

## سینتیک اکسایش آمونیوم در حضور بازدارنده نترات سازی دی سیانودی آمید در برخی از خاک های آهکی استان چهارمحال و بختیاری

رزا کاظمی<sup>1\*</sup> - شهرام کیانی<sup>2</sup>

تاریخ دریافت: 1393/07/15

تاریخ پذیرش: 1394/08/17

### چکیده

مطالعه سینتیک اکسایش آمونیوم در حضور بازدارنده نترات سازی دی سیانودی آمید (DCD) می تواند اطلاعات مفیدی را در اختیار کارشناسان بخش کشاورزی در رابطه با مدت زمان ماندگاری آمونیوم در خاک های مختلف قرار دهد. این تحقیق به منظور بررسی تاثیر کاربرد بازدارنده نترات سازی دی-سیانودی آمید بر سینتیک اکسایش میکروبی آمونیوم انجام شد. این تحقیق به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با دو عامل نوع کود نیتروژنه و نوع خاک در سه تکرار در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. در این آزمایش نوع کود نیتروژنه شامل سه سطح بود که عبارتند از: (1) عدم مصرف نیتروژن به عنوان شاهد، (2) مصرف نیتروژن از منبع اوره و (3) مصرف نیتروژن از منبع اوره با بازدارنده نترات سازی دی سیانودی آمید (DCD). عامل نوع خاک نیز شامل 5 نوع با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متفاوت بود. نتایج نشان داد معادله مرتبه اول در تمام تیمارهای آزمایشی قادر به توصیف سینتیک اکسایش آمونیوم بود. این بدین معنی است که سرعت اکسایش آمونیوم در خاک تابع غلظت آن در خاک می باشد. همچنین در تمامی خاک های مورد مطالعه، شیب معادله مرتبه اول در تیمار اوره به همراه DCD در مقایسه با کاربرد اوره بدون بازدارنده کمتر بود. این بدین مفهوم است که کاربرد بازدارنده نترات سازی DCD روند اکسایش آمونیوم به نترات را کند کرده است. کاربرد اوره به همراه DCD منجر به افزایش نیمه عمر آمونیوم در خاک در مقایسه با کاربرد این کود بدون بازدارنده در تمام خاک های مورد مطالعه شد. مقدار این افزایش در حضور DCD 31/1، 34/8، 25/1 و 40/4 روز به ترتیب در خاک های شماره 1، 2، 3 و 4 و 5 بود. بر اساس نتایج این پژوهش، کاربرد بازدارنده نترات سازی (DCD) با افزایش ماندگاری آمونیوم در خاک و بالعکس کاهش غلظت نترات می تواند از نظر جنبه های کشاورزی و زیست محیطی قابل توجه باشد.

**واژه های کلیدی:** شاخص بازدارندگی نترات سازی، معادله مرتبه اول، نیمه عمر آمونیوم

### مقدمه

کاربرد بازدارنده ها نتایج مثبتی در افزایش کارایی مصرف نیتروژن و عملکرد در محصولات زراعی و باغی به همراه داشته است (17). سینتیک فرایندهای شیمیایی خاک، یکی از مهم ترین و در عین حال پیچیده ترین مباحث در شیمی خاک و محیط است. برای بررسی سرعت واکنش های شیمیایی در خاک دو دلیل عمده وجود دارد (15). الف) پیش بینی سرعت رسیدن به تعادل یا شبه تعادل واکنش ها در خاک و ب) پیش بینی ساز و کار واکنش ها.

اکسایش زیستی آمونیوم در خاک و تبدیل آن به نترات از جمله فرایندهای زیستی خاک می باشد که در تغذیه نیتروژنه گیاه بسیار مهم می باشد. از این رو سرعت اکسایش آمونیوم در خاک و تبدیل آن به نترات به خصوص در دوره رشد سریع رویشی که نیاز گیاه به نترات زیاد است دارای اهمیت فراوانی است. تاکنون معادله های سینتیکی محدودی از جمله معادله مرتبه صفر و معادله مرتبه اول برای توصیف سینتیک اکسایش بیولوژیکی آمونیوم در خاک ها استفاده شده اند (6، 7 و 18). در برخی از این تحقیقات سینتیک اکسایش آمونیوم از معادله مرتبه صفر (7) و در برخی دیگر از معادله مرتبه اول (6 و 18) پیروی

