



بررسی رابطه بین شکل‌های شیمیایی مس و جذب آن توسط گیاه سویا در چند خاک آهکی استان فارس

*لیلا تابنده^۱، محمدرضا بخشی^۲ و نجف‌علی کریمیان^۳

^۱ کارشناس ارشد مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان،

^۲ کارشناس ارشد سازمان جهاد کشاورزی استان زنجان، ^۳ استاد گروه خاک‌شناسی، دانشگاه شیراز

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۱۱

چکیده

تعیین شکل‌های شیمیایی مس، یکی از روش‌های بررسی دقیق‌تر وضعیت این عنصر در خاک است. مطالعه روابط بین شکل‌های شیمیایی و ویژگی‌های خاک به توصیف هرچه بهتر تغییرات شیمیایی مس در خاک کمک می‌کند. در این پژوهش، تعداد ۱۰ نمونه خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری نقاط مختلف استان فارس با دامنه وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برگزیده شد و پس از آماده‌سازی خاک‌ها، شکل‌های مختلف شیمیایی مس در خاک به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای اندازه‌گیری گردید. فراوانی شکل‌های شیمیایی مس در این خاک‌ها به ترتیب زیر بودند: ۴۸ درصد = شکل تنمه < ۲۸ درصد = اکسیدهای آهن کریستالی < ۱۳ درصد = مس متصل به مواد آلی < ۶ درصد = اکسیدهای آهن بی‌شکل < ۵ درصد = مس کربناتی < ناچیز = اکسیدهای منگنز = تبادل. قسمت هوایی گیاه سویا بعد از ۸ هفته برداشت گردید. با اندازه‌گیری غلظت (CuC) و جذب کل مس (CuU) در اندام هوایی سویا، مشاهده شد که از شکل‌های بالا، شکل‌های آلی (CuOM) و کربناتی (CuCa)، بیش‌ترین همبستگی را با مس در اندام هوایی سویا داشتند (سطح احتمالی ۱ درصد) و این شکل‌ها با غلظت‌های مس استخراج شده به‌وسیله دو عصاره‌گیر EDTA و DTPA همبستگی مثبت معنی‌دار (سطح احتمالی ۱ درصد) نشان دادند. مقایسه بین شکل‌های مختلف شیمیایی مس، نشان داد که شکل آلی با شکل کربناتی همبستگی مثبت معنی‌دار داشت. به‌علاوه، شکل متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل (CuAFe) با تمام شکل‌ها به‌جز شکل‌های آلی و کربناتی همبستگی مثبت معنی‌دار نشان دادند. بیش‌ترین همبستگی بین شکل‌های مختلف، نیز بین شکل متصل به اکسید آهن بی‌شکل و شکل متصل به اکسید آهن کریستالی به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های شیمیایی، سویا، مس، غلظت، جذب کل

* مسئول مکاتبه: ltabande@yahoo.com

مقدمه

مس از عناصر غذایی ضروری برای رشد و یکی از اجزا تشکیل دهنده پروتئین کلروپلاست یعنی پلاستوسیانین در گیاه می باشد (پراساد و پاور، ۱۹۹۷). آگنین (۲۰۱۰) نشان داد که از بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک، ماده آلی نقش به سزایی در تغییر شکل های شیمیایی مس افزوده شده به خاک از شکل تبادل و محلول به شکل غیرتبادلی به عهده دارد. طبق گزارش های مایز و همکاران (۲۰۰۰) با کاربرد روش های عصاره گیری دنباله ای، می توان اتصالات این عنصر در خاک را به شکل های مختلف شیمیایی تفکیک نمود. غلظت مس قابل استفاده گیاهی با افزایش pH و افزایش جذب سطحی آن به وسیله کربنات ها و اکسیدها کاهش می یابد (لیندسی، ۱۹۹۱). تغییر در شرایط فیزیکوشیمیایی خاک ها، در نتیجه مدیریت رژیم های رطوبتی خاص، می تواند موجب تحرک شکل های غیرمتحرک فلزات سنگین شده و ورود آن به چرخه غذایی را باعث شود (زالیدیس و همکاران، ۱۹۹۹). برای درک بهتر شیمی این عنصر غذایی در خاک و دانستن مقدار رهاسازی و ابقاء آن و انتخاب عصاره گیرهای مناسب و در نهایت کاربرد بهینه کودهای مس دار، عصاره گیری دنباله ای از اهمیت ویژه ای برخوردار است. اهداف زیر در این پژوهش دنبال شده اند:

- ۱- تعیین شکل های شیمیایی مس در خاک و به دست آوردن رابطه بین شکل های شیمیایی مس و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه.
- ۲- مطالعه همبستگی بین شکل های مختلف مس در خاک و شکل های قابل استفاده گیاهی (استخراج شده به وسیله دو عصاره گیر DTPA و EDTA).
- ۳- بررسی پاسخ های گیاهی سویا و ارتباط آن با شکل های شیمیایی مس در خاک. پژوهشگران برای جداسازی شکل تبادل مس، از محلول ۱ مولار نترات منیزیم (سینگ و همکاران، ۱۹۸۸)، ۱ مولار نترات پتاسیم (میلر و مکفی، ۱۹۸۳؛ اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲)، نترات کلسیم (ایواساکی و یوشیکاوا، ۱۹۹۰؛ لیانگ و همکاران، ۱۹۹۱؛ روپتا و شوکلا، ۱۹۹۹)، ۱ مولار استات آمونیوم (کاواساکی و همکاران، ۲۰۰۰) و ۰/۱ مولار کلرید کلسیم (سنت و همکاران، ۱۹۹۸) استفاده کرده اند. پایین و همکاران (۱۹۸۸) نشان دادند که شکل تبادل مس از شکل های قابل جذب گیاهی بوده که با افزایش مس خاک، مقدار آن افزایش می یابد و مس تبادل و محلول در خاک کمترین مقدار شکل های مس در خاک های مورد مطالعه را تشکیل می دهند (گانگل و همکاران، ۲۰۰۳؛ گانگل و همکاران، ۲۰۰۲؛ یو و زو، ۲۰۰۶). آن ها همچنین گزارش کردند که افزایش در شکل تبادل مس در

