

## تأثیر اسیدهای آلی بر جذب و تثبیت آهن در خاک های آهکی و اسیدی

\*میرحسین رسولی صدقیانی<sup>۱</sup>، بهناز دره‌قایدی<sup>۲</sup>، حبیب خداوردیلو<sup>۱</sup> و ندا مرادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، آدانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه،

<sup>۲</sup>دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۱۱

### چکیده

اسیدهای آلی مترشحه از گیاه قابلیت انحلال عناصر غذایی کم‌محلول را افزایش می‌دهند. به‌منظور بررسی تأثیر اسیدهای آلی (سیتریک، مالیک و اگزالیک) بر جذب و تثبیت آهن، ۴ نمونه خاک اسیدی از استان گیلان و ۴ نمونه خاک آهکی از استان آذربایجان غربی تهیه شد و همدماهای جذب و واجذب در دو سیستم کلی به شرح زیر تعیین گردید: سیستم (۱): خاک- آب- فلز و سیستم (۲): خاک- آب- فلز- اسید آلی (یا سیستم شبیه‌سازی شده گیاه). جهت برآورد پارامترهای جذب، داده‌های جذب به دو مدل لنگمویر و فروندلیچ برازش داده شدند. نتایج بررسی مدل‌های مختلف همدمای جذب نشان داد که در خاک‌های آهکی هر دو مدل لنگمویر و فروندلیچ ( $R^2 > 0/94$ ) و در خاک‌های اسیدی مدل فروندلیچ ( $R^2 > 0/98$ ) بهتر از مدل لنگمویر ( $R^2 > 0/67$ ) خصوصیات جذب آهن را توصیف نمودند. آزمون مقایسه جفتی داده‌ها نشان داد که حضور اسیدهای آلی تأثیر معنی‌داری بر جذب آهن داشته، که در این میان اسید سیتریک نسبت به شاهد سبب کاهش ۷۱ درصدی حداکثر جذب آهن (b) در خاک‌های آهکی شد. حضور اسیدهای آلی در خاک اسیدی و آهکی منجر به کاهش تثبیت آهن شد که ترتیب تأثیر اسیدها در تثبیت آهن در خاک آهکی به ترتیب: اسید سیتریک < اسید اگزالیک < اسید مالیک < شاهد و در خاک‌های اسیدی این ترتیب: اسید سیتریک < اسید اگزالیک < اسید مالیک < شاهد بود. به‌طور کلی اسیدهای آلی با کمپلکس کردن آهن باعث کاهش جذب سطحی و افزایش تحرک آن شده و از این طریق می‌توانند قابلیت دسترسی آن را برای گیاه بهبود بخشند.

**واژه‌های کلیدی:** آهن، جذب، تثبیت، اسیدهای آلی، خاک اسیدی و آهکی

### مقدمه

کانی‌های رس، مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و مقدار کربنات کلسیم در ارتباط است. آهن توسط واکنش‌های جذب و واجذب در مواد کلوئیدی سطح خاک کنترل می‌شود (مورنا و همکاران، ۲۰۰۶). فاکتورهای متعددی از جمله ترشحات ریشه‌ای در خاک می‌توانند بر رهاسازی آهن از خاک و شکل‌های مختلف آن‌ها در محلول خاک مؤثر باشند (منج و

واکنش آهن با خاک در تعیین سرنوشت آهن در محیط دارای اهمیت زیادی است. تحرک و قابلیت دسترسی آهن به‌وسیله خصوصیات جذب و واجذب و ظرفیت نگهداری فاز جامد خاک برای آن مرتبط و خصوصیات خاک از جمله pH، پتانسیل رداکس،

\* مسئول مکاتبه: [m.rsadaghiani@urmia.ac.ir](mailto:m.rsadaghiani@urmia.ac.ir)

یافت شده و با برخی از اجزای خاک از جمله اکسیدهای فلزی و کانی‌های رس واکنش‌پذیری بالایی نشان داده است (لئو و همکاران، ۲۰۰۶). پژوهشگران بیان کرده‌اند که اسیدهای آلی نقش اساسی در انحلال آهن و سایر فلزات کم‌مصرف برای رشد گیاه بازی می‌کنند (رنگل و رومهلد، ۲۰۰۰؛ رومهلد و آواد، ۲۰۰۰؛ یانگ و کراولی، ۲۰۰۰). گونه‌های گیاهان تک‌لپه و دولپه، اسیدهای آلی مختلفی را در شرایط کمبود آهن ترشح می‌کنند (لنداسبرگ، ۱۹۸۱). ترشحات ریشه‌ای با وزن مولکولی کم در ذرت کمپلکس‌هایی را با یون‌های فلزی تشکیل می‌دهند. اسیدهای آلی به‌ویژه سترات و مالات به‌هنگام کمبود عناصر کم‌مصرف در بیش‌ترین مقدار خود آزاد می‌شوند. این اسیدها می‌توانند کمپلکس‌های بسیار پایدار با کاتیون‌های فلزی در محلول خاک تشکیل دهند.

از همدم‌های جذب، برای مطالعه نگهداری آهن در خاک استفاده شده است. این همدم‌ها رابطه میان جذب سطحی آهن و غلظت تعادلی آنرا در محلول نشان می‌دهند. از معادلات فروندلیچ  $\{C_s = kC_e^{1/n}\}$  که در این معادله  $C_s$  مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جذب‌کننده بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم،  $C_e$  غلظت تعادلی آهن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $k$  نشان‌دهنده میزان جذب فسفر در غلظت تعادلی ۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند.  $n$  و  $k$  ثابت‌های تجربی می‌باشند که بسته به خصوصیات شیمیایی خاک مقادیر مختلفی را به خود اختصاص می‌دهند و لنگمویر  $\{C_s = kbC_e / (1 + kC_e)\}$ ، برای توصیف این رابطه استفاده گردید. در این معادله نیز  $C_s$  مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جذب‌کننده بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم،  $C_e$  غلظت تعادلی آهن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. این معادله دارای ثابت‌هایی است که حداقل وقتی که در مورد جذب سطحی گازها روی جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای معنای فیزیکی می‌باشند. ثابت  $b$  حداکثر مقدار ماده‌ای است

