leq 0/05$) روی عصاره‌گیری شده با DTPA در مقایسه با شاهد گردید، درحالی‌که افزایش معنی‌داری در روی قابل جذب گیاه در تیمار گوگرد با تیوباسیلوس مشاهده نشد (شکل ۱). نتیجه مشابهی توسط Modaihs و همکاران (۱۹۸۹) گزارش شد، بطوریکه با اعمال تیمار گوگرد عنصری تأثیر معنی‌داری بر روی Zn-DTPA در خاک‌های آهکی مشاهده نکردند و دلیل آن را ظرفیت بافری خاک عنوان نمودند. جایگزینی Al^{3+} به جای Zn^{2+} قابل تبادل (طبق سری لیوتروپیک) طی هیدرولیز سولفات آلومینیوم در خاک سبب حضور روی در محلول خاک می‌شود؛ همچنین سولفات آلومینیوم با تولید پروتون و ایجاد رقابت با روی بر سر مکان‌های جذبی، باعث کاهش جذب روی و افزایش شکل قابل جذب گیاه می‌شود. Januszek و همکاران (۲۰۱۴) طی استفاده از سولفات آلومینیوم، افزایش تجمع روی در جوانه‌های کاج را گزارش نمودند.

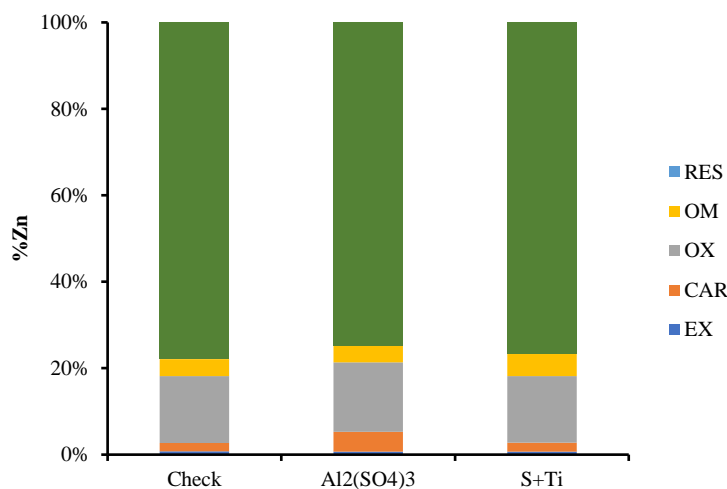
Zn-DTPA



شکل ۱. تأثیر ترکیبات گوگردی بر روی Zn عصاره‌گیری شده با DTPA

تأثیر ترکیبات گوگردی بر شکل‌های شیمیایی روی در خاک

میانگین کل روی در خاک مورد مطالعه ۹۳/۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد که به گزارش Chahal و همکاران (۲۰۰۵) مقدار کل روی در خاک‌ها بین ۱۹-۱۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. شکل‌های باقیمانده روی با میانگین ۷۲/۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۷۷/۸۹ درصد) بیشترین مقدار را در بین اشکال روی در خاک شاهد داشت، نتایج مشابهی Herencia و همکاران (۲۰۰۸) گزارش شد. شکل اکسیدی نیز با میانگین ۱۴/۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۱۵/۵۲ درصد)، دومین شکل روی را در خاک شاهد را به خود اختصاص داد. مجموع شکل‌های تبادلی (۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، کربناتی (۱/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و آلی (۳/۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کمتر از ۷ درصد شکل‌های روی در خاک را تشکیل دادند (شکل ۲).