خاک‌های شنی بیش‌تر از سایر خاک‌های مورد مطالعه است که می‌توان آن را معلول کم‌تر بودن رس و اکسی‌هیدروکسیدهای این خاک‌ها دانست. در پژوهش‌های مختلفی، همبستگی بین مس تبدالی و غلظت مس در اندام‌های هوایی گندم و برنج مثبت و معنی‌دار به‌دست آمده است که البته در مقایسه با همبستگی بین غلظت مس در اندام هوایی و شکل متصل به مواد آلی کم‌تر می‌باشد. هم‌چنین شکل تبدالی با شکل‌های قابل دسترس گیاهی (عصاره‌گیری شده با DTPA) همبستگی مثبت معنی‌داری نشان داده است (راگوپاتی و واسوکی، ۱۹۹۲؛ روپتا و شوکلا، ۱۹۹۹).

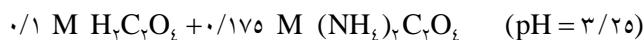
شکل کربناتی یکی دیگر از شکل‌های فلزات در خاک می‌باشد که در پژوهش‌های مختلف با مخلوطی از (اسید استیک و استات سدیم) عصاره‌گیری می‌شود (هان و بانین، ۱۹۹۵؛ ما و ایکسا، ۱۹۸۸؛ راموس و همکاران، ۱۹۹۴). محلول‌های ۰/۰۵ مولار $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (سنت و همکاران، ۱۹۹۸؛ اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲)، ۰/۱ مولار EDTA (میلر و مافی، ۱۹۸۳) و استات سدیم ۱ مولار نیز برای استخراج شکل کربناتی مس به‌کار رفته‌اند (راموس و همکاران، ۱۹۹۴؛ اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲). ما و ایکسا (۱۹۸۸) گزارش کردند که برای جداسازی شکل کربناتی فلزات، ۰/۵ مولار (اسید استیک و استات سدیم) با $\text{pH}=4/7$ به ۱ مولار (اسید استیک و استات سدیم) با $\text{pH}=5$ برتری دارد. زیرا عصاره‌گیر اولی می‌تواند تمام شکل‌های کربناتی را در خاک‌های با کربنات کلسیم کم‌تر از ۱۰ درصد حل کند ولی عصاره‌گیر دومی، فقط ۴۵ درصد از کل کربنات‌ها را حل می‌کند (ما و ایکسا، ۱۹۸۸). ما و یورن (۱۹۹۵) نشان دادند که عصاره‌گیر ۱ مولار مخلوط استات سدیم و اسید استیک مشکلاتی را در دستگاه جذب اتمی ایجاد می‌کند و استفاده از آن را با محدودیت مواجه می‌سازد و در خاک‌های با کربنات کلسیم کم، مقدار مس کربناتی استخراج شده با مخلوط استات سدیم و اسید استیک، نسبت به سایر خاک‌ها کم‌تر گزارش شده است. شکل کربناتی مس پس از شکل تبدالی و محلول در آب کم‌ترین شکل مس در خاک‌ها هستند (ما و یورن، ۱۹۹۵). اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) دریافتند که با افزایش لجن در خاک‌ها، شکل کربناتی مس، افزایش می‌یابد.

شکل متصل به مواد آلی یکی دیگر از شکل‌های فلزات در خاک می‌باشد. فلزات سنگین تمایل دارند که با مواد آلی (هومیک و فولویک اسید) کمپلکس تشکیل دهند. رفتار ماده آلی با فلزات سنگین متفاوت بوده طوری‌که در مس، کمپلکس ماده آلی با مس موجب کاهش قابلیت جذب گیاهی آن می‌گردد (زالیدیس و همکاران، ۱۹۹۹). شکل آلی فلزات معمولاً شامل شکل قابل استخراج با پیروفسفات یا EDTA یا شامل شکلی از فلزات است که توسط اکسیدکننده‌هایی مثل هیپوکلرید سدیم