مارتین، ۱۹۹۱؛ ریورت و همکاران؛ ۱۹۹۸). شواهد زیادی وجود دارد که نشان می‌دهد ترشحات ریشه‌ای قابلیت انحلال عناصر غذایی معدنی نامحلول را افزایش می‌دهند که احتمالاً به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های فلزی محلول و پایدار بوده (هافلند و همکاران، ۱۹۸۹) و نقش مهمی در فراهمی فلزات بازی می‌کنند (کولینس و همکاران، ۲۰۰۳). بنابراین ترشحات ریشه‌ای تثبیت فلزات را به‌وسیله مواد آلی خاک، اکسیدها، رس‌ها تعدیل کرده و رهاسازی آن‌ها را افزایش می‌دهند (چن و همکاران، ۲۰۰۳). چندین گزارش در مورد اثر اسیدهای آلی روی جذب سطحی فلزات وجود دارد (وو و همکاران، ۲۰۰۳). واکنش اسیدهای آلی با آهن در خاک علاوه‌بر توانایی کمپلکس‌سازی اسیدهای آلی، به واکنش‌های جذب و واجذب فاز جامد، سرعت انتشار، تجزیه میکروبی و هیدرولیز اسیدهای آلی وابسته است. بنابراین واکنش اسیدهای آلی به‌شدت به نوع خاک بستگی دارد (چن و همکاران، ۲۰۰۲). مطالعات چن و همکاران (۲۰۰۲) نشان داده که ترشحات ریشه‌ای اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم هستند، که می‌توانند عناصر را فعال کنند و درجه فعالیت عناصر غذایی به‌شدت به مقدار و نوع اسید آلی اضافه شده و خصوصیات بیوشیمیایی و فیزیکوشیمیایی خاک بستگی دارد. گیاهان با افزایش ترشحات ریشه به کمبود عناصر از جمله  $K$  (کرافس زیک و همکاران، ۱۹۸۴)،  $Zn$  (ژانگ و همکاران، ۱۹۸۹)،  $Cu$  (نیلسن، ۱۹۷۶)،  $Fe$  (ژانگ و همکاران، ۱۹۸۹) واکنش نشان می‌دهند، همین‌طور اسیدهای آلی به‌طور مؤثری تحرک و حلالیت کاتیون‌های فلزی زیادی از جمله  $Al$ ،  $Fe$  (گرک و همکاران، ۱۹۹۴؛ جونز و داراه، ۱۹۹۴) و  $Mn$  (جارگو و ریسناور، ۱۹۸۲) را افزایش می‌دهند. در شرایط کمبود عناصر غذایی در ترکیب ترشحات ریشه‌ای گیاهان اسیدهای ستریک، مالیک و اگزالیک افزایش می‌یابد. اگزالات در ریزوسفر تعداد زیادی از گونه‌های گیاهی به فراوانی

که می‌تواند به صورت تک‌لایه مولکولی جذب سطحی شود و ثابت دیگر یعنی  $k$  مربوط به انرژی جذب سطحی است (بردی و ویل، ۱۹۹۶).

هدف از این مطالعه بررسی قابلیت دسترسی و سمیت عنصر آهن از طریق تعیین همدم‌های جذب و اجذب عناصر، بررسی تأثیر اسیدهای آلی در سیستم خاک-آب-فلز و سیستم خاک-آب-فلز-اسید آلی (یا سیستم شبیه‌سازی شده گیاه). بر واکنش‌های جذب و واجذب آهن بود. با توجه به اهمیت بالای ترشح اسیدهای آلی به عنوان یکی از مکانیسم‌های انحلال ترکیبات کم‌محلول عناصر غذایی، در این پژوهش اثر سه اسید آلی سیتریک و مالیک و اگزالیک بر روی قابلیت دسترسی و انحلال و واکنش‌های جذب و واجذبی عناصر فوق در محیط ریزوسفر در خاک‌های آهکی و اسیدی بررسی گردیدند.

### مواد و روش‌ها

به منظور انجام این مطالعه، تعداد ۴ نمونه خاک آهکی و ۴ نمونه خاک اسیدی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری اراضی استان آذربایجان غربی (خاک‌های آهکی) و گیلان (خاک‌های اسیدی) تهیه گردید. خاک‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک شده و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. بعضی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (کارتز و گرگوریچ، ۲۰۰۶)، pH در عصاره گل اشباع، کربن آلی به روش واکلی-بلک (تاندون، ۱۹۹۸)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون (جکسون، ۱۹۵۶) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم نرمال (چپمن، ۱۹۶۵) اندازه‌گیری شدند.

برای تهیه همدم‌های جذبی خاک، با استفاده از ترکیب سولفات آهن بدون آب ( $\text{FeSO}_4$ ) محلول‌هایی با غلظت ۰، ۱، ۱۰، ۱۰۰، ۲۰۰۰، ۵۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۳۷۵۰۰ میلی‌گرم آهن در لیتر در محلول زمینه  $\text{CaCl}_2$

۰/۰۱ مولار تهیه شد (دره‌قایدی و همکاران، ۲۰۱۲) و بر ۲/۵ گرم از خاک‌های مورد مطالعه اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده تکان داده شدند. سپس، لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و مایع رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردیدند. غلظت عناصر نیز با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300) اندازه‌گیری گردید. سپس به هر کدام از نمونه خاک‌های باقی‌مانده از آزمایش جذب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول زمینه کلرید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ ) با غلظت ۰/۰۱ مولار (بدون آهن) افزوده شد. زمان تعادل برای آزمایش واجذب نیز ۲۴ ساعت بود. غلظت عناصر واجذب شده در نمونه‌ها پس از تکان دادن و سانتریفوژ شدن به روش یاد شده برای آزمایش جذب اندازه‌گیری گردید. با برازش مدل‌های مختلف همدم‌های جذب و واجذبی مانند مدل‌های لانگمویر  $\{C_s = kC_e / (1 + kC_e)\}$ ، فروندلیچ  $\{C_s = kCe^{1/m}\}$ ، مدل ریاضی مناسب برای بیان کمی رفتار جذب/ واجذبی عناصر به دست آمد.

در مرحله بعد همدم‌های جذبی خاک با افزودن اسیدهای آلی مصنوعی به عنوان رفتار شبیه‌سازی شده ریزوسفر اندازه‌گیری گردید. به این ترتیب که در مرحله تهیه سری غلظت‌های آهن برای اندازه‌گیری همدم‌های جذب و واجذبی به هر یک از محلول‌ها ۵۰ میکرومول در لیتر از هر یک از اسیدهای سیتریک، مالیک و اگزالیک افزوده شد.

در سیستم‌های مورد ارزیابی شکل خطی معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب و واجذب برازش داده شد و پارامترهای  $b$  و  $k$  در معادله لانگمویر و  $n$  و  $a$  در معادله فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفتند. مقایسه پارامترهای معادلات همدم‌های جذب برای هر خاک در سیستم‌های مختلف که پیش‌تر یاد شد از طریق آزمون  $t$  جفتی با استفاده از نرم‌افزارهای StatView انجام شد. مقادیر

### نتایج و بحث

جدول ۱ برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. خاک‌های مورد مطالعه اعم از خاک‌های آهکی و اسیدی دارای دامنه مناسبی از درصد رس، آهک، CEC و مواد آلی بودند.

درصد نامتحرک‌سازی (ثبیت) برای آهن نیز از طریق فرمول زیر حاصل شد (هولفورد، ۱۹۸۲):

$$\frac{\text{مقدار واجذب} - \text{مقدار فلز جذب شده}}{\text{مقدار فلز جذب شده}} \times 100$$

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های آهکی و اسیدی.

