

## ارتباط مس قابل جذب با شکل‌های شیمیایی آن در برخی خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی

مهديه حقيقت افشار<sup>۱</sup>، عادل ريحاني تبار<sup>۲\*</sup>، الهام عبدالملكي<sup>۳</sup>، اميد كمانگر<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۱۱)

### چکیده

شناخت شکل‌های شیمیایی مس در خاک و تعیین مقدار هر کدام از آن‌ها، اطلاعات مفیدی برای ارزیابی وضعیت مس، حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه و شیمی مس در خاک در اختیار می‌گذارد. به منظور کسب چنین اطلاعاتی، در این پژوهش مس قابل جذب خاک در ۲۱ نمونه خاک آهکی سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از استان آذربایجان شرقی با شش روش مختلف شامل DTPA، AB-DTPA، AC-EDTA، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، اکسالات آمونیوم مرجع و اکسالات آمونیوم سریع اندازه‌گیری شد. شکل‌های شیمیایی مس نیز با روش اصلاح‌شده سینگ و همکاران تعیین شدند. بر طبق نتایج حاصله بیشترین مقدار مس استخراج‌شده با روش اکسالات آمونیوم سریع ( $25/69 \text{ mg kg}^{-1}$ ) و کمترین آن با روش DTPA-TEA ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) حاصل گردید. همچنین شکل‌های باقی‌مانده (Cu-Residual) و پیوسته به اکسیدهای بلورین (Cu-CFeox) بیشترین مقدار مس خاک را به خود اختصاص دادند. با توجه به ضرایب همبستگی چنین نتیجه‌گیری شد که روش عصاره‌گیری AC-EDTA علاوه بر شکل‌های تبادلی (Cu-Ex) و (Cu-CFeox) از مس باقی‌مانده خاک (Cu-Res) نیز عصاره‌گیری کرد. عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین در مقایسه با سایر عصاره‌گیرها مس را بیشتر از منبع اکسیدهای منگنز استخراج کرد. نتایج تحلیل رگرسیونی نشان داد که شکل Cu-CFeox بیشترین سهم را در مس عصاره‌گیری‌شده با عصاره‌گیرهای AC-EDTA، AB-DTPA، EDTA و DTPA در خاک‌های مورد مطالعه داشت. با توجه به روابط آماری احتمالاً مس پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری، منبع بالقوه‌ای برای مس قابل جذب در خاک‌های آهکی مورد مطالعه بوده و از ویژگی‌های شیمیایی خاک نیز محتوای کربنات کلسیم معادل مؤثرترین ویژگی است که فراهمی مس قابل جذب گیاه در خاک‌های مورد مطالعه را پیش‌بینی می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** شکل‌های مس، عصاره‌گیری دنباله‌ای، مس قابل جذب، AC-EDTA, DTPA

۱- مربی گروه علوم باغبانی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، تبریز

۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز

۳- دانش‌آموختگان کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز

\*پست الکترونیک: [areyhani@tabrizu.ac.ir](mailto:areyhani@tabrizu.ac.ir)

## مقدمه

عصاره‌گیر ماده‌ای است که عناصر غذایی قابل جذب گیاه را در خاک به صورت محلول از خاک استخراج و امکان اندازه‌گیری آن‌ها را فراهم می‌کند (Malakouti *et al.*, 2008). انتخاب یک عصاره‌گیر مناسب برای پیش‌بینی مس قابل جذب گیاه وابسته به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک است (Maftoun *et al.*, 2003). عصاره‌گیرهایی که برای تعیین مس قابل استخراج خاک به کار می‌روند معمولاً عوامل کی‌لیت کننده، اسیدهای غیرآلی یا ترکیبی از عوامل کی‌لیت کننده و اسیدها و نمک‌ها هستند (Tabandeh *et al.*, 2008). به دلیل ویژگی‌های متفاوت خاک‌ها و پاسخ‌های متفاوت گیاهی تا به حال عصاره‌گیر منحصر به فرد جهانی برای مس معرفی نشده است و در عمل طیف گسترده‌ای از عصاره‌گیرها استفاده می‌شوند که رایج‌ترین آن‌ها، محلول‌های EDTA، DTPA-TEA، HCl،  $\text{CaCl}_2$  و (Mehlich 1,2,3) هستند (Menzies *et al.*, 2007).

فاز محلول اغلب خاک‌ها حاوی مقدار اندکی مس است که غالباً با مس جذب شده در سطح ذرات کلویید خاک، محبوس شده توسط اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند یافته به ترکیبات متنوع با منشأ آلی و غیر آلی در تعادل است (Xian, 2003). بسته به توزیع متفاوت شکل‌های مس و ویژگی‌های متنوع شیمیایی و فیزیکی خاک همبستگی‌های معنی‌داری بین مس قابل جذب با برخی از شکل‌های مس گزارش شده است (Gunkel *et al.*, 2004). عصاره‌گیری دنباله‌ای از روش‌های رایج جداسازی شکل‌های شیمیایی مس می‌باشد که به منظور درک بهتر فرآیندهای مؤثر در فراهمی این عنصر به کار برده می‌شوند (Khanmirzaei *et al.*, 2012). باکیرجی‌وگلو و همکاران (Bakircioglu *et al.*, 2011) در خاک‌های ترکیه بین غلظت مس در دانه گندم با مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز همبستگی معنی‌دار گزارش کردند. لیانگ و همکاران (Liang *et al.*, 1991) با جزءبندی مس در ۲۷ خاک ایالت ساسکاچوان کانادا با میانگین  $\text{pH}=6.7$  تحت کشت لوبیا گزارش کردند که مقدار جذب و غلظت مس در لوبیا همبستگی معنی‌داری با مقدار مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و