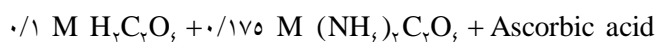
و یا آب اکسیژنه، استخراج می‌شوند (کلر و ودی، ۱۹۹۴). در عصاره‌گیری شکل آلی، پیروفسفات معمولاً بر EDTA ترجیح داده می‌شود چون که اولاً بهتر می‌تواند فلزات را از مواد کلوئیدی در خاک استخراج کند و ثانیاً حلالیت شکل‌های متصل به اکسیدهای منگنز توسط این عصاره‌گیر (پیروفسفات) نسبت به EDTA کم‌تر است (میلر و همکاران، ۱۹۸۶؛ کلر و ودی، ۱۹۹۴). برای جداسازی شکل آلی مس، از ۰/۱ مولار پیروفسفات پتاسیم نیز استفاده شده است (ایواساکی و یوشیکاوا، ۱۹۹۰؛ روپتا و شوکلا، ۱۹۹۹). ساها و ماندال (۲۰۰۰) دریافتند که غرقاب کردن خاک‌ها موجب کاهش مقدار شکل آلی مس می‌شود و همچنین کاربرد ماده آلی هم‌زمان با غرقاب کردن خاک، سبب کاهش در شکل آلی مس به کم‌ترین مقدار ممکن است. مگرات و همکاران (۱۹۸۸) نشان دادند که افزایش ماده آلی به خاک موجب انتقال مس از سایر شکل‌ها به شکل آلی می‌گردد. کاواساکی و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که بیش‌ترین مقدار مس در فاضلاب‌های صنعتی، شکل آلی مس است. آن‌ها برای عصاره‌گیری شکل آلی مس از مخلوطی از اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار و آب اکسیژنه ۳۰ درصد استفاده کردند. لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) تبدیل ۳۶-۱۰ درصدی مس (سولفات مس) افزوده شده به خاک، به شکل آلی گزارش کردند.

شکل‌های مس متصل به اکسیدهای منگنز، توسط ۰/۱ مولار هیدروکسیل آمین هیدروکلرید عصاره‌گیری می‌شود و این محلول Mn^{+4} را به Mn^{+2} قابل محلول احیاء می‌کند. از مخلوط ۰/۱ مولار هیدروکسیل آمین هیدروکلرید به همراه ۰/۰۱ نرمال اسید نیتریک نیز برای جداسازی مس متصل به اکسیدهای منگنز، استفاده شده است (لیانگ و همکاران، ۱۹۹۱).

مس متصل به اکسیدهای آهن به دو جز متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن کریستالی تقسیم می‌شود برای استخراج مس متصل به اکسیدهای آهن از مواد زیر استفاده می‌گردد (ایواساکی و یوشیکاوا، ۱۹۹۰؛ روپتا و شوکلا، ۱۹۹۹):
مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل:



و مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی:



لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) گزارش کردند که ۳۵-۱۳ درصد مس افزوده شده به خاک به شکل متصل به اکسیدهای آهن تبدیل شده است. خدر (۲۰۰۵) نشان داد که تجمع مس به طور عمده در شکل‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز دیده شده است. ساها و ماندال (۲۰۰۰) گزارش کردند که با غرقاب کردن خاک، مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل افزایش می‌یابد. سه عصاره‌گیر عمده، برای استخراج فلزات از اکسیدهای آهن کریستالی به کار برده شده‌اند: ۱- سدیم دی‌تیونایت سیتریک اسید، ۲- اکسلات با تابش فرابنفش و ۳- محلول ۱ مولار هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با اسید استیک ۲۵ درصد. با توجه به این‌که درجه ترکیب‌شوندگی فلزات با محلول دی‌تیونایت از فلزی به فلز دیگر متفاوت است مقدار فلزات استخراج شده با دی‌تیونایت کم‌تر از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید می‌باشد (کلر و ودی، ۱۹۹۴). مس متصل به اکسیدهای آهن، از شکل‌های غیرقابل دسترس گیاهی نام برده می‌شود و نشان داده شده است که کوددهی با سولفات مس در خاک‌ها، این شکل از مس نیز همراه با شکل‌های دیگر افزایش می‌یابد و افزایش در این شکل از مس در خاک‌های مورد مطالعه، دلیلی بر تبدیل کود مس به شکل غیرقابل دسترس گیاهی می‌باشد (پاین و همکاران، ۱۹۸۸).

مواد و روش‌ها

از مناطق مختلف استان فارس از عمق‌های ۳۰-۰ سانتی‌متر نمونه‌برداری خاک انجام گرفت و پس از آماده‌سازی و خشک کردن آن‌ها در هوای آزاد و عبور از الک ۲ میلی‌متری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی (علی‌احیایی، ۱۹۹۸) اندازه‌گیری گردید. سپس تعداد ۱۰ نمونه از خاک‌ها، با دامنه وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی انتخاب شده و مقداری از آن برای انجام عصاره‌گیری دنباله‌ای به آزمایشگاه و باقی‌مانده برای کشت به گل‌خانه انتقال داده شدند.

به منظور بررسی رابطه‌های میان شکل‌های شیمیایی مس در خاک و پاسخ‌های گیاهی و نیز به دست آوردن همبستگی بین شکل‌های مختلف شیمیایی و شکل‌های قابل جذب گیاهی، آزمایش‌های زیر انجام گرفت.

آزمایش‌های گل‌خانه‌ای: آزمایش با ۳ تکرار و به صورت طرح کامل تصادفی به اجرا درآمد. از هر یک از ۱۰ خاک انتخاب شده، مقدار ۲ کیلوگرم در یک کیسه پلاستیکی ریخته و با افزودن آب به حد ظرفیت زراعی، اجازه داده شد تا خاک و آب به حالت تعادل برسند و پس از کاشت ۶ عدد از بذر سویا رقم ویلیامز، رطوبت تمام گلدان‌ها با آب مقطر دوباره به حد ظرفیت زراعی رسانده و در حدود

۲ هفته پس از کاشت، تعداد بوته‌ها در هر گلدان به ۳ عدد کاهش داده شد و ۸ هفته پس از تاریخ کاشت، گیاهان از طوقه قطع و ۲ بار در آب مقطر شسته شده و در آن ۶۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک و به وسیله آسیاب برقی، پودر شدند.