نوع خاک	شماره خاک	رس (درصد)	pH	CCE (درصد)	CEC ( $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ )	ماده آلی (درصد)	بافت	Fe (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
خاک‌های آهکی	۱	۳۳	۷/۸	۲۶/۲	۲۸	۱/۴۲	CL	۷/۴۳
	۲	۱۸	۷/۴۵	۶/۸۸	۲۳	۰/۹۷	SL	۳/۴
	۳	۵۵	۷/۹	۱۶/۵	۳۴	۲/۹۴	C	۵/۵۵
	۴	۲۳	۷/۵۳	۸/۶۴	۲۷	۱/۸۵	SCL	۵/۷
خاک‌های اسیدی	۵	۷/۵	۶/۴۵	۶	۲۰/۸	۲/۷۳	LS	۷۰/۸۲
	۶	۳۲/۵	۶/۱۵	۲/۴۸	۲۶/۹	۲/۶۱	L	۱۵۵/۹
	۷	۲۰	۶/۱۴	۴/۶۸	۱۶/۱	۱/۳۶	SL	۴۴/۸
	۸	۳۷/۵	۶/۵۳	۲/۴۸	۲۵/۴	۲/۵	SCL	۱۶۷/۵

C: رس، L: لوم، Si: سیلت، S: شن، CCE: کربنات کلسیم معادل، CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی، Fe: آهن استخراج شده با DTPA.

نسبت به حالت شاهد باعث کاهش حداکثر جذب آهن شده‌اند. همچنین بین حداکثر جذب تیمار اسید آگزالیک با اسید سیتریک اختلاف معنی‌داری ( $P < 0/05$ ) مشاهده شد (جدول ۳). این پارامتر در خاک‌های اسیدی در حالت شاهد بین ۴/۴۶ تا ۸/۹۳ مول در کیلوگرم، در اسید مالیک بین ۱/۷۹ تا ۲/۲۳ مول در کیلوگرم، در اسید سیتریک بین ۱/۷۹ تا ۳/۵۷ مول در کیلوگرم و در اسید آگزالیک بین ۳/۴۶ تا ۸/۹۳ مول در کیلوگرم به‌دست آمد. نتایج نشان داد در خاک‌های اسیدی، افزایش اسیدهای آلی مورد مطالعه در مقایسه با شاهد تأثیر معنی‌داری بر حداکثر جذب آهن نداشتند. همچنین در خاک‌های اسیدی تیمار اسید آگزالیک در مقایسه با اسید مالیک ( $P < 0/05$ ) و سیتریک ( $P < 0/01$ ) اختلاف معنی‌داری وجود داشت (جدول ۳). مقادیر کم حداکثر جذب فلز (b) در معادله لنگمویر بیانگر جذب کم‌تر فلز در شرایط کاربرد اسیدهای آلی است. (عثمان و

منحنی‌های جذب و پارامترهای معادلات جذب: برآزش مدل‌های مختلف همدمای جذب بر نتایج آزمایش نشان داد که در خاک آهکی هر دو مدل ( $R^2 > 0/94$ ) و در خاک‌های اسیدی مدل فروندلیچ ( $R^2 > 0/98$ ) بهتر از مدل لنگمویر ( $R^2 > 0/67$ ) خصوصیات جذب آهن را توصیف نمود. کاربرد معادله لنگمویر به‌دلیل بیان حداکثر مقادیر جذب، نسبت به سایر معادلات ارجحیت دارد.

پارامتر حداکثر جذب آهن (b) مربوط به معادله لنگمویر (جدول ۲) در خاک‌های آهکی برای شاهد بین ۵/۹۷ تا ۸/۹۸ مول در کیلوگرم خاک، در اسید مالیک بین ۱/۷۹ تا ۴/۴۸ مول در کیلوگرم، در اسید سیتریک بین ۰/۹۰ تا ۳/۵۸ مول در کیلوگرم و در اسید آگزالیک بین ۵/۹۷ تا ۷/۶۵ مول در کیلوگرم بود. نتایج نشان داد که افزایش اسید سیتریک در خاک‌های آهکی تأثیر معنی‌داری ( $P < 0/001$ ) بر حداکثر جذب آهن داشته و

اسید سیتریک بین ۱/۰۲ تا ۱/۱۱، در حضور اسید اگزالیک بین ۰/۹۳ تا ۱/۱۸ و در حضور ترکیب سه اسید بین ۱/۱۷ تا ۱/۵۶ بود، براساس نتایج، اسید مالیک و سیتریک در خاک‌های آهکی ( $P < 0/01$ ) و در خاک‌های اسیدی اسید مالیک و ترکیب سه اسید ( $P < 0/01$ ) تأثیر معنی‌داری بر این پارامتر داشتند (جدول ۵).

با توجه به نتایج فوق و بررسی پارامترهای معادلات، منحنی‌های جذب و درصد نامتحرک‌سازی یا تثبیت کاربرد اسیدهای آلی منجر به کاهش جذب و تثبیت آهن در خاک شده است، که تأثیر اسید سیتریک از سایر موارد بیش‌تر بود (جدول ۳، ۴، ۵ و ۶). اسید سیتریک یک اسید تری‌کربوکسیلیک بوده و دارای یک گروه کربوکسیل بیش‌تر از دو اسید دیگر می‌باشد، به همین دلیل قادر است کلات‌های پایدارتری با کاتیون‌های چندظرفیتی تشکیل دهد (مارشتر، ۱۹۹۵)، در صورتی‌که اسید اگزالیک با وجود ثابت تفکیک اسیدی پایین ( $pK_{a1}=1/27$ ,  $pK_{a2}=4/28$ ) و پایداری کم‌تر نسبت به اسید مالیک ( $pK_{a1}=3/4$ ,  $pK_{a2}=5/13$ ) و اسید سیتریک ( $pK_{a1}=3/5$ ,  $pK_{a2}=4/77$ )، تأثیر بسیار کم‌تری در کاهش جذب آهن داشته است. اثر کم اسید اگزالیک بر انحلال فلزات (رنلا و همکاران، ۲۰۰۴) می‌تواند به علت تجزیه میکروبی سریع و مقدار کم کاربردی آن باشد (اراجو، ۲۰۰۶). در خاک‌های آهکی  $CaCO_3$  محل مناسبی برای پیوند اسیدهای آلی می‌باشد، اسید اگزالیک سریعاً در حضور  $Ca^{+2}$  تمایل به رسوب شدن دارد، در نتیجه اسید اگزالیک به‌طور قوی‌تر و بیش‌تر بر روی  $CaCO_3$  جذب می‌شود و میزان جذب فسفر کاهش می‌یابد (خادمی، ۲۰۰۹). استروم و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش کردند که سیترات در تحرک فلزات سنگین نسبت به مالات و اگزالات مؤثرتر می‌باشد و مالات و اگزالات نیز به‌طور معنی‌داری با یکدیگر اختلاف دارند که تأثیر آن‌ها بستگی به pH دارد.