آمونیوم و نترات دو شکل عمده جذب نیتروژن توسط گیاه هستند. نترات در مقایسه با آمونیوم در معرض واکنش های هدررفتی بیشتری از قبیل آبشویی و نترات زدایی قرار دارد. بنابراین برای کاهش تلفات نترات، بازدارنده های نترات سازی ساخته شدند. بازدارنده های نترات سازی ترکیباتی هستند که اکسیداسیون زیستی آمونیوم به نیتريت را بدون تاثیر بر اکسیداسیون نیتريت به نترات به تاخیر می اندازند (17). این بازدارندگی بواسطه جلوگیری و یا دخالت در سوخت و ساز باکتری های موثر در نیتريت سازی (از قبیل باکتری نیتروزوموناس) صورت می گیرد. از جمله بازدارنده های معروف می توان به ترکیباتی از قبیل نیتراپیرین (N serve)، دی سیانو دی آمید (DCD) و 3 و 4 دی متیل پیرازول فسفات (DMPP) اشاره کرد.

1 و 2- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

\* - نویسنده مسئول: (Email: rozakazemi1702@yahoo.com)

کرده است.

نیتروژن به عنوان شاهد، (2) مصرف نیتروژن از منبع اوره و (3) مصرف نیتروژن از منبع اوره با بازدارنده نیترات‌سازی دی‌سیانودی‌آمید (به میزان 3/2 درصد)، عامل خاک نیز شامل 5 نوع می‌باشد که از خاک‌های دارای خصوصیات فیزیکوشیمیایی مختلف استفاده شد. میزان نیتروژن مصرفی در تمام تیمارهای آزمایشی ثابت و برابر 50 میلی‌گرم نیتروژن بر کیلوگرم خاک بود که از منبع اوره تامین شد.

کود اوره در 25 میلی‌لیتر آب مقطر حل و به خاک‌های مختلف اضافه شد. بر مبنای 75 درصد رطوبت در حالت ظرفیت مزرعه، آب مقطر به ظروف اضافه شده و نمونه‌ها به مدت 105 روز در دمای 20 درجه سانتی‌گراد خوابانیده شدند. در طول دوره خوابانیدن درب ظروف هر دو هفته یکبار برداشته شده و به مدت چند دقیقه خاک داخل آنها بهم زده شد. همچنین در صورت کاهش رطوبت خاک از حالت 75 درصد ظرفیت مزرعه به نمونه‌ها آب مقطر اضافه شد. در فواصل زمانی 1، 7، 14، 21، 28، 35، 49، 63، 77، 91 و 105 روز پس از شروع خوابانیدن، 11 گرم خاک از منطقه میانی هر ظرف برای اندازه‌گیری میزان آمونیوم، نیترات و درصد رطوبت برداشت شد. برای اندازه‌گیری آمونیوم و نیترات (مجموع محلول و تبادل) 30 میلی‌لیتر سولفات پتاسیم 0/5 مولار به 3 گرم خاک تازه اضافه شده (نسبت 1 به 10 خاک به عصاره‌گیر) و پس از مخلوط کردن، نمونه‌ها به مدت یک ساعت بر روی شیکر رفت و برگشتی با سرعت 180 بار در دقیقه قرار داده شدند. بدنبال آن نمونه‌ها سانتریفیوژ شده و پس از صاف کردن عصاره‌های حاصله، میزان آمونیوم و نیترات به روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر به ترتیب در طول موج‌های 667 و 410 نانومتر مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (2 و 10). همچنین از داده‌های درصد رطوبت برای محاسبه مقدار آمونیوم و نیترات در خاک خشک استفاده شد. پس از انجام تحقیق و جمع‌آوری داده‌ها معادلات سرعت مرتبه صفر، مرتبه اول و دوم بر مقدار آمونیوم باقی‌مانده (مجموع تبدیلی و محلول) در مراحل مختلف نمونه‌گیری با استفاده از معادله‌های زیر برازش داده شده و ثابت‌های معادلات مربوطه محاسبه شدند. لازم به ذکر است میزان اکسایش آمونیوم بر مبنای کاهش آمونیوم خاک تعیین شده است. در ادامه به شرح معادله‌های مورد استفاده پرداخته می‌شود.

شکل خطی معادله مرتبه صفر (Zero-order equation) به صورت زیر می‌باشد (7):

$$A_t = A_0 - k_0 t$$

در این معادله:

$A_t$  غلظت آمونیوم باقی مانده در خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) در مدت خوابانیدن خاک (t)  
 $A_0$  غلظت اولیه آمونیوم خاک  
 $k_0$  (ثابت تناسب) عبارت است از میزان کاهش روزانه آمونیوم محاسبه شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بر روز)

اطلاعات چندانی راجع به مدت زمان ماندگاری آمونیوم در خاک‌های مختلف و به خصوص در خاک‌های ایران در حضور بازدارنده‌های نیترات‌سازی موجود نمی‌باشد. مطالعه سینتیک اکسایش آمونیوم و تبدیل آن به نیترات در حضور بازدارنده نیترات‌سازی DCD می‌تواند اطلاعات مفیدی را در اختیار کارشناسان بخش کشاورزی در رابطه با مدت زمان ماندگاری آمونیوم در خاک‌های مختلف قرار دهد. کسب این اطلاعات می‌تواند به عنوان پایه‌ای برای چگونگی مصرف کودهای شیمیایی حاوی بازدارنده‌های نیترات‌سازی در خاک‌های مختلف باشد.