شکل ۲- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی با نسبت ۲٪ ترکیبات گوگردی (EX، بخش تبادلی؛ CAR، بخش کربناتی؛ OX، بخش اکسیدی؛ OM، بخش متصل به ماده آلی؛ RES، بخش باقیمانده)

اعمال تیمار سولفات آلومنیوم و گوگرد سبب کاهش شکل تبادلی و افزایش شکل کربناتی گردید، به‌طوری‌که شکل تبادلی از میزان ۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۶۶ و ۰/۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب در خاک تیمار شده با سولفات آلومنیوم و گوگرد با تیوباسیلوس کاهش یافت که به ترتیب بیانگر کاهش ۸ و ۴ درصدی بود. غلظت روی به شکل کربناتی در تیمار سولفات آلومنیوم و گوگرد به ترتیب ۴/۳ و ۱/۸۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم دیده شد که اختلاف آن نسبت به شاهد فقط در تیمار سولفات آلومنیوم معنادار بود (شکل ۲). سولفات آلومنیوم و گوگرد با تولید اسید سولفوریک باعث حل شدن کربنات کلسیم موجود در خاک می‌شود، با افزایش مقدار کلسیم محلول عمل تبادل کلسیم با روی بیشتر صورت گرفته (دانشور ۱۳۹۰) و روی تبادلی به صورت نمک‌های محلول کربنات کلسیم می‌کند. دانشور (۱۳۹۰) در پژوهشی با افزودن سولفات آلومنیوم به خاک‌های سدیمی؛ کاهش سدیم در فاز تبادلی و افزایش آن به شکل‌های کربناتی و سولفات را گزارش نمودند.

اعمال تیمارها بترتیب سبب کاهش و افزایش شکل اکسیدی در تیمار گوگرد به همراه تیوباسیلوس و سولفات آلومنیوم شد، ولی این تغییرات معنادار نبود (شکل ۲). همچنین استفاده از ترکیبات گوگردی تغییر معنی‌داری در شکل روی متصل به ماده آلی ایجاد نکرد، به جزء تیمار گوگرد با تیوباسیلوس

که باعث افزایش ۳۲ درصدی در مقایسه با شاهد شد (شکل ۲)، که از دلایل افزایش آن می‌توان به وجود باکتری تیوباسیلوس اشاره کرد. مواد آلی ظرفیت نگهداری عنصر را در خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های سه‌تایی رس، فلز و ماده آلی افزایش می‌دهند (حمزه‌نژاد و همکاران، ۱۳۹۷). استفاده از تیمارها تأثیر معنی‌داری بر شکل باقیمانده روی در خاک نداشت، گرچه این شکل در هر دو تیمار کاهش یافت اما اختلاف معناداری با شاهد نشان نداد (شکل ۲).

نتیجه‌گیری

مطالعه شکل‌های شیمیایی روی در خاک مورد بررسی نشان داد که تیمارهای سولفات آلومنیوم باعث افزایش روی قابل جذب گیاه شدند، درحالی‌که گوگرد عنصری با تیوباسیلوس بدلیل مدت انکوباسیون کم اختلاف معناداری را با شاهد نداشت. اعمال تیمار سولفات آلومنیوم سبب کاهش شکل تبادل‌پذیری روی و توزیع آن به شکل کربناتی شد؛ همچنین تیمار گوگردی سبب کاهش شکل تبدلی و افزایش شکل آلی و کربناتی روی گردید. با این وجود استفاده از یافته‌های این مطالعه نیاز به بررسی درازمدت در شرایط مزرعه‌ای دارد.

منابع

حمزه نژاد، ر.، سپهر، ا.، صمدی، ع.، رسولی صدقیانی، م. ح. و خداوردیلو، ح. ۱۳۹۷. بررسی تأثیر نانوذرات صفرظرفیتی (nZVI) بر تحرک و شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیوم و سرب در خاک. نشریه تحقیقات آب و خاک ایران ۴۹(۳):۵۴۹-۵۵۹.

دانشور، س.، ۱۳۹۰. پایان‌نامه اصلاح یک خاک سدیمی با استفاده از پلیمرهای محلول در آب، گچ و سولفات آلومنیوم. دانشگاه زنجان.