همکاران، ۲۰۰۲)، شن و همکاران (۲۰۰۲) نیز بیان کردند که در حضور اسید مالیک و اسید سیتریک جذب فلزات سنگین توسط ذرات خاک به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این کاهش به احتمال قوی می‌تواند به دلیل پوشش مکان‌های جذب توسط لیگاند اسیدهای آلی در سطوح کانی‌های خاک باشد (هو و همکاران، ۲۰۰۵). همچنین ممکن است به علت تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند آلی در محلول خاک باشد (کینگ و همکاران، ۲۰۰۷؛ شن و همکاران، ۲۰۰۲). نتایج مشابهی مبنی بر کاهش جذب فلزات سنگین در مورد روی و کادمیم در خاک‌های اسیدی و آهکی توسط رودراپا و همکاران (۲۰۰۸) گزارش شده است.

انرژی پیوندی (k) مربوط به معادله لنگمویر (جدول ۴) در خاک‌های آهکی در حالت شاهد بین ۰/۰۰۰۲ تا ۰/۰۰۱ لیتر بر میلی‌گرم، در اسید مالیک بین ۰/۰۰۰۰۸ تا ۰/۰۰۰۰۲، در اسید سیتریک بین ۰/۰۰۰۰۳ تا ۰/۰۰۰۰۸ و در اسید اگزالیک بین ۰/۰۰۰۰۳ تا ۰/۰۰۰۰۲ برآورد گردید. در خاک‌های اسیدی انرژی پیوندی در شرایط شاهد بین ۰/۰۰۰۱۳ تا ۰/۰۰۰۰۲، در اسید مالیک بین ۰/۰۰۰۰۱ تا ۰/۰۰۰۰۶، در اسید سیتریک بین ۰/۰۰۰۰۳ تا ۰/۰۰۰۰۵ و در اسید اگزالیک بین ۰/۰۰۰۰۳ تا ۰/۰۰۰۰۸ بود، که نتایج نشان داد که افزودن اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی تأثیر معنی‌داری بر این پارامتر در هیچ‌یک از حالت‌ها نداشته، اما اسید سیتریک ( $P < 0/01$ ) و اسید اگزالیک ( $P < 0/05$ ) در خاک‌های اسیدی نسبت به حالت شاهد تأثیر معنی‌داری بر این پارامتر داشتند (جدول ۴).

مقدار n معادله فروندلیچ (جدول ۲) در خاک‌های آهکی در حضور اسید مالیک بین ۱/۰۸ تا ۱/۵۲، در حضور اسید سیتریک بین ۰/۹۹ تا ۱/۱۶، در حضور اسید اگزالیک بین ۱/۰۶ تا ۱/۱۰ و در حضور ترکیب سه اسید بین ۱/۱۷ تا ۱/۵۶ بود، و در خاک‌های اسیدی در حضور اسید مالیک بین ۱/۲۲ تا ۱/۴۵، در حضور

جدول ۲- مقادیر پارامترهای جذب آهن مربوط به معادله لنگمیر در خاک‌های مورد مطالعه در حضور اسیدهای آلی مختلف.

شماره خاک	اسید استریک				اسید مالیک			
	SE	R <sup>2</sup>	k (L.kg <sup>-1</sup> )	b (mol.kg <sup>-1</sup> )	SE	R <sup>2</sup>	k (L.kg <sup>-1</sup> )	b (mol.kg <sup>-1</sup> )
۱	۰/۰۱۲	۰/۸۷**	۰/۰۰۰۱	۵/۹۵	۰/۰۴۷	۰/۹۷***	۰/۰۰۰۲	۰/۸۹
۲	۰/۰۱۵	۰/۳۳ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۰۳	۷/۵۶	۰/۰۷۲	۰/۶۰*	۰/۰۰۰۳	۳/۵۷
۳	۰/۰۰۸	۰/۸۴**	۰/۰۰۰۲	۵/۹۵	۰/۰۱۷	۰/۶۳**	۰/۰۰۰۸	۳/۵۷
۴	۰/۰۱۰	۰/۷۵*	۰/۰۰۰۶	۸/۹۳	۰/۰۸۱	۰/۵۶*	۰/۰۰۰۶	۱/۷۹
۵	۰/۰۳۲	۰/۴۷ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۰۸	۳/۴۶	۰/۰۲۲	۰/۸۶**	۰/۰۰۰۳	۱/۹۸
۶	۰/۰۰۳	۰/۵۲*	۰/۰۰۰۳	۸/۹۳	۰/۰۷۶	۰/۸۱**	۰/۰۰۰۳	۱/۷۹
۷	۰/۰۲۸	۰/۴۶ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۰۶	۵/۹۵	۰/۰۲۲	۰/۴۰ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۰۳	۲/۲۳
۸	۰/۰۲۷	۰/۵۲*	۰/۰۰۰۷	۵/۹۵	۰/۰۹۴	۰/۹۰**	۰/۰۰۰۵	۱/۷۹

معنی دار در سطح >0.05 درصد (\*)، >0.1 درصد (\*\*)، >0.01 درصد (\*\*\*). خطای معیار بیش‌بینی شده.

ادامه جدول ۲- مقادیر پارامترهای جذب آهن مربوط به معادله فروندلیچ در خاک‌های مورد مطالعه در حضور اسیدهای آلی مختلف.

شماره خاک	اسید استریک				اسید مالیک			
	SE	R <sup>2</sup>	n	a	SE	R <sup>2</sup>	n	a
۱	۰/۰۲۰	۰/۹۹***	۰/۰۷	۴۸/۰	۰/۳۰	۰/۹۷***	۱/۱۴	۴/۸۶
۲	۰/۰۱۷	۰/۹۹***	۰/۰۱	۸۸/۸	۰/۱۰	۰/۹۹***	۰/۰۲	۶/۳۴
۳	۰/۰۱۶	۰/۹۹***	۰/۰۱	۶۶/۳	۰/۳۰	۰/۹۶***	۱/۱۱	۷/۸۷
۴	۰/۰۱۲	۰/۹۹***	۰/۰۱	۲۸/۷	۰/۳۲	۰/۹۹***	۰/۰۳	۷/۹۳
۵	۰/۰۱۰	۰/۹۹***	۰/۰۱	۳۹/۲۱	۰/۱۲	۰/۹۹***	۰/۰۷	۶/۱۴
۶	۰/۰۰۳	۰/۹۹***	۰/۰۱	۱۷/۳۸	۰/۱۰	۰/۹۹***	۰/۰۲	۵/۱۱
۷	۰/۰۲۱	۰/۹۹***	۰/۰۱	۳۲/۱۱	۰/۱۴	۰/۹۹***	۱/۱۱	۱۱/۸
۸	۰/۰۳۶	۰/۹۶***	۰/۰۳	۵/۰۷	۰/۱۹	۰/۹۹***	۱/۰۴	۴/۸۴

معنی دار در سطح >0.05 درصد (\*)، >0.1 درصد (\*\*)، >0.01 درصد (\*\*\*). خطای معیار بیش‌بینی شده.