اگر چه استفاده از بازدارنده‌های نیترات‌سازی در جهان قدمتی 50 ساله دارد اما این مواد تاکنون در کشاورزی ایران مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. با توجه به ضرورت افزایش کارایی مصرف کودهای نیتروژنه و کاهش مصرف هزینه‌های تولید در نتیجه کاربرد بازدارنده‌های نیترات‌سازی، تحقیق حاضر سعی دارد سینتیک اکسایش آمونیوم را در حضور بازدارنده نیترات‌سازی DCD در برخی از خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری مورد بررسی قرار دهد.

## مواد و روش‌ها

برای انجام این آزمایش 10 نمونه خاک کشاورزی از دشت‌های مختلف استان چهارمحال و بختیاری از عمق 0-30 سانتی‌متری نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها در هوای آزاد خشک و از الک 2 میلی‌متری عبور داده شدند. سپس بافت به روش هیدرومتر (4)، درصد کربن آلی به روش اکسایش تر (11) و گنجایش تبادل کاتیونی (12) اندازه‌گیری شدند. از نمونه‌های اولیه بر اساس ویژگی‌های فوق، 5 نمونه که دارای پراکنش مناسبی (کم تا زیاد) بودند انتخاب شدند تا بتوانند تغییرات این سه ویژگی را در خاک‌های منطقه پوشش دهند. انتخاب این سه ویژگی بدین جهت بود که مطالعات انجام شده درباره تاثیر خصوصیات خاک بر کارایی بازدارنده‌های نیترات‌سازی نشان داده است که برخی خصوصیات خاک از قبیل بافت، درصد کربن آلی، نیتروژن کل، فعالیت آنزیم کاتالاز و گنجایش تبادل کاتیونی تاثیر معنی‌داری بر کارایی بازدارنده‌ها دارند (1). بدنبال آن در نمونه‌های انتخاب شده قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره صاف شده و pH در سوسپانسیون 1 به 2 خاک به آب (13 و 16)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون برگشتی با سود (8) و نیتروژن کل با روش کلدال (2) اندازه‌گیری شدند. بدنبال آن 500 گرم خاک از نمونه‌های انتخاب شده برداشته و در درون ظروف یک لیتری پلاستیکی ریخته شد.

این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو عامل سطح کود نیتروژنه و نوع خاک در سه تکرار انجام شد. نوع کود نیتروژنه شامل سه سطح بود که عبارتند از: (1) عدم مصرف

## نتایج و بحث

نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول 1 آورده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده دامنه تغییرات pH خاک (8/2 - 7/1) است. همچنین قابلیت هدایت الکتریکی از 0/14 تا 0/76 دسی‌زیمنس بر متر در خاک‌های مورد بررسی تغییر می‌کند. دامنه تغییرات ماده آلی بین 0/48 تا 2/34 درصد است که کمترین مقدار آن مربوط به خاک شماره 4 و بیشترین مقدار آن مربوط به خاک شماره 5 است. مقدار کربنات کلسیم معادل در محدوده 40/0 تا 69/5 درصد است. گنجایش تبادل کاتیونی در محدوده (30/0 - 10/0) سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و نیتروژن کل در محدوده (0/21 - 0/03) درصد می‌باشد. خاک‌های انتخابی مشکل شوری نداشته و به دلیل داشتن کربنات کلسیم، pH آنها قلیایی بود. همانطور که ملاحظه می‌شود خاک‌های انتخاب شده دارای پراکنش خوبی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هستند.

## برازش معادلات سینتیکی برای اکسایش آمونیوم در تیمارهای آزمایشی

نتایج ارزیابی معادله‌های سینتیکی برازش شده نشان داد در مجموع خاک‌های مورد مطالعه در تیمار شاهد (بدون مصرف کود نیتروژنه) معادله مرتبه اول (3/01 - 1/05 = SE و 0/955 - 0/851 = R<sup>2</sup> با میانگین SE = 1/51 و R<sup>2</sup> = 0/915) بالاترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد را داشته و بهترین معادله در توصیف اکسایش آمونیوم در تیمار شاهد خاک‌های مورد مطالعه است. در تیمار کود اوره معادله مرتبه اول (5/99 - 3/01 = SE و 0/987 - 0/866 = R<sup>2</sup> با میانگین SE = 4/98 و R<sup>2</sup> = 0/903) بالاترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد را داشته است و بهترین معادله در توصیف سینتیک اکسایش آمونیوم در تیمار کود اوره در خاک‌های مورد بررسی است.