- Chahal, D. S., Sharma, B. D., and Singh, P. K., 2005. Distribution of Forms of Zn and Their Association with Soil Properties and Uptake in Different Soil Orders in Semi-arid Soils of Punjab, India. *Soil Science and Plant Analysis*, 36: 2857-2874.
- Cifuentes, F. R., Lindemann, W. C. 1993. Organic matter stimulation of elemental sulfur oxidation in a calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 727-731.
- Fathi, H., Aryanpour, H., Fathi, H. and Moradi, H. 2014. Distribution of Zn and copper fractions in acid and alkaline (highly calcareous) soils of Iran. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 3(1), 6-13.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. 1986. Particle-size analysis. In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis (Part 1)*. 2nd ed. (pp. 383-412). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Hafeez, B., Khanif, Y. M. and Saleem, M. 2013. Role of Zn in Plant Nutrition- A Review. *American Journal of Experimental Agriculture*, 3(2), 374-391.
- Herencia, J. F., Ruiz, J. C., Morillo, E., Melero, S., Villaverde, J. and Maqueda, C. 2008. The effect of organic and mineral fertilization on micronutrient availability in soil. *Soil Science*, 173(1), 69-80.
- Irshad, A. H., Ahmad, S. F. and Sultan, P. 2011. Effect of sulphur dioxide on the biochemical parameters of spinach (*Spinaceaoleracia*). *Trakia Journal Science*, 9, 24-27.
- Januszek, K., Stępniewska, H., Błońska, E., Moliccka, J., Kozieł, K., Gdula, A. and Wójs, A. 2014. Impact of aluminiumsulphatefertiliser on selected soil properties and the efficiency and quality of pine seedlings in the forest ground tree nursery. *Forest Research Papers*, 75 (2): 127-138.
- Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd Edn. Academic Pres.
- Modaihsh, A. S., AL-Mustafa, W. A. and Metwally, A. I. 1989. Effect of elemental sulphur on chemical changes and nutrient availability in calcareous soils. *Plant and Soil*, 116, 95-101.
- Rayment, G. E. and Higginson, F. R. 1992. *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Melbourne, Inkata Press.
- Soon Y.K. Abboud S. 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. *Soil sampling and method of analysis*. Lewis publishers, pp. 103 - 107.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical chemistry*, 51, 844-851.
- Tisdale, S. L., Nelson, W. L. and Beaton, J. D. 1985. *Soil fertility and fertilizers*. 4th ed. MacMillan, New York, NY. 754 pp.
- Walkley, A. and Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*, 37(1), 29-38.
- Wang, Y., Han, X., Zhao, L. P., 2006. Study on Function of Aluminum Sulfate on Soda Alkali-saline Soil Improvement [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 20(4):50-53.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil Fertility, Plant Nutrition and Greenhouse Cultivation

Effect of aluminum sulfate and elemental sulfur on distribution of chemical forms of zinc in a calcareous soil

Ravan¹, S., Sepehr^{1*}, E. and Hamzenejad³, R.

1) MSc Student, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

2) Associate Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

3) PhD Graduated, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

Abstract

In order to study the effect of aluminum sulfate and sulfur with *Tiobacillus* on the mobility and chemical forms of zinc in calcareous soils, an incubation experiment was conducted in a completely randomized design with three replications. Plant available of Zn was determined by DTPA method and Zn distribution was determined by Tessier sequential extraction method. The results showed that aluminum sulfate significantly increased Zn-DTPA but sulfur had non-significant ($P \leq 0.05$) effect. The application of aluminum sulfate reduced the exchangeable form of zinc and distributed it in carbonate form. Also exchangeable and oxide forms decreased and bonded to OM and Carbonate forms increased in sulfur treatment. It was concluded that application of aluminum sulfate lead to increase the bioavailability of Zn in soil.

Keywords: Sulfur, Sequential extraction, DTPA-extractable.

* Corresponding author, Email: e.sepehr@urmia.ac.ir