

## ارتباط بین آهن قابل جذب با شکل های آهن در برخی خاک های استان آذربایجان شرقی

عادل ریحانی تبار<sup>۱</sup>، ندا پاشاپور<sup>۲</sup>، کمال خلخال<sup>۲</sup>  
 ۱- دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز، ۲- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

### چکیده

با استفاده از عصاره گیرهای DTPA، AB-DTPA، AC-EDTA، اگزالات آمونیوم مرجع، اگزالات آمونیوم سریع و هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، میزان آهن قابل جذب گیاه اندازه گیری شد. به طور میانگین AC-EDTA کمترین مقدار و اگزالات آمونیوم سریع، بیشترین مقدار آهن را از خاک عصاره گیری کردند. عصاره گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر در احیای اکسیدهای آهن ناکارآمد بود، زیرا تنها بخش بسیار ناچیزی از آهن پیوسته به اکسیدها را عصاره گیری کرد. شکل های Fe-Res و Fe-CFeox بیشترین مقدار آهن خاک (۹۷٪) را به خود اختصاص دادند و از شکل های با حلالیت کم آهن هستند که با تأثیر غیر مستقیم خود از طریق افزایش آهن تبدالی باعث افزایش مقدار آهن قابل جذب گیاه در خاک می شوند. بر طبق نتایج عصاره گیرهای DTPA و AB-DTPA آهن را بیشتر از شکل های قابل استفاده برای گیاه استخراج می کنند و رفتار مشابه ریشه گیاه دارند.

واژه های کلیدی: آهن قابل جذب، شکل های شیمیایی آهن، عصاره گیری دنباله ای

### مقدمه

چالشی که گیاهان در خاک های آهنکی با آن مواجه هستند، محدودیت دسترسی به آهن است. چون قابلیت جذب آهنها وجود فراوانی آهن کل در خاک تحت تأثیر عوامل خاک و گیاه است، بنابراین در دنیا عصاره گیرهای زیادهای برای اندازه گیری آهن قابل جذب معرفی شده است. با توجه به تحقیقات صورت گرفته در بررسی خاک های آهنکی گزارش شده که عصاره گیر برتر و انتخابی نیز در هر یک از این خاک ها متفاوت است. به طور کلی علت این که عصاره گیر در یک خاک کم قوی در خاک دیگر ناموفق است احتمالاً به دلیل شیمیایی پیچیده آهن در خاک و نقش متفاوت شکل های مختلف آهن خاک، با توجه به نوع و مقدار کانی های موجود در خاک در تأمین نیازهای گیاهی می باشد (اما میوردی پور، ۱۳۹۱). با تعیین شکل های شیمیایی ویژه عناصر در خاک می توان وضعیت تحرک و فراهمی آنها را ارزیابی نمود. همچنین این اطلاعات در تعیین نوع عصاره گیر آهن قابل جذب گیاه در خاک هم مهم می باشد. با استفاده از روش عصاره گیری دنباله ای در خاک های کشاورزی، شکل های محلول و قابل تبادل که نسبت به اجزای محبوس و باقی مانده، برای گیاه سریع تر قابل جذب می باشند، جداسازی می شوند. هدف از این تحقیق دستیابی به اطلاعاتی درباره شکل های مختلف شیمیایی و منابع آهن و ارتباط آنها با آهن قابل جذب گیاه در خاک (استخراج شده توسط عصاره گیرهای مختلف آهن) برای پیش بینی بروز کلروز آهن بود.

### مواد و روش ها

۴۰ نمونه مرکب خاک از مناطق مختلف استان آذربایجان شرقی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی متری برداشته شد. نمونه های خاک پس از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی متری عبور داده شده و ویژگی هایی همچون بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه، pH و EC در عصاره گل اشباع، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک و تیتر کردن با سود، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) با اگزالات آمونیوم در pH=۹، رطوبت اشباع (SP)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش باور تعیین شد. از تعداد ۴۰ نمونه خاک، ۲۱ نمونه بر اساس تجزیه کلاستر انتخاب و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی های خاک از ضریب تغییرات قابل توجهی برخوردار بودند که نشان دهنده دامنه مناسب و وسیع صفات مورد بررسی است. ترکیب و غلظت عصاره گیرهای مختلف آهن قابل جذب گیاه در خاک در جدول ۱ ارائه شده است. برای جداسازی و تعیین شکل های شیمیایی آهن در خاک ها از روش تغییر یافته سینگ و همکاران (۱۹۸۸) استفاده شد. مراحل عصاره گیری دنباله ای و ترکیب هر عصاره گیر به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته به طور خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱- عصاره گیری آهن قابل جذب گیاه در خاک