جدول ۳- نتایج مقایسه جفتی پارامتر **b** معادله لنگمویر برای داده‌های جذب آهن در خاک‌های آهکی و اسیدی.

خاک‌های اسیدی			خاک‌های آهکی		
اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد	اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد
		۰/۰۵۶ <sup>NS</sup>			۰/۰۵۴ <sup>NS</sup>
	۰/۲۸ <sup>NS</sup>	۰/۰۹۵ <sup>NS</sup>		۰/۴۷ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۱ <sup>***</sup>
۰/۰۰۸ <sup>**</sup>	۰/۰۲۱ <sup>*</sup>	۰/۰۶۷ <sup>NS</sup>	۰/۰۴۳ <sup>*</sup>	۰/۱۳ <sup>NS</sup>	۰/۳۹ <sup>NS</sup>

(\*) معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، (\*\*) ۰/۰۱، (\*\*\*) ۰/۰۰۱ و NS بی‌معنی.

جدول ۴- نتایج مقایسه جفتی پارامتر **k** معادله لنگمویر برای داده‌های جذب آهن در خاک‌های آهکی و اسیدی.

خاک‌های اسیدی			خاک‌های آهکی		
اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد	اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد
		۰/۳۲ <sup>NS</sup>			۰/۱۳ <sup>NS</sup>
	۰/۰۹۶ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۸۸ <sup>**</sup>		۰/۵۳ <sup>NS</sup>	۰/۰۷۴ <sup>NS</sup>
۰/۰۶۲ <sup>NS</sup>	۰/۱۴ <sup>NS</sup>	۰/۰۲۷ <sup>*</sup>	۰/۹۳ <sup>NS</sup>	۰/۲۸ <sup>NS</sup>	۰/۰۷۳ <sup>NS</sup>

(\*) معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، (\*\*) ۰/۰۱، (\*\*\*) ۰/۰۰۱ و NS بی‌معنی.

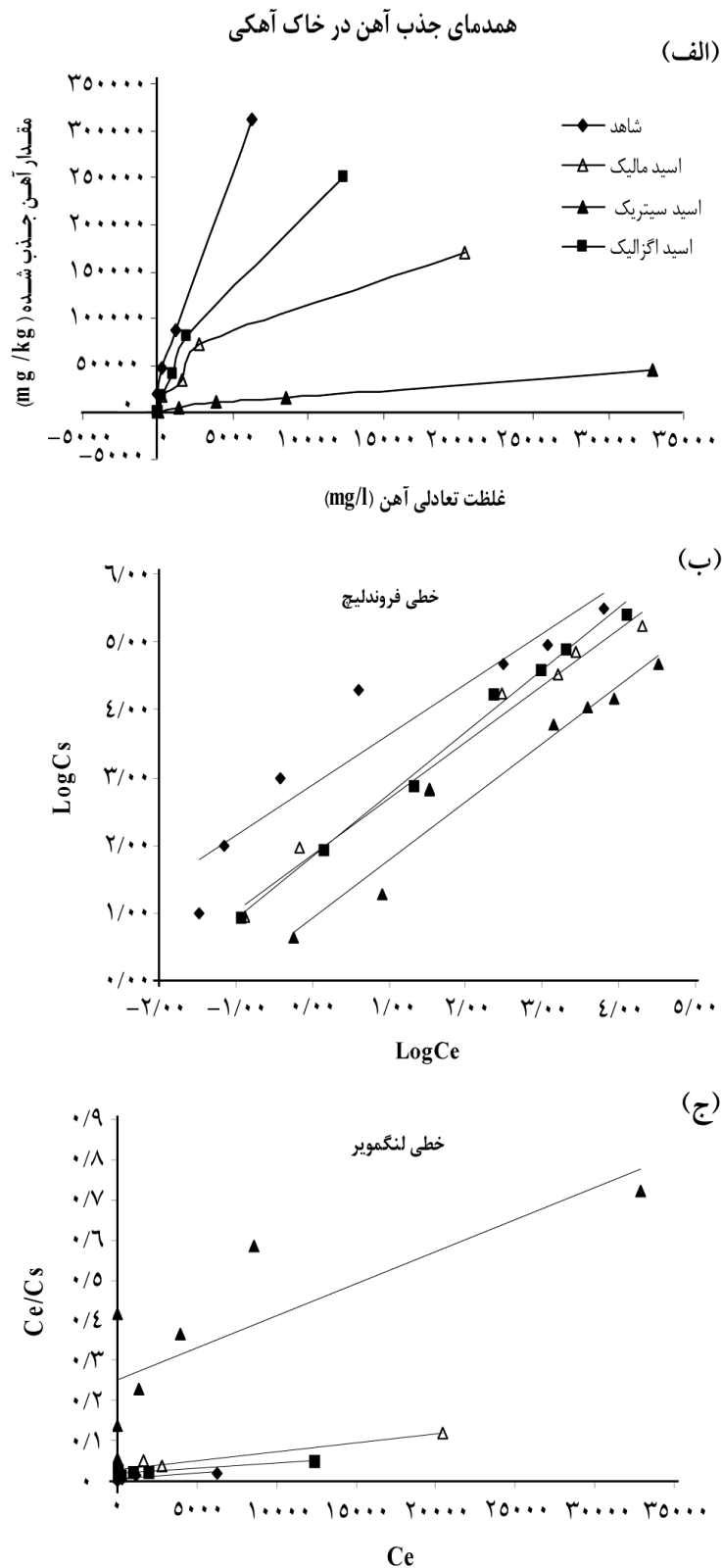
جدول ۵- مقایسه جفتی تأثیر اسیدهای آلی بر پارامتر **n** معادله فروندلیچ برای داده‌های جذب آهن در خاک‌های آهکی و اسیدی.

خاک‌های اسیدی			خاک‌های آهکی		
اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد	اسید سیتریک	اسید مالیک	شاهد
		۰/۰۱۲ <sup>*</sup>			۰/۹۹ <sup>NS</sup>
	۰/۰۲۶ <sup>*</sup>	۰/۱۵ <sup>NS</sup>		۰/۳۰ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۲۱ <sup>**</sup>
۰/۸۰ <sup>NS</sup>	۰/۰۱۷ <sup>*</sup>	۰/۲۶ <sup>NS</sup>	۰/۳۱ <sup>NS</sup>	۰/۱۶ <sup>NS</sup>	۰/۰۰۸۳ <sup>**</sup>

(\*) معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، (\*\*) ۰/۰۱، (\*\*\*) ۰/۰۰۱ و NS بی‌معنی.