تجزیه‌های آزمایشگاهی: در آزمایشگاه، با انجام عصاره‌گیری دنباله‌ای (روش سینگ و همکاران، ۱۹۸۸) شکل‌های مختلف شیمیایی در خاک‌های منتخب (قبل از کشت)، به شرح روش زیر و به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (جدول ۱).

جدول ۱- شرح مراحل روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) برای جداسازی شکل‌های مختلف شیمیایی مس.

مدت تکان دادن	میلی‌لیتر عصاره: گرم خاک	محللول عصاره‌گیر	جز
۲ ساعت	۱۰:۴۰	۱M Mg(NO ₃) ₂	۱- تبادل (CuEx)
۵ ساعت	۱۰:۴۰	۱M NaOAc	۲- کربناتی (CuCa)
۳۰ دقیقه در آب جوش	۱۰:۲۰ (با ۲ بار تکرار)	۰/۷M NaOCl	۳- آلی (CuOM)
۳۰ دقیقه	۵:۵۰	۱M NH ₂ OH.HCl	۴- اکسیدهای منگنز (CuMnO)
۳۰ دقیقه در درجه سانتی‌گراد	۵:۵۰	۰/۲۵M NHOH.HCl + ۰/۲۵M HCl	۵- اکسیدهای آهن بی‌شکل (CuAFe)
۳۰ دقیقه در آب جوش	۵:۵۰	۰/۲M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + ۰/۲M H ₂ C ₂ O ₄ + ۰/۱M Ascorbic Acid	۶- اکسیدهای آهن کریستالی (CuCFe)

برای اندازه‌گیری مقدار مس کل خاک، با هضم ۲ گرم خاک در ۲۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۴ نرمال و با تکان دادن به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، تعیین گردید (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲). سپس مقدار مس تتمه، از کم کردن مقدار مس کل (روش نام‌برده) و مجموع شکل‌های عصاره‌گیری شده قبلی، محاسبه گردید.

۱ گرم از ماده خشک گیاهی (آسیاب شده) در کوره الکتریکی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد خاکستر شده و در ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ مولار حل و پس از صاف کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ به حجم رسانده شد (امامی، ۱۹۹۸). غلظت مس گیاه با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC Avanta P) تعیین گردید.

اطلاعات به دست آمده توسط نرم افزارهای SPSS و Excel مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند و همبستگی میان شکل های مختلف شیمیایی مس، با مقدار غلظت و جذب کل آن در گیاه سویا، به وسیله مدل های رگرسیونی انجام گرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک ها به شرح جدول ۲ می باشد.

جدول ۲- ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک های مورد مطالعه.

شماره خاک	ماده آلی (درصد)	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار در کیلوگرم)	کربنات کلسیم معادل (درصد)	قابلیت هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	شن سیلت رس (درصد)
۱	۱/۵۳	۷/۵۹	۲۵/۳۳	۲۵/۰۴	۰/۴۹	۳۶ ۳
۲	۱/۸۷	۸/۵۲	۳۲/۴۱	۲۷/۶۶	۰/۴۶	۳۴ ۱۴
۳	۱/۹۴	۷/۳۷	۱۱/۸۳	۴۷/۶۵	۰/۹۹	۵۰ ۱۲
۴	۲/۲۱	۷/۶۱	۱۲/۴۸	۵۵/۵	۱/۱۵	۴۴ ۲۲
۵	۱/۹۷	۷/۵۵	۱۱/۸۳	۵۰/۷۴	۱/۱۹	۴۲ ۲۶
۶	۲/۳۱	۷/۵۴	۱۷/۵۳	۳۶/۹۴	۰/۶۴	۴۲ ۱۲
۷	۱/۳۶	۷/۷۶	۱۱/۱۹	۱۷/۴۷	۱/۱۱	۳۸ ۲۴
۸	۰/۷۵	۷/۴۹	۷/۶	۷۱/۴۵	۰/۶۸	۳۴ ۵۰
۹	۱/۵۳	۷/۶۴	۱۴/۵۳	۴۳/۸۴	۱/۵۱	۳۰ ۲۲
۱۰	۱/۷	۷/۵۲	۳۱/۳۴	۳۲/۸۹	۰/۴۹	۳۲ ۱۶

میانگین شکل های شیمیایی مس در خاک ها: شکل تبدلی اندازه گیری شده کم تر از حد حساسیت دستگاه جذب اتمی بوده و ناچیز گزارش شد (جدول ۳). سنت و همکاران (۱۹۹۸) مقدار شکل تبدلی مس را بسیار کم و ناچیز گزارش کردند. پژوهشگران در پژوهش های مشابهی، شکل تبدلی را به ترتیب فقط ۱۰ درصد کل مس (کاواساکی و همکاران، ۲۰۰۰)، ۰/۲۹ میلی گرم در کیلوگرم (راموس و همکاران، ۱۹۹۴)، ۱/۳ میلی گرم در کیلوگرم (میلر و مکفی، ۱۹۸۳) و ۰/۰۳-۰/۰۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک (میلر و همکاران، ۱۹۸۶) به دست آورده اند.

شکل کربناتی مس از ۰/۷۲-۱/۳۴ با میانگین ۱/۰۹ میلی گرم در کیلوگرم خاک تغییر کرد. ما و یورن (۱۹۹۵) در خاک‌های آهنکی، متوسط مس کربناتی را از ۰/۵-۱/۲۴ میلی گرم در کیلوگرم و راموس و همکاران (۱۹۹۴) متوسط مس کربناتی را در حدود ۰/۹۲ میلی گرم در کیلوگرم خاک به دست آورده‌اند. شکل آلی از ۱/۰۸-۵/۶۵ با میانگین ۲/۹۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک متغیر بود. لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) متوسط شکل آلی را از ۰/۰۵-۴/۶۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک گزارش کرده‌اند.