منابع	زمان تکان دادن	نسبت خاک به محلول	عصاره گیر
لیندزی و نورول (۱۹۷۸)	۲ ساعت	۱:۲	۰.۰۰۵ M DTPA + ۰.۰۱ M CaCl <sub>2</sub> + ۰.۰۱ M TEA (pH=۷.۳)
سلطان پور و شواب (۱۹۷۷)	۱۵ دقیقه	۱:۲	۰.۰۰۵ M DTPA + ۱ M NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH=۷.۶)
تریویلر و لیندزی (۱۹۶۹)	۳۰ دقیقه	۱:۲	۰.۰۰۴ M EDTA + ۱ M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH=۸.۶)
شوارتمن (۱۹۶۴)؛ دی سانتیاگو و دلگادو (۲۰۰۶)	۲ ساعت	۱:۶۰	[ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ] اگزالات آمونیوم مرجع
بنیتز و همکاران (۲۰۰۲)؛ دل کامپیلو و تورنت (۱۹۹۲)	۲ ساعت	۱:۲۰۰	[ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O ] اگزالات آمونیوم سریع (pH=۳)
درک و فلیپس (۱۹۸۷)؛ دی سانتیاگو و دلگادو (۲۰۰۶)	۱۷ ساعت	۱:۲۰	هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (NH <sub>4</sub> OH.HCl)



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

جدول ۲- خلاصه روش عصاره گیری دنباله‌ای و مشخصات شکل آهن استخراج شده در روش تغییر یافته سینگ و همکاران (۱۹۸۸)

شکل شیمیایی آهن	علامت	مدت تکان دادن (ساعت)	عصاره گیر	میلی لیتر عصاره گیر برای ۵/۲ گرم خاک
محلول + تبادل	FeEx	۲	$1M Mg(NO_3)_2$	۱۰
کربناتی	FeCar	۵	$1M NaOAc + CH_3COOH (pH=5)$	۱۰
آلی	FeOM	۵/۰ (حمام آب جوش)	$0.1M NaOCl (pH=8.5)$	۵۰
پیوسته به اکسیدهای منگنز	FeMnox	۵/۰	$0.1M NH_4OH.HCl + HNO_3 (pH=2)$	۲۵
پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل	FeAFeox	۵/۰ (دمای ۵۰ C)	$0.25M NH_4OH.HCl + 0.25M HCl$	۲۵
پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری	FeCFeox	۵/۰ (حمام آب جوش)	$0.2M (NH_4)_2C_2O_4 + 0.2M H_2C_2O_4 + 0.1M C_6H_8O_6 (pH=3)^+$	۲۵
باقی مانده	FeRes	۱۶ (حمام آب جوش)	$4M HNO_3$	۲۵/۳۱

\* دو مرتبه عصاره گیری می شود.

### نتایج و بحث

با توجه به نتایج جدول ۳، AC-EDTA کمترین مقدار آهن و روش اگزالات آمونیوم سریع بیشترین آن را در ۲۱ خاک مورد مطالعه عصاره گیر یکردند. ترتیب مقادیر آهن عصاره گیری شده به شرح زیر بود:  
 اگزالات آمونیوم سریع < اگزالات آمونیوم مرجع < هیدروکسیل آمین هیدروکلراید < AC-EDTA < DTPA > AB-DTPA > DTPA  
 همان طور که مشاهده می شود اگزالات آمونیوم سریع آهن بیشتری را نسبت به اگزالات آمونیوم مرجع عصاره گیری کرده است که این می تواند به pH بافر شده در روش سریع نسبت داده شود که ممکن است کارایی اگزالات را در احیای اکسیدهای آهن در محیط های با آهک زیاد افزایش دهد (دی سانتیاگو و دلگادو ۲۰۰۶).