مس کل داشت. متقیان و همکاران (Mottaghian *et al.*, 2014) از استان چهارمحال و بختیاری گزارش کردند که در خاک‌های تیمار شده یا نشده با لجن فاضلاب، شکل تبدیلی مس حداقل و شکل باقی‌مانده حداکثر مقدار را داشته و بر اثر افزودن لجن فاضلاب به خاک‌ها، مقدار اکثر شکل‌های مس و پاسخ‌های گیاه گندم افزایش معنی‌داری یافتند. علوی و همکاران (Alavi *et al.*, 2012) در خاک‌های استان گلستان گزارش کردند مس متصل به اکسیدهای منگنز پس از شکل‌های تبدیلی و کربناتی کمترین و مس متصل به اکسیدهای آهن پس از شکل باقی‌مانده بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده‌اند که بیانگر اهمیت اکسیدهای آهن در جذب سطحی و نگه‌داشت مس در این خاک‌ها می‌باشد. همچنین آنان گزارش کردند که غلظت مس در گیاه ذرت با مس تبدیلی، مس پیوند یافته با مواد آلی و مس کربناتی همبستگی منفی معنی‌داری داشت. ایشان گزارش کردند که همبستگی منفی معنی‌داری بین غلظت و جذب مس در گیاه ذرت با مس تبدیلی خاک وجود داشت که دلیل این نتیجه را با کم بودن غلظت مس تبدیلی، درصد بالای سیلت خاک‌ها و در نهایت لسی بودن آنها توجیه کردند. همچنین مواد آلی و کربنات‌ها بیشترین اثر منفی را بر مقدار مس قابل جذب گیاه داشتند. بسیاری از محققان (Wang *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2010) ارتباط بین فراهمی عناصر کم‌مصرف کاتیونی و ویژگی‌های اصلی خاک را مطالعه و نتیجه گرفتند که pH و ماده آلی از مهم‌ترین ویژگی‌های کنترل‌کننده فراهمی عناصر کم‌مصرف می‌باشند. تغییر در شرایط فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها مثلاً در نتیجه اعمال رژیم‌های رطوبتی خاص، می‌تواند موجب تحرک شکل‌های غیر متحرک فلزات سنگین شده و ورود آن‌ها به چرخه غذایی را باعث شود (Zalidis *et al.*, 1999). آق‌بنین (Aghbenin, 2010) نشان داد که از بین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، ماده آلی نقش به‌سزایی در تغییر شکل شیمیایی مس افزوده شده به خاک از شکل تبدیلی و محلول به شکل غیر تبدیلی دارد. کیلر و ودی (Keller & Vedy, 1994) بین مس متصل به اکسیدهای آهن با pH، مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و

تابنده و همکاران (Tabandeh *et al.*, 2012) گزارش کردند که مس متصل به مواد آلی با هیچ یک از ویژگی‌های خاک همبستگی نشان نداد و شکل کربناتی مس فقط با مقدار سیلت خاک همبستگی مثبت و معنی‌دار نشان داد. آنان همچنین گزارش کردند مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل با CEC و CCE همبستگی مثبت و معنی‌دار داشتند و مس متصل به اکسیدهای آهن بلورین با هیچ یک از ویژگی‌های خاک همبستگی معنی‌داری نشان نداد. تابنده و همکاران همچنین گزارش کردند که بین غلظت و میزان جذب مس در گیاه ذرت با مس عصاره‌گیری شده با DTPA همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود داشت.

معمولاً برای برآورد مقدار مس قابل جذب خاک از کیلیت کننده‌های EDTA و DTPA بیشتر استفاده می‌شود (Lindsay & Cox, 1985). این کیلیت کننده‌ها با مس محلول کمپلکس ایجاد کرده و غلظت یا فعالیت مس را در محلول خاک کاهش و جذب مس به وسیله ریشه‌ها را شبیه‌سازی می‌کنند. سرعت آزاد شدن مس از خاک عاملی مهم در تأمین پیوسته این عنصر است (Dang *et al.*, 1994). آزاد شدن مس از سطوح تبادلی، مواد آلی، کانی‌ها و سایر ترکیبات به درون محلول خاک کنترل کننده‌ی تحرک و قابلیت جذب مس برای گیاه است (Singh *et al.*, 1994). هدف از این پژوهش بررسی ارتباط بین مس قابل جذب خاک عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف با شکل‌های مختلف مس و دستیابی به اطلاعاتی درباره فرآهمی مس قابل جذب خاک در برخی خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی بود که برای اولین بار در خاک‌های منطقه این مطالعه گزارش می‌شود. چنین اطلاعاتی می‌تواند دانش محققین را درباره منابع مس قابل جذب خاک‌ها افزایش دهد و در نهایت به انتخاب عالمانه عصاره‌گیرهای مس قابل جذب کمک کند.