جدول ۳- میانگین شکل‌های شیمیایی مس (میلی گرم در کیلوگرم خاک).

شماره خاک	مس تبدلی	مس کربناتی	مس آلی	مس متصل به اکسیدهای منگنز	مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل	مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی	مس تمه
۱	ن چ	۰/۹۴	۲/۲۵	ن چ	۳/۹۲	۹/۴۸	۳۶/۵۷
۲	ن چ	۱/۰۷	۲/۳۱	ن چ	۳/۵۰	۷/۵۶	۱۴/۳۶
۳	ن چ	۱/۱۸	۳/۴۲	ن چ	ن چ	۱/۸۹	۱۰/۵۴
۴	ن چ	۱/۱۶	۲/۶۷	ن چ	ن چ	۱/۴۸	۱۱/۱۷
۵	ن چ	۱/۳۱	۵/۶۵	ن چ	۱/۵۱	۹/۹۹	۲/۴۷
۶	ن چ	۱/۳۴	۳/۰۲	ن چ	ن چ	۵/۰۹	۱۲/۳۶
۷	ن چ	۱/۲۷	۴/۹	ن چ	۱/۳۸	۶/۹۵	۳/۳۸
۸	ن چ	۱/۱۶	۱/۰۸	ن چ	۱/۰۵	۵/۹۳	۲/۵۷
۹	ن چ	۰/۷۲	۲/۱۷	ن چ	۱/۰۶	۶/۴۷	۶/۷۴
۱۰	ن چ	۰/۷۳	۲	ن چ	۲/۷	۸/۹۹	۸/۴۴
حداقل	ن چ	۰/۷۲	۱/۰۸	ن چ	ن چ	۱/۴۸	۲/۴۷
حداکثر	ن چ	۱/۳۴	۵/۶۵	ن چ	۳/۹۲	۹/۹۹	۳۶/۵۷
میانگین	ن چ	۱/۰۹	۲/۹۵	ن چ	۱/۵۱	۶/۳۸	۱۰/۸۶

ن چ (ناچیز): غلظت مشاهده شده کم‌تر از حد اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی می‌باشد.

مس متصل به اکسیدهای منگنز اندازه‌گیری شده کم‌تر از محدوده حساسیت دستگاه جذب اتمی و ناچیز گزارش شد. لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) مقدار مس متصل به اکسیدهای منگنز را در حدود ۰/۴۳-۴/۶۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک گزارش کردند.

میانگین مس متصل به اکسیدهای آهن بی شکل و اکسیدهای آهن کریستالی به ترتیب $1/51$ و $6/38$ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. ما و یورن (۱۹۹۵) در خاک‌های آهکی، مس متصل به اکسیدهای آهن را از $6/71-2/45$ میلی گرم در کیلوگرم خاک گزارش کردند. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) مقدار مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی و بی شکل را به ترتیب $3/5$ و $6/3$ میلی گرم در کیلوگرم خاک به دست آورده‌اند. گانکل و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که با افزودن مس خاک، قسمت عمده آن به شکل متصل به اکسیدها به دست آمده است.

مس تنمه در محدوده $36/57-2/47$ با میانگین $10/86$ میلی گرم در کیلوگرم خاک قرار داشت. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) مقدار مس تنمه در خاک‌های آهکی هند را حدود $18/9$ میلی گرم در کیلوگرم خاک و در خاک‌هایی با pH حدود $5/5$ ، مس تنمه در افق $A=35/5-0/6$ میلی گرم در کیلوگرم و در افق $B=2-43/2$ گزارش کرده‌اند.

مقدار مس کل اندازه‌گیری شده در این پژوهش (با استفاده از HNO_3) در حدود $22/7$ میلی گرم در کیلوگرم خاک به دست آمد. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) مقدار مس کل عصاره‌گیری شده با مخلوط اسیدهای HF، $HClO_4$ و HCl را به‌طور میانگین 30 میلی گرم در کیلوگرم خاک‌های آهکی گزارش کرده‌اند.

همبستگی شکل‌های شیمیایی مس با ویژگی‌های خاک: در این پژوهش، مس متصل به مواد آلی با هیچ‌یک از خصوصیات خاک همبستگی نشان نداد (جدول ۴). ولی در پژوهش مشابهی در خاک‌های آهکی، مشخص گردید که بین مقدار سیلت و شکل آلی مس، همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود دارد (سینگ و همکاران، ۱۹۸۸).

شکل کربناتی مس فقط با مقدار سیلت خاک همبستگی مثبت و معنی‌دار (سطح احتمال ۵ درصد) نشان داد. سیمس (۱۹۸۶) در مطالعه‌ای، همبستگی مثبت و معنی‌داری بین شکل کربناتی مس و مقدار کربنات کلسیم خاک به دست آوردند.

مس متصل به اکسیدهای آهن بی شکل با CEC و CCE همبستگی مثبت و معنی‌دار (به ترتیب در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد) داشتند و مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی با هیچ‌یک از ویژگی‌های خاک همبستگی معنی‌داری نشان نداد. کلر و ودی (۱۹۹۴) میان مس متصل به اکسیدهای آهن با pH و آهن کل در خاک، همبستگی مثبت و نیز مس متصل به اکسیدهای آهن بی شکل و کریستالی با CEC، OM و سیلت همبستگی مثبت و با مقدار شن همبستگی منفی گزارش کرده است. در یک پژوهش مشابهی در خاک‌های آهکی هند، همبستگی مثبتی میان مس متصل به اکسیدهای آهن

بی‌شکل و کریستالی با ماده آلی و سیلت و رس به‌دست آمد در حالی که این همبستگی با مقدار شن، منفی گزارش شده است. در همین مطالعه، همبستگی میان مس تنمه با ماده آلی و مقدار رس و سیلت مثبت و با مقدار شن منفی به‌دست آمد (سینگ و همکاران، ۱۹۸۸).