جدول ۳. توصیف آماری آهن عصاره گیری شده توسط برخی عصاره گیرهای آهن قابل جذب

در	عصاره گیرهای آهن قابل جذب	حداقل ( $mg kg^{-1}$ )	حداکثر ( $mg kg^{-1}$ )	میانگین ( $mg kg^{-1}$ )	انحراف معیار	ضریب تغییرات (%)
	اگزالات آمونیوم (سریع)	۶۹/۲۱۰	۸۴/۲۴۹۹	۰۳/۸۵۶	۴۷/۵۳۲	۲/۶۲
	اگزالات آمونیوم (مرجع)	۳۵/۱۳۶	۸۱/۱۳۶۲	۳۹/۷۸۳	۳۲/۳۳۸	۱۹/۴۳
	هیدروکسیل آمین هیدروکلراید	۷۹/۱	۹۴/۳۹	۷۲/۱۱	۴۵/۱۱	۶۷/۹۷
	DTPA	۴۳/۳	۵۶/۲۵	۳۹/۹	۵۹/۵	۵۳/۵۹
	AB-DTPA	۵۳/۱	۲۸/۲۱	۳۴/۷	۶۵/۴	۳۲/۶۳
	AC-EDTA	۳۳/۱	۹۷/۱۲	۴۶/۴	۳۵/۲	۷/۵۲

جدول ۴ توصیف آماری شکل های آهن ارائه شده است. آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل با میانگین ۸/۷۹۸ میلی گرم بر کیلوگرم، ۸۸/۲ درصد از آهن را تشکیل داد. آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری با ۴۸/۳۹ و آهن باقی مانده با ۵۹/۵۷ درصد بیشترین مقدار آهن خاک را به خود اختصاص دادند. تقریباً می توان گفت که مقدار کل آهن عمدتاً در همین دو شکل توزیع شده است. به این ترتیب فراوانی مقادیر مختلف آهن به طور میانگین در خاک های مورد مطالعه را می توان به صورت زیر نشان داد:  
 آهن باقی مانده < پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری < پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل < پیوسته به اکسیدهای منگنز < پیوسته به مواد آلی < آهن تبادل آلی < آهن کربناتی.

جدول ۴- توصیف آماری شکل های آهن در خاک های مورد مطالعه

مجموع	Fe-Res	Fe-Cfeox	Fe-Afeox	Fe-Mnox	Fe-Car	Fe-OM	Fe-Ex
$mg kg^{-1}$							
				$g kg^{-1}$			



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

۳۹۸/۱۵	۶۱۱/۷	۵۸۷/۶	۵۵۳/۰	ناچیز	۵۹/۱	ناچیز	۲۹/۰
۵۳۰/۵۱	۱۴۲/۲۷	۶۰۰/۲۳	۹۱۵/۱	۷۷/۴۰	۳۲/۸	۳۴/۸	۵۴/۳
۰۳۵/۳۰	۲۰۳/۱۷	۶۹۲/۱۱	۷۹۸/۰	۳۰/۶	۰۵/۵	۹۲/۱	۱۷/۲
۵۱۲/۹	۷۴۷/۵	۵۱۶/۴	۲۸۲/۰	۱۰	۱۳/۲	۶۳/۱	۷۵/۰
۰۶/۲۹	۷۲/۱۷	۵۶/۱۰	۷۵/۰	۱۶/۲	۸۱/۴	۶۱/۱	۲/۲

حداقل  
حداکثر  
میانگین  
انحراف معیار  
میان

برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۲ مراجعه شود.

در جدول ۵ همبستگی خطی بین شکل‌های مختلف آهن با آهن قابل جذب گیاه در خاک (عصاره‌گیری شده با عصاره‌گیری‌های مختلف) نشان داده شده است. چنین روابطی می‌تواند اطلاعاتی را درباره منابع آهن ارائه دهد که به مناسب بودن بالقوه عصاره‌گیری‌های آهن قابل جذب برای پیش بینی بروز کلروز آهن کمک می‌کند (دی‌سانتیاگو و دلگادو ۲۰۰۶).