### مواد و روش‌ها

تعداد ۴۰ نمونه مرکب خاک از مناطق مختلف استان آذربایجان شرقی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری برداشته شد. نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و ویژگی‌هایی همچون بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (Gee & Or, 2002)،

بلورین با CEC، ماده آلی و سیلت همبستگی مثبت و با مقدار شن همبستگی منفی گزارش کردند. شکل کربناتی، شکل پیوندی سستی است و با شرایط محیطی به راحتی تغییر می‌کند. این شکل به تغییر pH خاک حساس می‌باشد (Filgueiras *et al.*, 2002). در پژوهشی در خاک‌های آهکی هند مشخص گردید بین مقدار سیلت و شکل آلی مس و میان مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و کریستالی با ماده آلی، سیلت و رس همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود دارد، درحالی‌که این همبستگی با مقدار شن، منفی گزارش شد. همچنین در این مطالعه همبستگی میان مس باقی‌مانده با ماده آلی، مقدار رس و سیلت مثبت و با مقدار شن منفی بدست آمد (Singh *et al.*, 1988). علوی و همکاران (Alavi *et al.*, 2012) همبستگی منفی معنی‌داری را بین pH با مس پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل و منگنز گزارش کردند و بیان داشتند که این امر نشانگر آن است که با تغییر pH بخشی از این شکل‌ها احتمالاً تحت تأثیر قرار می‌گیرند. از سوی دیگر این امر می‌تواند بیانگر آن باشد که به دلیل pH قلیایی این خاک‌ها، سایر شکل‌های مس به صورت پوشش‌های اکسیدی با درجه تبلور کم تبدیل شده و ممکن است بر اثر تغییر pH و ایجاد شرایط اسیدی به شکل‌های دیگر تبدیل شود. علوی و همکاران همچنین همبستگی مثبت و معنی‌دار را بین درصد رس با مس قابل استخراج با DTPA گزارش و اعلام کردند که به‌طور کلی خاک‌های با رس بیشتر، مس پیوند شده با اکسیدهای بیشتری را دارا هستند. آنان چنین نتیجه‌گیری کردند که احتمالاً مس پیوند شده با اکسیدها به طور عمده در کانی‌های هم اندازه رس یافت می‌شوند. علوی و همکاران (Alavi *et al.*, 2012) همچنین گزارش کردند که بین مس قابل استخراج با DTPA همبستگی منفی معنی‌داری با مس پیوند شده با ماده آلی وجود دارد و چنین نتیجه گرفتند که احتمالاً ماده آلی بر قابلیت جذب مس در این خاک‌ها تأثیر منفی دارد. ماهشابد و پاتل (Mahashabde & Patel, 2012) نشان دادند که ویژگی‌های خاک مانند pH، EC، کربن آلی و کربنات کلسیم معادل نقش اصلی را در کنترل قابلیت دسترسی عناصر غذایی کم‌مصرف کاتیونی بازی می‌کنند.

ویژگی‌های اندازه‌گیری شده انتخاب و در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت؛ به طوری که ویژگی‌های خاک (جدول ۳) از بیشترین ضریب تغییرات [۱۰۰× (میانگین/انحراف معیار) = ضریب تغییرات %] ممکن برخوردار بودند. ترکیب و غلظت عصاره‌گیرهای مختلف جهت تعیین مس قابل جذب خاک در جدول ۱ ارائه شده است. برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌های مورد مطالعه از روش تغییر یافته سینگ و همکاران (Singh *et al.*, 1988) استفاده شد (جدول ۲).

pH در عصاره گل اشباع (Richards, 1954)، کربن آلی (OC) خاک به روش اکسایش تر (Nelson & Sommers, 1996)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک و تیتراژ کردن با سود (Allison & Moodie, 1965)، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) با اگزالات آمونیوم در pH=۹ (Drouineau, 1942)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشباع (Rhoades, 1996)، رطوبت اشباع (SP) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (Bawer *et al.*, 1952) تعیین شدند. از تعداد ۴۰ نمونه خاک، ۲۱ نمونه بر اساس تجزیه کلاستر

جدول ۱- روش‌های عصاره‌گیری مورد استفاده برای تعیین مس قابل جذب خاک

Table 1. Extraction methods used for determination of available soil copper

Extraction method	Soil: Solution ratio	Shaker period
0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl <sub>2</sub> + 0.1 M TEA (pH=7.3)	1:2	2 hour
0.005 M DTPA + 1 M NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH=7.6)	1:2	15 hour
0.04 M EDTA + 1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH=8.6)	1:2	30 minute
[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O]	1:60	2 hour
[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O] (pH=3)	1:200	2 hour
(NH <sub>2</sub> OH*HCl)	1:20	17 hour

جدول ۲- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای مس خاک مورد استفاده در این پژوهش (Singh *et al.* 1988)

Table 2. Summary of Cu sequential extraction method used in this study (Singh *et al.*, 1988)

Chemical form of copper	Sign	Shaker periods (hour)	Extractant	ml of extractant for 2.5 g soil
Solution+Exchang.	CuEx	2	1M Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10
Carbonated Cu	CuCar	5	1M NaOAc + CH <sub>3</sub> COOH (pH=5)	10
Organic Cu	CuOM	(boiling water bath) 0.5	0.7M NaOCl (pH=8.5)	5*
Mn oxides bonded	CuMnox	0.5	0.1M NH <sub>2</sub> OH.HCl + NO <sub>3</sub> (pH=2)	25
Amorphus Fe Oxides	CuAFeox	(50° C temperature) 0.5	0.25M NH <sub>2</sub> OH.HCl + 0.25M HCl	25
Crystalline Fe Oxides	CuCFeox	(boiling water bath) 0.5	0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.1M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (pH =3)	25
Residual	CuRes	(boiling water bath) 16	4M HNO <sub>3</sub>	31.25

\*: Extracted twice دو مرتبه عصاره‌گیری شد.