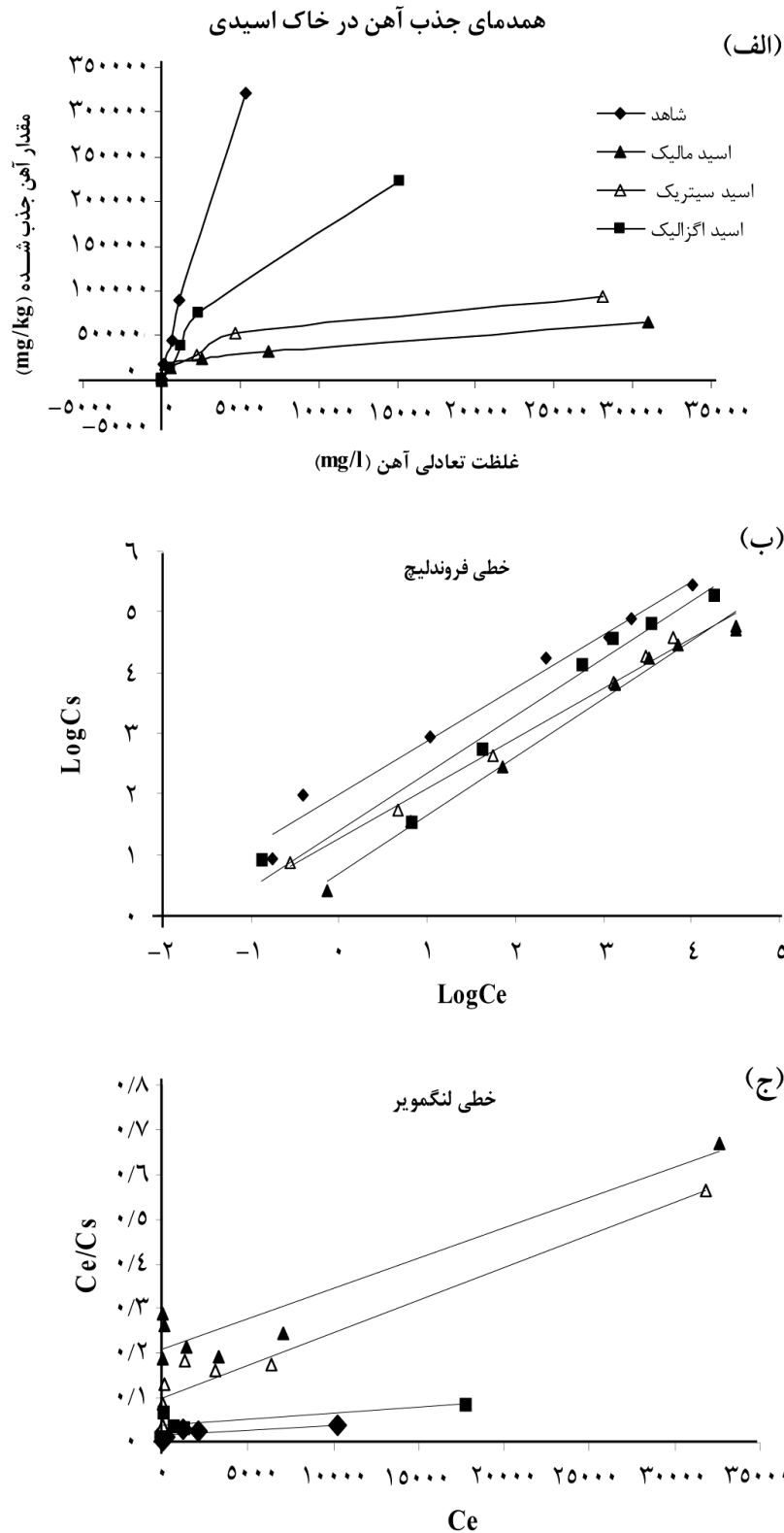
این حال در بین اسیدهای آلی مورد مطالعه، اثر اسید سیتریک در مقایسه با شاهد بر کاهش جذب آهن بارزتر بود در حالی که اسید اگزالیک کم‌ترین تأثیر را داشت.

حضور اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی و اسیدی مورد مطالعه سبب کاهش شیب منحنی‌های جذب گردید (شکل‌های ۱ و ۲). اثر اسیدهای آلی مختلف بر کاهش شیب منحنی مشابه بود. با



شکل ۱- منحنی جذب آهن (الف) و منحنی‌های برازش داده شده به معادلات فروندلیچ (ب) و لنگمویر (ج) در خاک آهکی (شماره ۱).  
 Ce: غلظت تعادلی آهن (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و Ce/Cs: مقدار آهن جذب سطحی شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)





شکل ۲- منحنی جذب آهن (الف) و منحنی‌های برازش داده شده به معادلات فروندلیچ (ب) و لنگمویر (ج) در خاک اسیدی (شماره ۸).  
 $C_e$ : غلظت تعادلی آهن (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و  $C_e/C_s$ : مقدار آهن جذب سطحی شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

تأثیر را بر کاهش حداکثر جذب آهن نشان دادند (جدول ۳).

**نامتحرک‌سازی (ثبیت) آهن:** با توجه به جدول ۶ ثبیت آهن در خاک‌های آهکی در حالت شاهد بین ۹۵/۸۴ تا ۹۹/۷۵ درصد، در اسید مالیک بین ۹۱/۶۸ تا ۹۶/۳۶ درصد، در اسید سیتریک بین ۵۵/۳۷ تا ۸۰/۴۶ درصد و در اسید اگزالیک بین ۸۱/۹۲ تا ۹۷/۵۲ درصد محاسبه گردید. در خاک‌های اسیدی نیز در حالت شاهد بین ۸۳/۳۴ تا ۹۳/۳۷ درصد، در اسید مالیک بین ۳۲/۶۰ تا ۹۶/۷ درصد، در اسید سیتریک بین ۲۵/۳ تا ۳۹/۶ درصد و در اسید اگزالیک ۶۳/۴ تا ۷۳/۱ درصد به دست آمد، در هر دو خاک اسیدی و آهکی حضور اسیدهای آلی منجر به کاهش ثبیت آهن شد که ترتیب تأثیر اسیدها در نامتحرک‌سازی در خاک آهکی به ترتیب: اسید سیتریک < اسید اگزالیک < اسید مالیک و در خاک‌های اسیدی این ترتیب: اسید سیتریک < اسید اگزالیک < اسید مالیک بود. بنابراین انتظار می‌رود در حضور اسیدهای آلی گیاه به راحتی از آهن موجود در اطراف ریشه استفاده کند.