جدول ۵. ارتباط بین آهن عصاره‌گیری شده توسط برخی عصاره‌گیرهای آهن قابل جذب با شکل‌های آهن

عصاره گیر	DTPA	AB-DTPA	AC-EDTA	هیدروکسیل آمین	آگزالات آمونیوم	آگزالات آمونیوم مرجع	شکل‌های آهن
Fe-Ex	**۶۹/۰	۶۴/۰**	۱۴/۰-	۰۸/۰	۴۸/۰*	۳۲/۰	
Fe-Car	۲۲/۰-	۲۳/۰	**۷۴/۰	۲۹/۰	۰۱/۰-	۱۷/۰	
Fe-Om	۴۲/۰	*۴۸/۰	۰۸/۰	۳۱/۰	۵۲/۰*	۵۱/۰*	
Fe-Mnox	۱۸/۰	۰۹/۰	**۷۵/۰	*۵۴/۰	۲۸/۰	۳۴/۰	
Fe-AFeox	۳۳/۰-	*۵۲/۰	۳۷/۰	**۵۶/۰	*۵۲/۰	۲۰/۰	
Fe-CFeox	**۷۹/۰	**۶۱/۰	۳۵/۰	۳۱/۰	*۵۴/۰	۳۱/۰	
Fe-Res	**۶۲/۰	**۶۲/۰	۳۱/۰	۰۸/۰	*۵۱/۰	۱۱/۰	

برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۲ مراجعه شود.

بهترین روش تخمین مقادیر اکسیدهای آهن بلوریناقص یا بی‌شکل (اکسیدهای آهن فعال) در خاک عصاره‌گیری با آگزالات آمونیوم ۲/۰ مولار تنظیم شده در pH=۳ است (شوارتمن ۱۹۶۴ و ۱۹۷۳). با توجه به جدول ۵ روش آگزالات آمونیوم سریع (تنظیم شده در pH=۳) علاوه بر اکسیدهای آهن بی‌شکل (Fe-AFeox) با دیگر شکل‌های آهن همچون Fe-Res و Fe-Ex، Fe-Om، Fe-CFeox در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معنی‌داری نشان داده است. آگزالات آمونیوم علاوه بر اکسیدهای آهن بی‌شکل می‌تواند با تمام اکسیدهای آهنواکنش دهد ولی با سرعت‌های متفاوت که به اندازه‌ها در اکسیدهای آهن وسط‌حویژها ناهمبستگی دارد. عصاره‌گیر آگزالات آمونیوم سریع طبق گزارشات بنیتز و همکاران (۲۰۰۲) شاخص آهن قابل دسترس مفید در خاک‌های آهکی تلقیمیشود. این روش تخمین مفیدی از مقدار آهن فعال که در ذرات درشت و خاکدانه‌های کربنات محبوس نشده است را ارائه می‌دهد (دل کامپیلو و تورنت ۱۹۹۲). عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر تنها بخش بسیار ناچیزی از آهن پیوسته به اکسیدها را عصاره‌گیری کرده است، که این نشان‌دهنده ناکارآمد بودن هیدروکسیل آمین در احیای اکسیدهای آهن است (دی‌سانتیاگو و دلگادو ۲۰۰۶). AC-EDTA در خاک‌های مورد مطالعه آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز را بیشتر از سایر شکل‌های آهن عصاره‌گیری می‌کند چون تنها همبستگی معنی‌داری با آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز داشت؛ در حالی که AB-DTPA غیر از آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز (۰۲۷/۰ درصد) با دیگر شکل‌های آهن (۹۷/۹۹ درصد) همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت. همبستگی ساده خطی بین مقدار آهن قابل استخراج با DTPA با مقدار آهن تبدالی، آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری و آهن باقی‌مانده معنی‌دار بود؛ به طوری که با افزایش هر یک از شکل‌ها، مقدار آهن قابل جذب (عصاره‌گیری شده با روش DTPA) افزایش یافت. شکل‌های پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری و آهن باقی‌مانده از شکل‌های با حلالیت کم آهن هستند که با تأثیر غیر مستقیم خود از طریق افزایش آهن تبدالی (رابطه قوی و معنی‌دار آهن تبدالی با آهن پیوسته به اکسیدهای آهن و آهن باقی‌مانده) باعث افزایش مقدار آهن قابل جذب گیاه در خاک می‌شوند. همچنین برخلاف نتایج دیگر محققان (تابنده و کریمیان، ۱۳۹۳) با Fe-DTPA شکل کربناتی آهن همبستگی غیر معنی‌داری داشت که از این موضوع می‌توان چنین استنباط کرد که شکل کربناتی آهن، احتمالاً منبع بالقوه‌ای برای آهن قابل استفاده در خاک‌های آهکی مورد مطالعه نمی‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که عصاره‌گیرهای AB-DTPA و DTPA آهن را بیشتر از شکل‌های قابل استفاده برای گیاه استخراج می‌کنند و با توجه به ضریب همبستگی بالا با بیشتر شکل‌های آهن نسبت به دیگر عصاره‌گیرها می‌توان مناسب بودن آن‌ها را در خاک‌های مورد مطالعه تأیید کرد.