جدول - Error! No text of specified style in document. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه (۲۱)

(نمونه)

Table 3. Some physicochemical properties of used soils (21 samples)

Parameter	Units	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation
Sand	g 100g <sup>-1</sup>	12.56	86.12	49.42	20.28	41.04
Clay	g 100g <sup>-1</sup>	5.01	39.48	20.31	9.6	47.26
Silt	g 100g <sup>-1</sup>	8.51	53.86	30.26	12.51	41.35
CCE	g 100g <sup>-1</sup>	1.62	26.41	11.91	8.30	69.69
ACCE	g 100g <sup>-1</sup>	0.86	10.74	4.8	3.24	57.52
OC	g 100g <sup>-1</sup>	0.14	2.3	0.77	0.45	57.8
SP	g 100g <sup>-1</sup>	21.63	50.38	36.15	9.81	27.14
pH	-	7.93	8.28	8.1	0.1	1.2
CEC	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	9.82	38.36	23.25	9.25	34.72
EC	dS m <sup>-1</sup>	0.84	3.6	1.77	0.85	47.81

CEC: کرنات کلسیم معادل، ACCE: کرنات کلسیم معادل فعال، OC: کربن آلی، EC: هدایت الکتریکی

### نتایج و بحث

AB-DTPA نسبت به عصاره‌گیر DTPA حضور تری اتانول آمین بافرکننده در ترکیب عصاره‌گیر DTPA-TEA است. تابنده و همکاران (Tabandeh *et al.*, 2008) نیز در خاک-های آهکی استان فارس مقدار مس استخراج شده به وسیله عصاره‌گیر AC-EDTA را تقریباً دو برابر DTPA-TEA گزارش کردند. در جدول ۵ توصیف آماری شکل‌های مختلف مس حاصل از عصاره‌گیری متوالی ارائه شده است. به این ترتیب فراوانی مقادیر میانگین شکل‌های مس در خاک‌های مورد مطالعه را می‌توان به صورت زیر نشان داد: مس باقی‌مانده (۶۲٪/۶۲) < پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری (۱۸٪/۱۲) < پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل (۱۰٪/۳۵) < پیوسته به مواد آلی (۳٪/۸۵) < مس کرناتی (۳٪/۴۶) < مس محلول + تبدالی (۱٪/۵۸) پیوسته به اکسیدهای منگنز (۱٪/۳۵).

در این پژوهش ترتیب مقدار مس استخراج شده به وسیله عصاره‌گیرهای مورد مطالعه به صورت زیر بود (جدول ۴): DTPA-TEA < AB-DTPA < AC-EDTA < Hydroxyl amin. HCl < Ammonium Oxalat Refrence < Ammonium Oxalat Rapid  
سینگ و پراساد نیز (Singh & Prasad, 1986) گزارش کردند که عصاره‌گیر اکسالات آمونیوم بیشتر از عصاره‌گیر-های DTPA-TEA و AC-EDTA مس استخراج می‌کند. دلیل استخراج زیاد مس به وسیله عصاره‌گیرهای اکسالات آمونیوم و هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، pH اسیدی این عصاره‌گیرها است که باعث انحلال فاز جامد خاک به-ویژه کرنات کلسیم و آزاد شدن مس پیوندی می‌شود. متقیان و همکاران (Mottaghian *et al.*, 2014) گزارش کردند که دلیل استخراج بیشتر مس به وسیله عصاره‌گیر

جدول ۴- توصیف آماری مس استخراج شده (mg kg<sup>-1</sup>) به وسیله عصاره‌گیرهای مورد استفاده

Table 4. Statistical descriptions of extracted Cu (mg kg<sup>-1</sup>) by used extractants

Extractant	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation
DTPA-TEA	0.45	3.81	1.57	0.87	55.51
AB-DTPA	0.96	4.68	2.43	0.96	39.74
AC-EDTA	1.42	6.01	3.65	1.26	34.53
Refrence Oxalat ammonium	6.79	17.67	11.01	2.20	19.96
Rapid Oxalat ammonium	21.06	32.28	25.69	3.41	13.28
Hydroxylamine hydrochloride	2.49	7.84	5.29	1.60	30.35

جدول ۵- توصیف آماری شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌های مورد مطالعه  
Table 5. Statistical descriptions of chemical forms of copper in the studied soil