مس تنمه با CCE و مقدار شن همبستگی منفی و با مقدار رس همبستگی مثبت معنی‌داری در سطح احتمالی ۱ درصد نشان داده است.

جدول ۴- همبستگی شکل‌های شیمیایی مس با ویژگی‌های خاک.

ویژگی‌های خاک	مس آلی	مس کربناتی	مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل	مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی	مس تنمه
OM	۰/۳۵۲	۰/۲۴۷	-۰/۳۶۷	-۰/۲۹۱	۰/۱۴۹
pH	۰/۱۸۲	-۰/۱۴۵	۰/۱۵۳	۰/۲۸۵	۰/۰۳۷
CEC	-۰/۳۲۶	۰/۵۱۹	۰/۷۷**	۰/۴۶۱	۰/۵۱۴
CCE	۰/۰۳۱	۰/۳۷۶	۰/۶۵*	-۰/۴۲۶	-۰/۶۶۵*
EC	۰/۴۴۶	۰/۰۵۲	-۰/۵۶۶	-۰/۲۹۳	-۰/۴۹۱
Sand	-۰/۱۱	۰/۱۹۸	-۰/۳۳۲	-۰/۰۷۸	-۰/۷۲۱*
Silt	۰/۴۹۵	۰/۶۸۸*	-۰/۵۹۶	-۰/۶۰۷	۰/۰۲۶
Clay	-۰/۲۷۴	-۰/۵۶۰	-۰/۵۶۰	۰/۲۴۱	۰/۷۲۴*

* معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد و ** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد.

واحد غلظت شکل‌های شیمیایی مس، میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و واحد ویژگی‌های خاک مشابه جدول ۲ می‌باشد.

رابطه بین مقدار مس عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA با غلظت و جذب کل در سوپا: همبستگی غلظت مس در گیاه با مس عصاره‌گیری شده با DTPA مثبت و معنی‌دار بود ($r=0.749^*$) و رابطه بین مقدار مس جذب شده نیز با مس استخراج شده به‌وسیله EDTA و DTPA مثبت و معنی‌دار به‌دست آمد (به ترتیب $r=0.736^*$ و $r=0.887^{**}$).

همبستگی شکل‌های قابل جذب گیاهی با ویژگی‌های خاک: میانگین غلظت مس قابل دسترس گیاهی عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA در خاک‌های مختلف، به ترتیب برابر با ۱/۹۳ و ۳/۵۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به‌دست آمد. از طرفی، بین مس استخراج شده به‌وسیله این عصاره‌گیرها با هیچ‌یک از ویژگی‌های خاک، همبستگی مثبت و معنی‌داری به‌دست نیامد.

رابطه شکل‌های قابل جذب گیاهی با شکل‌های شیمیایی مس: مس عصاره‌گیری شده به وسیله DTPA با شکل‌های آلی، کربناتی و تمه مس رابطه مثبت و معنی‌داری داشت. مس عصاره‌گیری شده با EDTA علاوه بر مس آلی و مس تمه، با مس متصل به اکسیدهای آهن کریستالی نیز همبستگی معنی‌داری نشان داد. گانکل و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که شکل آلی، بیش‌ترین همبستگی را با شکل‌های قابل جذب گیاهی نشان داده است.

رابطه غلظت (Cu Cocentration) و جذب کل مس (Cu Uptake) در سویا با شکل‌های شیمیایی مس در خاک: غلظت مس در گیاه سویا با مس آلی و مس کربناتی همبستگی مثبت معنی‌داری نشان داد (به ترتیب $r=0/88^{**}$ و $r=0/83^{**}$). مقدار جذب کل نیز با مس کربناتی و آلی همبستگی مثبت داشت (به ترتیب $r=0/83^{**}$ و $r=0/76^{**}$) (جدول ۶). زلفی و مفتون (۲۰۱۰) نشان دادند که کاربرد مس، منجر به افزایش شکل کربناتی و آلی این عنصر در خاک گردید و بیش‌ترین همبستگی بین شکل آلی این عنصر و غلظت و جذب کل آن در گیاه به دست آمد. یو و زو (۲۰۰۶) گزارش کردند که مس آلی و تبدالی با غلظت مس گیاه همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داده است. گانکل و همکاران (۲۰۰۳) دریافتند که از بین شکل‌های مختلف شیمیایی مس، تنها شکل آلی همبستگی مثبت معنی‌داری با غلظت و جذب کل مس در گیاه ذرت نشان داده است.

همبستگی شکل‌های شیمیایی مس با یکدیگر: همان‌طور که قبلاً اشاره گردید، مس آلی و کربناتی، بیش‌ترین همبستگی را با غلظت و جذب کل مس در اندام هوایی سویا نشان داده‌اند (سطح احتمال ۱ درصد) و این شکل‌ها با غلظت مس استخراج شده به وسیله دو عصاره‌گیر DTPA و EDTA همبستگی مثبت داشتند (جدول ۵). بنابراین در مقایسه بین شکل‌های مختلف شیمیایی مس، مشخص گردید که شکل آلی و کربناتی به عنوان شکل‌های قابل جذب گیاهی بوده و فقط با همدیگر همبستگی مثبت معنی‌دار (سطح احتمال ۱ درصد) نشان داده‌اند و شکل متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل (CuAFe)، با تمام شکل‌ها به جز شکل‌های آلی و کربناتی همبستگی مثبت معنی‌دار نشان دادند (جدول ۷).