شکل خطی معادله مرتبه اول (First-order equation) به صورت زیر می‌باشد که پارامترهای این معادله مانند معادله مرتبه صفر می‌باشد. فقط در این معادله واحد k<sub>1</sub> عکس زمان (روز) است (6).  

$$\ln A_t = \ln A_0 - k_1 t$$
 در این معادله نیمه عمر آمونیوم (T<sub>0.5</sub>) با استفاده از معادله زیر برآورد می‌شود.

$$T_{0.5} = 0.693 / k_1$$

شکل خطی معادله مرتبه دوم (Second-order equation) به صورت زیر می‌باشد. در این معادله نیز واحد k<sub>2</sub> عکس غلظت در زمان (میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز) است.

$$1/A_t = k_2 t + 1/A_0$$

سیس با استفاده از فرمول زیر خطای معیار تخمین (Standard error of the estimate, SE) هر معادله محاسبه شد. خطای معیار تخمین به صورت زیر محاسبه شد:

$$SE = \sum [(NH_{4t} - NH_4^*)^2 / (n-2)]^{1/2}$$

در این رابطه NH<sub>4t</sub> و NH<sub>4</sub><sup>\*</sup> به ترتیب مقادیر آمونیوم اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه (تبادلی و محلول) و محاسبه شده با هر کدام از معادله‌ها در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری‌ها است (3 و 14). در نهایت ارزیابی معادله‌های مورد استفاده برای انتخاب بهترین معادله توصیف کننده اکسایش آمونیوم با مقایسه ضرایب تبیین (R<sup>2</sup>) و خطاهای معیار تخمین محاسبه شده برای هر معادله صورت گرفت. همچنین برازش معادلات سرعت با استفاده از نرم افزار آماری SAS انجام شد. نیمه عمر آمونیوم در خاک با استفاده از معادله مرتبه اول محاسبه شد. به منظور بررسی اثرات بازدارندگی DCD در کاهش اکسایش آمونیوم به نیترات در خاک‌های مختلف از شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی (Nitrification inhibition index) استفاده شد (9).

$$100 \times ((C-T)/C) = \text{شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی}$$

در این رابطه C: غلظت نیترات (مجموع محلول و تبادلی) در تیمار حاوی کود اوره و T: غلظت نیترات (مجموع محلول و تبادلی) در تیمار حاوی کود اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD است.

جدول 1- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Table 1- Some physical and chemical properties of studying soils

شماره خاک Soil number	پ.هاش 1:2 pH <sub>1:2</sub>	قابلیت هدایت الکتریکی 1:2 EC <sub>1:2</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	ماده آلی Organic matter (%)	نیتروژن کل Total nitrogen (%)	کربنات کلسیم معادل Calcium carbonate equivalent (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (cmol.kg <sup>-1</sup> )	بافت خاک Textural class
1	8.2	0.16	0.68	0.10	69.5	18.3	Silty clay
2	8.0	0.17	1.17	0.11	40.5	25.0	Silty clay loam
3	7.5	0.26	1.65	0.20	42.0	26.9	Loam
4	7.1	0.14	0.48	0.03	40.5	10.0	Loamy sand
5	7.5	0.76	2.34	0.21	40.0	30.0	Silty loam
میانگین Mean	7.6	0.29	1.20	0.13	39.3	22.0	

قادر به توصیف سینتیک اکسایش آمونیوم می‌باشد. این بدین معنی است که سینتیک اکسایش آمونیوم در خاک تابع غلظت آن در خاک می‌باشد. به طور مشابه زوراراکس و کیلورون (18) دو بازدارنده نیترات‌سازی نیتراپیرین و پتاسیم تربیتی و کربنات را در دو خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت (آهکی و غیرآهکی) به همراه هیدروکسید آمونیوم مورد استفاده قرار دادند. نتایج آنها نشان داد اکسایش آمونیوم در خاک با گذشت زمان دقیقاً از یک معادله مرتبه اول پیروی می‌کند. همچنین گیوراد و مارول (6) در پژوهش‌های خود با کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD گزارش کردند که معادله مرتبه اول به خوبی قادر به توصیف سینتیک اکسایش آمونیوم در خاک است.