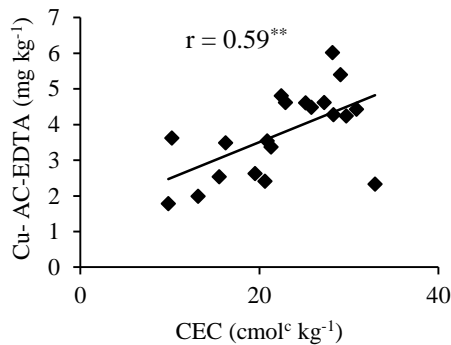
	Cu-E	Cu-Car	Cu-OM	Cu-Mnox	Cu-AFeox	Cu-CFeox	Cu-Res	Total
	mg kg <sup>-1</sup>							
Minimum	0.24	1.29	0.53	0.12	2.48	5.26	24.58	29.44
Maximum	1.80	3.52	5.74	2.31	16.12	25.32	79.53	118.23
Mean	1.05	2.29	2.55	0.95	6.85	11.39	41.43	63.53
Standard deviation	0.45	0.54	1.33	0.69	2.70	4.38	15.63	20.90
Coefficient of variation	43.25	23.78	52.22	72.09	39.38	36.48	37.73	32.90

Cu-Ex: شکل تبدالی مس، Cu-Car: شکل کربناتی مس، Cu-OM: شکل آلی مس، Cu-MnOX: مس پیوسته به اکسیدهای منگنز، Cu-AFeOX: مس پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل، Cu-CFeOX: مس پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری، Cu-Res: مس باقی‌مانده

در این پژوهش، ضریب همبستگی بین مس عصاره‌گیری شده به‌وسیله AB-DTPA با CEC بعد از حذف داده پرت (خاک شماره ۶) با مقدار کوکس ۱/۳۹ معنادار شد (شکل ۱). سینگ و همکاران (Singh *et al.*, 1990) و ساکال و همکاران (Sakal *et al.*, 1988) گزارش کردند که مقدار بالای ماده آلی باعث کاهش دسترسی گیاه به مس خواهد شد، اما در این پژوهش رابطه معناداری بین مس استخراج شده با درصد کربن آلی مشاهده نشد. البته مقدار کربن آلی خاک‌های مورد مطالعه محدود بود. ضریب همبستگی مس استخراج شده با عصاره‌گیر AC-EDTA و CEC خاک‌های مورد بررسی با حذف خاک شماره ۶ (مقدار کوکس ۱/۲۸)،  $r=0/59^{**}$  به‌دست آمد (شکل ۲). در میان ۶ عصاره‌گیر مورد استفاده تنها عصاره‌گیر AB-DTPA با درصد سیلت خاک‌ها و اکسالات آمونیوم مرجع نیز تنها با درصد کربنات کلسیم ضرایب همبستگی معنادار (به‌ترتیب  $r=0/44^{*}$  و  $r=0/51^{*}$ ) نشان دادند. بین مس استخراج شده با عصاره‌گیرهای DTPA-TEA، DTPA-AB و AC-EDTA با pH و درصد کربنات کلسیم ضرایب همبستگی غیر معناداری مشاهده شد که شاید دلیل آن رسوب مس با هیدروکسیل و کربنات خاک باشد که با نتایج مطالعات مفتون و همکاران (Maftoun *et al.*, 2003) در خاک‌های آهکی جنوب ایران و تابنده و همکاران (Tabandeh *et al.*, 2008) در خاک‌های آهکی استان فارس مطابقت داشت. ضریب همبستگی معنی‌دار

( $r=0/51^{*}$ ) بین مس استخراج شده با اکسالات آمونیوم مرجع و درصد کربنات کلسیم معادل در این پژوهش می‌تواند به‌دلیل pH اسیدی این عصاره‌گیر و استخراج مس محبوس در کربنات کلسیم باشد. در پژوهش حاضر بین هیچ‌یک از شکل‌های مس با pH خاک همبستگی معنادار مشاهده نشد که می‌توان دلیل این امر را دامنه کم pH خاک‌ها دانست. بین شکل تبدالی مس و درصد کربنات کلسیم معادل و معادل فعال ضرایب همبستگی مثبت معنادار (به‌ترتیب  $r=0/50^{*}$  و  $r=0/48^{*}$ ) و بین کربنات کلسیم معادل و شکل‌های مس متصل به اکسید آهن بی‌شکل و مس متصل به مواد آلی به‌ترتیب ضرایب همبستگی مثبت و منفی معنادار (به‌ترتیب  $r=0/45^{*}$  و  $r=-0/45^{*}$ ) مشاهده شد. تابنده و همکاران (Tabandeh *et al.*, 2012) بین مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل با کربنات کلسیم معادل خاک‌های آهکی استان فارس همبستگی مثبت و معنادار گزارش کردند. در این پژوهش بین شکل مس کربناتی با درصد کربنات کلسیم خاک‌ها ضریب همبستگی معنادار مشاهده نشد. ریحانی‌تبار و همکاران (Reyhanitabar *et al.*, 2005) گزارش کردند که واکنش کربنات کلسیم در خاک‌ها بیشتر به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک است، بستگی دارد تا مقدار کل کربنات کلسیم خاک. در این پژوهش با افزایش کربنات کلسیم معادل فعال مقدار مس پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل کاهش یافت، که احتمالاً کربنات کلسیم معادل فعال پوششی روی اکسیدهای آهن بی‌شکل ایجاد می‌کند که مانع جذب مس

مورد مطالعه باشد. در پژوهش حاضر شکل آلی مس تنها با درصد سیلت خاک‌های مورد مطالعه همبستگی مثبت معنادار ( $r=0/46^*$ ) نشان داد که با نتایج سینگ و همکاران (Singh *et al.*, 1988) در خاک‌های آهکی هند مطابقت داشت، درحالی‌که تابنده و همکاران (Tabandeh *et al.*, 2012) در خاک‌های آهکی استان فارس گزارش کردند که مس متصل به مواد آلی با هیچ یک از ویژگی‌های خاک همبستگی معنادار نداشت.