جدول ۵- رابطه شکل‌های قابل جذب گیاهی و شکل‌های شیمیایی مس.

معادله	ضریب تبیین (R ^۲)
CuDTPA= ۰/۸۷۶+ ۰/۳۶ CuOM	۰/۶۰۷**
CuDTPA= ۰/۴۲۵+ ۰/۴۱۳ CuOM + ۰/۰۲۴۶ CuRe	۰/۷۵۷**
CuDTPA= ۰/۴۷۳۷ + ۱/۳۴۳۸ CuCa	۰/۲۳۴**
CuEDTA= ۲/۲۳۹+ ۰/۴۳۶ CuOM	۰/۴۳۵**
CuEDTA= ۱/۴۹۷+ ۰/۵۲۹ CuOM + ۰/۰۴۳ CuRe	۰/۶۵۷**
CuEDTA= ۱/۰۷۹+ ۰/۴۸۷ CuOM + ۰/۰۳۷۵ CuRe + ۰/۰۹۴۴ CuCFe	۰/۷۳۷**
CuEDTA= ۴/۸۶۹۴-۳/۲۰۲۰/CuOM	۰/۵۲۵**
CuEDTA= ۳/۷۰۹۷-۰/۳۹۹۰ CuCFe + ۰/۰۴۸۶ (CuCFe) [†]	۰/۴۰۲**

نشانه‌های به‌کار برده شده بالا در متن شرح داده شده است.

جدول ۶- رابطه غلظت و جذب کل مس در سویا با شکل‌های شیمیایی مس در خاک.

معادله	ضریب تبیین (R ^۲)
Cu C= ۲/۳۸ + ۱/۴۶ CuOM	۰/۷۸۲**
Cu C= -۲/۵۱+ ۸/۴۳ CuCa	۰/۶۸۴**
Cu C= -۱/۵۹+ ۱/۰۱ CuOM + ۴/۸۶ CuCa	۰/۹۳۴**
Cu U= -۳۴/۴۰+ ۱۰۰ CuCa	۰/۶۸۶**
Cu U= ۳۰/۸۷+ ۱۴/۹۲ CuOM	۰/۵۸۲*

واحد شکل‌های قابل جذب گیاهی میلی‌گرم در کیلوگرم، واحد غلظت (CuP) میکروگرم در گرم ماده خشک گیاهی و واحد جذب کل (CuU) میکروگرم در گلدان می‌باشد. نشانه‌های به‌کار برده شده بالا در متن شرح داده شده است.

جدول ۷- همبستگی شکل‌های شیمیایی مس با یکدیگر.

	CuCa	CuOM	CuAFe	CuCFe	CuT
CuOM	۰/۵۱**				
CuAFe	-۰/۴۳*	-۰/۱۸۵			
CuCFe	-۰/۲۶	-۰/۱۵۸	۰/۷۶۳**		
CuT	-۰/۲۴۱	-۰/۱۰۹	۰/۷۰۷**	۰/۴۷۵**	
CuRe	-۰/۲۳۷	-۰/۲۸۶	۰/۵۰**	۰/۱۵۳	۰/۹۳۵**

* معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد و ** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد.

واحد شکل‌های شیمیایی مس میلی‌گرم در کیلوگرم خاک می‌باشد. نشانه‌های به‌کار برده شده بالا در متن شرح داده شده است.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از عصاره گیری دنباله‌ای، نشان داد که بعد از شکل تئمه، قسمت عمده مس خاک، به شکل متصل به اکسیدهای آهن کریستالی (۲۸ درصد کل مس خاک) است که می‌توان آن را معلول پیوند قوی این عنصر با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در خاک نسبت داد که به‌عنوان شکل غیرقابل دسترس گیاهی نام برده می‌شود (گانگل و همکاران، ۲۰۰۴؛ پاین و همکاران، ۱۹۸۸). در مقایسه بین شکل‌های مختلف شیمیایی مس، شکل آلی و کربناتی با غلظت و جذب کل مس در گیاه و شکل قابل جذب گیاهی در خاک (عصاره‌گیری با DTPA) همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داد و با توجه به این‌که، درصد کمی از مس کل خاک به شکل آلی و کربناتی (به‌ترتیب ۱۳ و ۵ درصد کل مس) به دست آمد، می‌توان چنین استنباط کرد که قسمت عمده مس خاک در شکل‌های غیرقابل استفاده گیاهی می‌باشند.

منابع

1. Agbenin, J.O. 2010. Extractability and transformation of copper and zinc added to tropical Savanna soil under long-term pasture. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 41: 8. 1016-1027.
2. Ali-Ehiae, M. 1998. Methods of soil chemical analysis. *Soil. Water Res Inst.* 1024p.
3. Emami, A. 1998. Methods of plant chemical analysis. *Soil. Water Res Inst.* 982p.
4. Cenet, R., Pomares, F., Tarazona, F., and Stela, M. 1998. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by swage sludge applications to soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 697-716.
5. Gunkel, P., Jezequel, K., and Faber, B. 2002. Temporal evolution of copper distribution in soil fractions, influence of soil pH and organic carbon level on copper distribution. *Env. Tech.* 23: 9. 1001-1008.
6. Gunkel, P., Roth, E., and Faber, B. 2003. Copper distribution in chemical soil fractions and relationships with maize crop yield. *Environ. Chem. Lett.* 1: 92-97.
7. Gunkel, P., Roth, E., and Faber, B. 2004. Sequential extraction of copper from soils and relationships with copper in maize. *Environ Chem Lett.* 2: 99-103.
8. Han, F.X., and Banin, A. 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 553-576.
9. Iwasaki, K., and Yoshikava, G. 1990. Fractionation of copper and zinc in greenhouse soils. *Trans. 14th Int. Congr. Soil Sci.* 11: 363-364.