مقدار حداکثر جذب عناصر (b)، انرژی پیوند (k) و a در معادله فروندلیچ در همه حالات در خاک‌های آهکی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود (جدول ۲) و دلیل اصلی این امر به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها مربوط است. در خاک‌های آهکی مورد مطالعه مقادیر بالای رس، CEC، pH و CCE بالاتر منجر به افزایش میزان جذب آهن گردید. در غیاب لیگاندهای آلی جذب و دفع الکتروستاتیکی فلزات تابع خصوصیات خاک می‌باشد، در حالی که در حضور لیگاندهای آلی بین مکان‌های جذب و لیگاندهای آلی برای جذب فلزات رقابت وجود دارد. تأثیر لیگاندهای آلی که منجر به کاهش جذب می‌شوند مربوط به پایداری کمپلکس‌ها و غلظت لیگاندها می‌باشد (شن و همکاران، ۲۰۰۲). همچنین ظرفیت جذبی عناصر سنگین با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مختلف، متفاوت بوده و تأثیر اسیدهای آلی نیز به تبعیت از آن‌ها در خاک‌های مختلف متفاوت می‌باشد. در خاک‌های آهکی اسید سیتریک ( $P < 0.001$ ) در مقایسه با شاهد بیش‌ترین

جدول ۶- میانگین درصد نامتحرک‌سازی (ثبیت) آهن در خاک‌های آهکی و اسیدی.

نوع خاک	شماره خاک	شاهد	اسید مالیک	اسید سیتریک	اسید اگزالیک
خاک‌های آهکی	۱	۹۷/۲۷	۹۶/۳۶	۸۰/۴۶	۹۷/۰۳
	۲	۹۵/۸۴	۹۱/۶۸	۵۸/۲۷	۸۳/۹۶
	۳	۹۹/۷۵	۹۶/۳۴	۷۴/۴۷	۹۷/۵۲
	۴	۹۷/۰۱	۹۳/۸۸	۵۵/۳۷	۸۱/۹۲
خاک‌های اسیدی	۵	۸۳/۳۴	۸۸/۶۰	۳۳/۰۹	۷۱/۵۸
	۶	۸۷/۹۲	۹۶/۷۳	۳۶/۴۸	۶۴/۹۱
	۷	۹۳/۳۷	۹۱/۰۴	۳۹/۶۲	۷۳/۰۹
	۸	۸۸/۸۱	۹۴/۱۹	۲۵/۳۱	۶۳/۳۸

## نتیجه‌گیری کلی

در بین اسیدهای مورد مطالعه، کاربرد اسید سیتریک منجر به تغییر پارامترهای جذب آهن (b) و (k) در برخی خاک‌های اسیدی و آهکی شد. در اثر حضور اسیدهای آلی میزان جذب و تثبیت عناصر به‌علت اشغال مکان‌های جذب در سطوح کانی‌های خاک توسط لیگاندهای اسیدهای آلی و همچنین تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند آلی در محلول خاک، کاهش می‌یابد. تثبیت آهن در خاک‌های آهکی در حالت شاهد به‌طور متوسط ۹۸ درصد، در اسید مالیک به‌طور متوسط ۹۴/۶ درصد، در اسید سیتریک به‌طور متوسط ۶۷/۲ درصد و در اسید اگزالیک به‌طور متوسط ۹۰/۱ درصد محاسبه گردید. در خاک‌های اسیدی نیز در حالت شاهد به‌طور متوسط ۸۸/۴ درصد، در اسید مالیک به‌طور متوسط ۹۲/۴ درصد، در اسید سیتریک به‌طور متوسط ۳۳/۶ درصد و در اسید اگزالیک به‌طور متوسط ۶۸/۲ درصد به‌دست آمد. در بین اسیدهای آلی بین اسید اگزالیک با سایر اسیدها از نظر آماری اختلاف معنی‌داری وجود داشت و تأثیر اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی بیش از خاک‌های اسیدی بود.

رفتار واجذب فلزات سنگین در حضور اسیدهای آلی در خاک‌های مختلف متفاوت بود که این اختلاف می‌تواند ناشی از CEC باشد (شن و همکاران، ۲۰۰۲). در این بررسی، در خاک‌های مورد مطالعه مشاهده شد که کاربرد اسیدهای آلی منجر به افزایش واجذب آهن در خاک گردید. کلات فلزات با لیگاندهای آلی می‌تواند بار منفی یون فلز را در محلول خاک افزایش دهد و باعث دفع آن از سطح خاک گردد (کینگ و همکاران، ۲۰۰۷). رهاسازی فلزات از خاک توسط اسیدهای آلی می‌تواند شاهد خوبی بر این امر باشد که فرآیند کمپلکس‌سازی شاخص کنترل‌کننده رهاسازی فلزات در فاز تبادل‌ی خاک می‌باشد. به‌طور کلی یکی از پارامترهای اصلی در فرایندهای جذب و واجذب فاکتور pH می‌باشد و با استناد به این امر درصد نامتحرک‌سازی یا تثبیت در خاک‌های اسیدی کم‌تر از خاک‌های آهکی بود. شن و همکاران (۲۰۰۲) گزارش کردند که در حضور اسید مالیک و اسید سیتریک، واجذب فلزات سنگین در pH های بالاتر کم‌تر می‌باشد. همچنین نتایج مشابهی برای سایر یون‌ها از جمله  $Cu^{2+}$  (پادماناباهام، ۱۹۸۳) و  $Cd^{2+}$  (گرای و همکاران، ۱۹۹۸) و  $Zn^{2+}$  (پاردو و گادالین، ۱۹۹۶) نیز گزارش گردیده است.

## منابع

1. Araújo, C.W. 2006. Organic acids effects on desorption of heavy metals from a contaminated soil. *Sci. Agric.* 63: 3. 276-280.
2. Brady, N.C., and Weil, R.R. 1996. *The Nature and Properties of Soils*. 11<sup>th</sup> ed. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
3. Carter, M.R., and Gregorich, E.G. 2006. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of Science. Lewis Publisher, Raton, Florida, USA.
4. Chapman, H.D. 1965. Cation Exchange Capability, P 891-901. In: Black, C.A., Evans, D.D., Ensminger, L.E., White, J.L., Clark, F.E., (eds.), *Methods of Soil Analysis*. Soil Sci. Soc. Am.
5. Chen, Y.L., Guo, Y.Q., Han, S.J., Zou, C.J., Zhou, Y.M., and Cheng, G.L. 2002. Effect of root derived organic acids on the activation of nutrients in the rhizosphere soil. *J. Forest. Res.* 13: 2. 115-118.
6. Chen, Y.X., Lin, Q., Luo, Y.M., He, Y.F., Zhen, S.J., Yu, Y.L., Tian, G.M., and Wong, M.H. 2003. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere*. 50: 807-811.