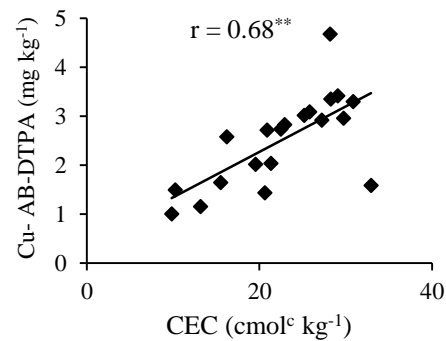


شکل ۲- رابطه بین مس استخراج شده با عصاره‌گیر AC-EDTA و CEC خاک با حذف خاک شماره ۶

Figure 1. Relationships between AC-EDTA extracted Cu with CEC after removal soil No. 6

پیوسته با اکسیدهای آهن بلوری ( $r=0/49^*$ ) و ( $r=0/52^*$ ) همبستگی مثبت و معنادار نشان دادند. همچنین روش اکسالات آمونیوم سریع و هیدروکسیل آمین به ترتیب با مس آلی ( $r=0/51^*$ ) و پیوسته به اکسیدهای منگنز ( $r=0/55^*$ ) همبستگی مثبت و معناداری نشان دادند. در این پژوهش بیشترین همبستگی، بین روش‌های مختلف عصاره‌گیری با مس پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری بود که نشان می‌دهد احتمالاً این شکل شیمیایی مس تامین کننده اکثر مس قابل جذب گیاهی در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد. رگرسیون چند متغیره به روش گام به گام (مس قابل جذب به عنوان متغیر وابسته و شکل‌های مس به عنوان متغیر مستقل) نشان داد که از شکل‌های مس هیچ کدام وارد مدل نشدند.

توسط آن شود. مشاهده نشدن ارتباط معنادار بین ظرفیت تبادل کاتیونی و شکل‌های مختلف مس در خاک‌های مورد مطالعه از جمله شکل تبدالی را می‌توان نشانه آن دانست که احتمالاً در خاک‌های مورد مطالعه جذب مس عمدتاً به صورت شیمیایی یا ویژه بوده است. مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل با درصد شن ضریب همبستگی مثبت معنادار ( $r=0/50^*$ ) نشان داد که شاید دلیل آن حضور این اکسیدهای بی‌شکل در ذرات شن خاک‌های



شکل ۱- رابطه بین مس استخراج شده با عصاره‌گیر AB-DTPA و CEC خاک با حذف خاک شماره ۶

Figure 2. Relationships between AB-DTPA extracted Cu with CEC after removal soil No. 6

با بررسی ضرایب همبستگی خطی ( $r$ ) بین مس قابل جذب و شکل‌های مختلف مس در خاک‌های مورد مطالعه مشخص گردید که روش AC-EDTA (تنظیم شده در pH=8/6 علاوه بر شکل پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری (Cu-CFeox) با دیگر شکل‌های مس همچون Cu-Ex، در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معنی‌داری ( $r=0/63^*$ ) دارد. برخلاف اکسالات آمونیوم سریع که فقط با شکل آلی مس ( $r=0/51^*$ ) همبستگی داشت، مس عصاره‌گیری شده با روش اکسالات آمونیوم مرجع همبستگی معنی‌داری با مس کربناتی ( $r=0/58^*$ ) و پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری ( $r=0/54^*$ ) در سطح احتمال ۱ درصد نیز داشت. در خاک‌های مورد مطالعه آمونیوم اکسالات مرجع، مس کربناتی و مس پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری را بیشتر از سایر شکل‌های مس عصاره‌گیری کرد. روش DTPA و AB-DTPA تنها با شکل

### نتیجه‌گیری کلی

مس را بیشتر از منبع اکسیدهای منگنز استخراج کرد. عصاره‌گیرهای AB-DTPA و DTPA مس را بیشتر از شکل پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری برای گیاه استخراج کردند. با تکیه به روابط آماری حاصله شکل Cu-CFeox بیشترین و شکل Cu-AFeox کمترین سهم را در مس قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه داشتند. به نظر می‌رسد که کربنات کلسیم معادل نیز از ویژگی‌های موثر خاک بر فراهمی مس قابل جذب خاک‌های مورد مطالعه باشد.