10. Kawasaki, A., Kimura, R., and Arai, S. 2000. Fractionation of trace elements in wastewater treatment sludges. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31: 2413-2423.
11. Keller, C., and Vedy, J.C. 1994. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.* 23: 987-999.
12. Liang, J., Stewart, J.W.B., and Karamanos, R.E. 1991. Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 71: 89-99.
13. Lindsay, W.L. 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant. Soil.* 130: 27-34.
14. Ma, Y.B., and Xia, R.J. 1988. Research on soil microelements I. Fractionation methods of zinc in calcareous soils (In Chinese). *Acta Agri.univ Pekinensis.* 14: 149-155.
15. Ma, Y.B., and Uren, N.C. 1995. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 3291-3303.
16. Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., and Millan, E. 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Pollut.* 110: 3-9.
17. Mc Grath, S., Sanders, J.R., and Shalaby, M.H. 1998. The effect of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, Zinc and Cooper. *Geoderma.* 42: 177-188.
18. Miller, W.P., and McFee, W.W. 1983. distribution of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in soils of industrial Northwestern Indiana. *J. Environ. Qual.* 12: 1. 29-33.
19. Miller, W.P., Martenes, D.C., and Zelazny, L.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598-601.
20. Payne, G.G., Martens, D.C., Kornegay, E.T., and Lindemann, M.D. 1988. Availability and form of copper in three soils eight annual application of copper- enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* 17: 740-746.
21. Prasad, R., and Power, J.F. 1997. Soil fertility management for sustainable agriculture. Lewis, New York.
22. Raghupathi, H.B., and Vasuki, N. 1992. Transformation of copper to different forms in soils and their contribution to plant uptake. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 40: 800-804.
23. Ramos, L., Hernandez, L., and Gonzalez, M.J. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana Natioinal Park. *J. Environ. Qual.* 23: 50-57.
24. Rupta, T.R., and Shukla, L.M. 1999. Comparison of four extractants and chemical fraction for assessing available zinc and copper in soil of India. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 2579-2591.
25. Saha, J.K., and Mandal, B. 2000. Redistribution of copper in alfisols under submergence. II. Applied copper. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31: 1121-1127.

- 26.Sims, J.T. 1986. Soil pH effects on distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 367-373.
- 27.Singh, J.P., Karwasra, S.P.S., and Singh, M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146: 359-366.
- 28.Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
- 29.Yu, Y., and Zhou, Q.X. 2006. Impacts of soybean growth on Cu speciation and distribution in two rhizospher soils. *Biol. Fert. Soils.* 42: 5. 450-456.
- 30.Zalidis, G., Barbayiarinis, N., and Matsi, T. 1999. Forms and distribution of heavy metals in soils of the axios delta of northern Greece. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 817-827.
- 31.Zolfi, M., and Maftoon, M. 2010. Effect of Cu and Zn and chemical forms on growth and chemical composition of Rice in calcareous soil. *JWSS-Isfahan University Technology*, 14: 45. 111-117.



Evaluation of the relationships between Cu chemical forms and Cu uptake by Soybean in several calcareous soils in Fars Province

***L. Tabande¹, M.R. Bakhshi² and N.A. Karimian³**

¹M.Sc., Agricultural and Natural Resources Research Center of Zanjan Province, ²M.Sc., Agricultural Organization, Zanjan, ³Professor, Dept. of Soil Science, Shiraz University

Received: 11/17/2011; Accepted: 10/02/2012

Abstract

Determination of copper chemical forms is one of the accurate methods to study the status of this element (Cu) in the soil. Assessment of the relationships between the chemical forms and soil characteristic helps describe the chemical changes of copper in the soil. In this study, 10 surface soil samples (0-30 cm) were collected from different fields in Fars Province with a wide range of physical and chemical properties. After preparing soils, various chemical forms of copper in soil were measured by sequential extraction method. Chemical forms of copper in the soil were in the following order: CuEx=CuMnO= ND < CuCa=5% < CuAFe =6% < CuOM=13% < CuCFe=28% < CuRe=48%. The aerial parts of Soybean plants were harvested for 8 weeks after plant emergence. With measuring the concentration and total uptake of copper in soybean shoots, observed that of above-mentioned forms, organic (CuOM) and carbonate (CuCa) forms, had the strongest correlations with copper in soybean shoots. These forms showed positively significant correlations with Cu concentrations extracted by DTPA and EDTA ($P < 0.01$). The comparison between different chemical forms of copper, indicated that the organic form was positively correlated with the carbonate form. Furthermore, the form connected to the amorphous iron oxides (CuAFe) showed a positive correlation with all of the chemical forms except for organic and carbonate forms. The strongest correlation among the different forms was obtained between amorphous iron oxides and crystalline iron oxides.

Keywords: Chemical forms, Soybeans, Copper, Concentration, Total uptake

* Corresponding Authors; Email: ltabande@yahoo.com