7. Collins, R.N., Merrington, G.M., Mclaughlin, J., and Morel, J.L. 2003. Organic ligand and pH effects on isotopically exchangeable cadmium in polluted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 112-121.
8. Dareghayedi, B., Rasouli-Sadaghiani, M.H., and Khodaverdiloo, H. 2012. Sorption and retention of Mn, Fe, Zn, and Cu in some non-acidic and acidic soil. *J. Soil Manage. Sust.* 2: 1. 63-77.
9. Gerke, J., Romer, W., and Jungk, A. 1994. The excretion of citric and malic acid by proteoid roots of *Lupinus albus* L; effects on soil solution concentrations of phosphate, iron and aluminium in the proteoid rhizosphere in samples of an oxisol and a luvisol. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* 157: 289-294.
10. Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., and Condon, L.M. 1998. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. *Aust. J. Soil Res.* 36: 199-216.
11. Hoffland, E., Findenegg, G.R., and Nelemans, J.A. 1989. Solubilization of rock phosphate by rape. 2. Local root exudation of organic acids as a response to P starvation. *Plant Soil.* 113: 161-165.
12. Holford, I.C.R. 1982. The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils. *Aust. J. Soil Res.* 20: 233-242.
13. Hu, H.Q., Liu, H.L., and He, J.Z. 2005. Effects of several organic acids on copper adsorption by soils with permanent and variable charge. *Acta Pedologica Sinica.* 42: 2. 232-237.
14. Jackson, M.L. 1956. *Soil chemical Analysis (Advanced Course)*. Dept. Soil Sci. Univ. of Wisconsin, Madison.
15. Jauregui, M.A., and Reisenauer, H.M. 1982. Dissolution of oxides of manganese and iron by root exudate components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 314-317.
16. Jones, D.L., and Darrah, P.R. 1994. Role of root derived organic-acid in the mobilization of nutrient from the rhizosphere. *Plant Soil.* 166: 247-257.
17. Khademi, Z., Jones, D.L., Malakouti, M.J., Asadi, F., and Ardebili, M. 2009. Organic acid mediated nutrient extraction efficiency in three calcareous soils. *Aust. J. Soil Res.* 47: 213-220.
18. Krafczyk, I., Trolldenier, G., and Beringer, H. 1984. Soluble root exudates of maize: influence of potassium supply and rhizosphere microorganisms. *Soil Biol. Biochem.* 16: 315-322.
19. Landsberg, E.C. 1981. Organic acid synthesis and release of hydrogen ions in response to Fe-deficiency stress of mono and dicotyledonous plant species. *J. Plant Nutr.* 3: 579-591.
20. Luo, L., Zhang, S., Shan, X.Q., and Zhu, Y.G. 2006. Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'-DDT from soils. *Chemosphere.* 63: 1273-1279.
21. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, London, UK.
22. Mench, M., and Martin, E. 1991. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant Soil.* 132: 187-196.
23. Morna, A.M., Ramon Quintana, J., Perez, L., and Parra, J.G. 2006. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. *Chemosphere.* 64: 758-763.
24. Nielsen, N.E. 1976. The effect of plants on the copper concentration in the soil solution. *Plant Soil.* 45: 679-687.
25. Padmanabham, M. 1983. Adsorption-desorption behavior of copper (II) at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil Res.* 21: 309-320.
26. Pardo, M.T., and Guadalix, M.E. 1996. Zinc sorption-desorption by two Andepts: effect of pH and support medium. *Eur. J. Soil Sci.* 47: 257-263.
27. Qing, H.H., Liang, L.H., Zheng, H.J., and Yun, A.Q. 2007. Effect of Selected Organic Acids on Cadmium Sorption by Variable and Permanent-Charge Soils. *Pedosphere.* 17: 1. 117-123.

28. Renella, G., Landi, L.L., and Nannipieri, P. 2004. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil. *Geoderma*. 122: 311-315.
29. Rengel, Z., and Romheld, V. 2000. Root exudation and Fe uptake and transport in wheat genotypes differing in tolerance to Zn deficiency. *Plant Soil*. 222: 25-34.
30. Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E., and Ashmore, M.R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Speciat. Bioavail.* 10: 61-75.
31. Romheld, V., and Awad, F. 2000. Significance of root exudates in acquisition of heavy metal from a contaminated calcareous soil by graminaceous species. *J. Plant Nutr.* 23: 1857-1866.
32. Rudrappa, T., Bais, H.P., and Sparks, D.L. 2008. The Effect of Organic Acids from Rice (*Oryza sativa* L.) on Cadmium and Zinc Bioavailability in Thai Paddy Soils. Joint Annual Meeting. Poster.
33. Shan, X.Q., Lian, J., and Wen, B. 2002. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere*. 47: 701-710.
34. Strom, L., Owenb, A.G., Godboldb, D.L., and Jonesb, D.L. 2005. Organic acid behaviour in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling. *Soil Biol. Biochem.* 37: 2046-2054.
35. Tandon, H.L.S. 1998. Method of analysis of soil, Plant, Waters and Fertilizer. Development and Consultation Organization, New Delhi, India, 144p.
36. Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., and Stahr, K. 2002. Sorption, Desorption, and Immobilization of Heavy Metals by Artificial Soil. *Chemosphere*. 47: 565-572.
37. Wu, Z.H., Gu, Z.M., Wang, X.R., Evans, L., and Guo, H.Y. 2003. Effect of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. *Environ. Pollut.* 121: 469-475.
38. Yang, C.H., and Crowley, D.E. 2000. Rhizosphere microbial community structure in relation to root location and plant iron nutritional status. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 345-351.
39. Zhang, F., Romheld, V., and Marschner, H. 1989. Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing root exudates. *Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*. 152: 205-210.



---

## Effect of organic acids on sorption and immobilization of Fe in acidic and calcareous soils

\*M.H. Rasouli Sadaghiani<sup>1</sup>, B. Dareghayedi<sup>2</sup>, H. Khodaverdiloo<sup>1</sup> and N. Moradi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Urmia, <sup>2</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science,  
University of Urmia, <sup>3</sup>Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, University of Urmia

Received: 11/19/2013; Accepted: 07/02/2014

---

### Abstract

Organic acids exuded by plant roots increase solubility of soil micronutrient complexes. This study was carried out to evaluate adsorption isotherms of 4 acidic and 4 calcareous soils at presence of organic acids (citric, malic and oxalic acids). Iron sorption and desorption isotherms are defined in two systems including; 1; soil-water-metal, 2; soil-water-organic acid-metal. Data fitted to different adsorption/desorption isotherm models including Langmuir ( $C_s = kbC_e / 1 + kC_e$ ) and Frundlich ( $C_s = kC_e^{1/n}$ ) and appropriate model was developed for quantitative behavior of iron adsorption/desorption. The results showed that in acidic soils, Fe adsorption data fitted well with Frundlich ( $R^2 > 0.98$ ,  $P < 0.001$ ) and in calcareous soils, data were fitted with both equation ( $R^2 > 0.94$ ,  $P < 0.001$ ). Paired comparisons test showed that presence of organic acids had a significant effect on iron adsorption, in which the citric acid significantly decreased in 71 percent of maximum absorption in soils. In both acidic and calcareous soils presence of organic acids caused reduction in unmoved iron. Organic acids effectiveness sequence in unmoved iron in acidic and calcareous soils was citric acid > oxalic acid > malic acid > control, respectively. It can be concluded that complexing organic acids with Fe decrease its adsorption and promote its availability for plant.

**Keywords:** Iron, Sorption, Immobilization, Organic acids, Calcareous and acidic soils

---

\* Corresponding Authors; Email: [m.rsadaghiani@urmia.ac.ir](mailto:m.rsadaghiani@urmia.ac.ir)