بیشترین مقدار مس استخراج‌شده با روش اکسالات آمونیوم سریع ( $25/69 \text{ mg kg}^{-1}$ ) و کمترین آن با روش DTPA-TEA ( $1/57 \text{ mg kg}^{-1}$ ) حاصل گردید. همچنین شکل‌های Cu-Res و Cu-CFeox بیشترین مقدار مس خاک را به خود اختصاص دادند. اگرچه روابط آماری علی و معلولی نیستند ولی به نظر می‌رسد که احتمالاً مس پیوسته به اکسیدهای آهن بلورین منبع بالقوه‌ای برای مس قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه باشد. عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر در مقایسه با سایر عصاره‌گیرها

### References

- Agbeni J.O. 2010. Extractability and transformation of copper and zinc added to tropical Savanna soil long-term pasture. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 41: 1016-1027.
- Alavi H., Barani Motlagh M. and Dordipor A. 2012. Determination of chemical forms of copper and its relationship with the characteristics of the soil and plant responses in some soils of Golestan province. *Journal of Soil and Water Conservation Research*, 19: 42-63. (In Persian)
- Allison L.E. and Moodie C.D. 1965. Carbonate *In*: Black C.A (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 2, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 1379-1396.
- Bakircioglu D., Bakircioglu Kurtulus Y. and Ibar H. 2011: Investigation of trace elements in Agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environmental Monitoring Assess*, 175: 303-314.
- Bawer C.A., Reitemeier R.F. and Fireman M. 1952. Exchangable cation analysis of saline and alkaline soil. *Soil Science*, 73: 251-261.
- Benitez M.L., Pedraja V.M., Del Campillo M.C. and Torrent J. 2002. Iron chlorosis in olive in relation to soil properties. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 62: 47-52.
- Dang Y.P., Dalal Edwards D.G. and Tiller K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1392-1399.
- Del Campillo M.C. and Torrent J. 1992. A rapid acid-oxalate extraction procedure for the determination of active Fe-oxide forms in calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 155: 437-440.
- De Santiago A. and Delgado A. 2006. Predicting iron chlorosis of lupine in calcareous Spanish soils from iron extracts. *Soil Science Society of America Journal*, 70 (6): 1945-1950.
- Drouineau G. 1942. Rapid determination of active limestone soil: New Data on to parathion and nature of the limestone fractions. *Analysis of Agronomy*, 12: 441-450.
- Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal Environmental Monitoring*, 4: 823-857.
- Gee G.W. and Or D. 2002. Partical size analysis. *In*: Dane J.C. and Topp C. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, Part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America. pp. 201-214.
- Gronflaten L.K. and Steinnes E. 2005. Comparison of four different extraction methods to assess plant availability of some metals in organic forest soil. *Communication in Soil Science Plant Analysis*, 36(19): 2699-2718.
- Gunkel P., Roth E. and Fabre B. 2004. Sequential extraction of copper from soils and relationships with copper in maize. *Environment Chemistry Letters*, 2: 99-103.
- Hemati matin N. and Jalali M. 2006. Study the relationship between soil properties and components, copper, iron and manganese in paddy soils Lenjanat region. The first National Congress on science and new technologies Zanzan University. 19 to 21 September 1390. (In Persian)



- Keller C. and Vedy J.C. 1994. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality*, 23: 987-999.
- Khanmirzaei E., Bazargan K., Moezi E. and shahbazi K. 2012. The relationship between chemical forms of cadmium in soil and its concentration in wheat grain in some soil of Khuzestan province. *Journal of Soil Science*, 26 (4): 347-355. (In Persian)
- Liang J., Stewart J.W.B. and Karamanos R.E. 1991. Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. *Canada Journal Soil Science*, 71: 89-99.
- Lindsay W.L. and Norvell W. A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- Lindsay W.L. and Cox F.R. 1985. Micronutrient soil testing for the tropics, *Fertilizer Research*, 7:169-200.
- Mahashabde J.P. and Patel S. 2012. DTPA-Extractable micronutrients and fertility status of soil in shirpur Tahasil region. *International Journal of ChemTech Research*, 4 (4): 1681-1685.
- Maftoun M., Karimian N. and Moshiri F. 2002. Sorption characteristics of copper (II) in selected calcareous soils of Iran in relation topsoil Properties. *Communication Soil Science Plant Analysis*, 33: 2279-2289.
- Mafton M., Mohasseli V., Karimian N. and Ronaghi A.M. 2003. Laboratory and greenhouse evaluation of five chemical extractants for estimating available copper in selected calcareous soils of Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 1451-1463.
- Malakouti M.J., Karimian N.A. and Keshavarz P. 2008. Comprehensive Methods of Diagnosis and the Proper Use of Fertilizer for Sustainable Agriculture. (7<sup>nd</sup> Ed). Tarbiat Modares University Press. Tehran. 718 p. (In Persian)
- Menzies N.W., Donn M.J. and kopittke K. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metal in soil. *Enviromental pollution*, 145(1): 121-130.
- Mottaghian H.R. and Hoseinpor E.R. 2014. Evaluation of several chemical extractants can be used to determine copper bean (*Phaseolus vulgaris L.*) in soils treated and untreated urban sewage sludge. *Journal of Science and Technology of Greenhouse Culture*. Issue 17: 113 to 124. (In Persian)
- Nelson D.W. and Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page A.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Micro Biological Methods*. Agron, Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, USA, pp. 539-580.
- Reyhanitabar A., Karimian N.A., Ardalan M., Savaghebi G.h.R. and Ghanadha, M. 2005. Zinc fractions of selected calcareous soils of Tehran province and their relationships with soil characteristics. *Journal of science and technology of Agriculture and Natural Resources*, 10(3): 125-136. (In Persian)
- Richards L.K. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils*. Agriculture Hand book, Salinity Laboratory Staffs. US Department of Agriculture, Washington, 160 p.
- Rhoades, J.D. 1996. Salinity electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks, D.L. *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. *America Society of Agronomy*, Madison, WI, pp. 417-436.
- Sakal R., Singh A.P. and Singh S.P.1988. Distribution of available zinc, copper, iron and manganese in old alluvial soil as related to certain soil characteristics. *Journal of Indian Society of Soil Science*, 36: 59-63.
- Singh J.P., Karwasra S.P.S. and Singh M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of Indian. *Soil Science*, 146: 359-366.
- Singh R.R. and Prasad B. 1986. Selection of suitable extractant for predicting the response of barley. (*Hordeum vulgar L.*) to copper application in calcareous soils. *Plant and Soil*, 93: 211-222.
- Singh B.P., Das M. and Prasad R.N.1990. Evaluation of available Cu status in high altitude wetland rice soils. *Journal of Indian Society of Soil Science*, 38: 464-468.
- Singh R. R., Prasad B. and Choudhary S.N. 1994. Desorption of copper in calcareous soils. *Journal of Indian Society of Soil Science*, 42: 555-558.