### منابع

امامی، م. و دردی‌پور، ا. ۱۳۹۱. انتخاب عصاره‌گیر مناسب برای استخراج آهن قابل جذب درختان هلو در خاک‌های استان گلستان. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار، جلد دوم، شماره ۲، صفحه‌های ۸۳ تا ۱۱۲.  
تابنده، ل. و کریمیان، ن. ع. ۱۳۹۳. مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در برخی خاک‌های استان فارس. نشریه دانش آب و خاک، جلد ۲۴، شماره ۱، صفحه‌های ۴۱ تا ۵۴.



- Soltanpour P. N. and Schwab A. P. ۱۹۷۷. A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, ۸(۳): ۱۹۵-۲۰۷.
- Benitez M., Pedrajas V., Del Campillo M. and Torrent J. ۲۰۰۲. Iron chlorosis in olive in relation to soil properties. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, ۶۲(۱): ۴۷-۵۲.
- de Santiago A. and Delgado A. ۲۰۰۶. Predicting iron chlorosis of lupin in calcareous Spanish soils from iron extracts. *Soil Science Society of America Journal*, ۷۰(۶): ۱۹۴۵-۱۹۵۰.
- Del Campillo M. C. and Torrent J. ۱۹۹۲. A rapid acid oxalate extraction procedure for the determination of active Fe oxide forms in calcareous soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, ۱۵۵(۵): ۴۳۷-۴۴۰.
- Derek R. and Phillips J. P. ۱۹۸۷. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, ۵۳: ۷. ۱۵۳۶-۱۵۴۰.
- Schwertmann U. ۱۹۶۴. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, ۱۰۵(۳): ۱۹۴-۲۰۲.
- Schwertmann U. ۱۹۷۳. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science*, ۵۳(۲): ۲۴۴-۲۴۶.
- Singh J. P., Karwasra S. P. S. and Singh M. ۱۹۸۸. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soil of India. *Soil Science*. ۱۴۶: ۵. ۳۵۹-۳۶۶.
- Trierweiler J. F. and Lindsay W. L. ۱۹۶۹. EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. *Soil Science Society of America Journal*, ۳۳(۱): ۴۹-۵۴.

#### Abstract

The amount of Fe in soils were measured by DTPA, AB-DTPA, AC-EDTA, reference ammonium oxalate, rapid ammonium oxalate and hydroxylamine hydrochloride. On the average rapid ammonium oxalate and AC-EDTA were extracted maximum and minimum amounts of Fe, respectively. Unbuffered hydroxylamine is not efficient at reducing Fe oxides, because the amounts extracted for a minimal portion of Fe associated with oxides. Fe-CFeox and Fe-Res fractions highest iron content of soil (۹۷%) was allocated to the formation of low solubility of iron with an indirect influence through increased exchangeable iron increases the amount of available iron plant the soil become. AB-DTPA and DTPA due to high correlation with the more fractions, extraction more iron fractions available for plant and similar behavior plant roots have.