- Smith S.R. 1994. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-Created soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environmental Pollution*, 85: 321-327.
- Soltanpour P.N. and Schwab A.P. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro- nutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8(3): 195-207.
- Tabandeh L., Maftoun M., karimian N.A. and Emam I, 2008. Effect of copper on rice yield and chemical composition and determine the critical level of copper in some calcareous soils of Fars province. *Journal of Soil and Water Sciences*, 22(1):1-10. (In Persian)
- Tabandeh L., bakhshi M.R. and karimian N.A. 2012. The relationship between chemical forms of copper and its uptake by soybean plants in some calcareous soils of Fars province. *Journal of soil Management and Sustainable Production*, 3: 183-198. (In Persian)
- Trier Weiler J.F. and Lindsay W.L. 1969. EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. *Soil Science Society of America*, 33: 49-53.
- Wang Z., Shan X.Q. and Zhang S. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, 46(8): 1163-1171.
- Wang W., Shan X., Wen, B. and Zhang S. 2003. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere*, 53: 523-530.
- Wang L., Wu J.P., Liu Y.X., Huang H.Q. and Fang Q.F. 2009. Spatial variability of micronutrients in rice grain and paddy soil. *Pedosphere*, 19(6): 748-755.
- Wu C., Luo y. and Zhang L. 2010. Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. *Geoderma*, 156: 200-206.
- Xian X. 2003. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc, and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, 113: 256-264.
- Zalidis G., Barbayiarinis N. and Matsi T. 1999. Forms and distribution of Heal metals in soils of the axios delta of northern Greece. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 30: 817-827.

## Relationships Between Available Cu and its Chemical Fractions in some Calcareous Soils of East Azerbaijan Province

Mahdieh Haghghat Afshar<sup>1</sup>, Adel Reyhanitabar<sup>2\*</sup>, Elham Abdolmaleki<sup>3</sup>, Omid Kamangar<sup>3</sup>

(Received: January 2017 Accepted: December 2017)

### Abstract

Information about chemical forms of copper (Cu) is important for the evaluation of its status in soil and also understanding of soil fertility, plant nutrition and soil chemistry. To obtain such information, in this research available Cu was determined in 21 calcareous surface soil samples (0-30 cm) by six methods including DTPA, AB-DTPA, AC-EDTA, hydroxylamine, reference ammonium oxalate and rapid ammonium oxalate. Cu fractions were also determined by the modified sequential extraction procedures introduced by Singh et al. According to the results, rapid ammonium oxalate and DTPA-TEA methods extracted the maximum ( $25.69 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and minimum ( $1.57 \text{ mg kg}^{-1}$ ) amounts of Cu, respectively. Also, Cu-residual and Cu-CFeox forms the greatest amount of Cu in studied soils respectively. AC-EDTA extraction method, in addition to Cu-Residual, extracted other fractions of copper such as Cu-Exchangeable, and Cu-CFeoxide. Hydroxylamine method extracted Cu mostly from the manganese oxides source compared to other methods. Regression analysis indicates that Cu-CFeox forms the maximum copper extracted by extractants AB-DTPA, AC-EDTA and DTPA in soils was studied. According to the statistical relationships presumably Cu-CFeox, does seem a potential source of available Cu in studied soils. Among chemical properties of soil, CCE content of the soils appear the most influential properties that predict available Cu in the studied soils.

**Keywords:** AC-EDTA, available Cu, copper fractions, DTPA, sequential extraction

1- Lecturer of Horticulture Department, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Tabriz Branch, Tabriz

2- Associate Prof., Department of Soil Science, University of Tabriz, Tabriz

3- MSc Graduate, Department of Soil Science, University of Tabriz, Tabriz

\*Corresponding Author Email: [areyhani@tabrizu.ac.ir](mailto:areyhani@tabrizu.ac.ir)