در تیمار اوهره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی دی‌سیانودی‌آمید معادله مرتبه اول ( $R^2 = 0/801 - 0/982$  و  $SE = 2/82 - 5/95$ ) با میانگین  $R^2 = 0/863$  و  $SE = 4/92$  به دلیل پایین بودن خطای استاندارد برآورد می‌تواند معادله مناسبی برای توصیف اکسایش آمونیوم در خاک‌های مورد مطالعه باشد (جدول 2). پژوهش‌های انجام شده در مورد سینتیک اکسایش آمونیوم در خاک در شرایط مختلف آزمایشی با و بدون کاربرد بازدارنده‌های نیترات‌سازی حاکی از آنست که معادلات مرتبه صفر (7) و مرتبه اول (6 و 18) قادر به توصیف سینتیک اکسایش آمونیوم در خاک بوده‌اند. در این بین و بر مبنای بررسی منابع انجام شده از معادله مرتبه دوم برای بررسی سینتیک اکسایش آمونیوم در خاک استفاده نشده است. بر مبنای نتایج حاصل از این تحقیق معادله مرتبه اول در تمام تیمارهای آزمایشی (شاهد، اوهره و اوهره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD)

جدول 2- ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادله‌های سینتیکی در توصیف اکسایش آمونیوم در تیمارهای مختلف در خاک‌های مورد مطالعه

Table 2- The coefficients of determination and standard error of the estimate of kinetic equations for describing ammonium oxidation in different treatments of studying soils

شماره خاک Soil number	تیمار Treatment	مرتبه صفر		مرتبه اول		مرتبه دوم	
		Zero order		First order		Second order	
		$R^2$	SE	$R^2$	SE	$R^2$	SE
1	شاهد (Control)	0.811	2.21	0.955	1.13	0.544	14.21
	اوهره (Urea)	0.738	7.04	0.896	6.01	0.972	4.69
	اوهره + DCD (Urea+DCD)	0.718	6.18	0.834	5.60	0.919	5.13
2	شاهد (Control)	0.771	2.35	0.947	1.05	0.457	8.69
	اوهره (Urea)	0.735	6.53	0.886	5.58	0.971	4.53
	اوهره + DCD (Urea+DCD)	0.673	6.47	0.801	5.95	0.897	5.69
3	شاهد (Control)	0.904	2.20	0.882	3.01	0.409	14.60
	اوهره (Urea)	0.904	2.20	0.882	3.01	0.409	14.60
	اوهره + DCD (Urea+DCD)	0.777	8.84	0.869	5.13	0.930	4.69
4	شاهد (Control)	0.898	0.62	0.851	1.20	0.405	3.83
	اوهره (Urea)	0.740	8.94	0.897	4.35	0.901	62.43
	اوهره + DCD (Urea+DCD)	0.983	2.05	0.982	2.82	0.916	13.20
5	شاهد (Control)	0.824	1.71	0.938	1.19	0.456	7.95
	اوهره (Urea)	0.725	7.30	0.866	5.99	0.960	4.87
	اوهره + DCD (Urea+DCD)	0.728	5.72	0.832	5.10	0.911	4.77
	میانگین (شاهد) Mean(Control)	0.841	1.81	0.915	1.51	0.454	9.85
	میانگین (اوهره) Mean (Urea)	0.768	6.40	0.903	4.98	0.843	18.22
	میانگین (اوهره + DCD) Mean (Urea+DCD)	0.775	5.25	0.863	4.92	0.914	6.69

مقادیر SE برحسب  $\text{mg kg}^{-1} \text{N-NH}_4^+$  و کلیه ضرایب تبیین ( $R^2$ ) در سطح اطمینان 5 درصد معنی‌دار هستند

SE values are in  $\text{mg kg}^{-1} \text{N-NH}_4^+$

All coefficients of determination are significant at the 5% level

آنها در آزمایشات خود یک رابطه خطی بین لگاریتم غلظت آمونیوم در خاک و زمان را نشان دادند. با توجه به مطالب فوق، نتایج حاصل از این تحقیق در مطابقت با نتایج تحقیقات زوراراکیس و کیلورون (18) و گیوراد و مارول (6) می‌باشد.

ضرایب سرعت معادله‌های سینتیکی برازش شده برای توصیف اکسایش آمونیوم در تیمارهای آزمایشی

ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی توصیف کننده اکسایش آمونیوم در تیمار شاهد، اوره و اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی دی‌سیانودی‌آمید مورد مطالعه در جدول 3 ارائه شده است. در تیمار شاهد دامنه تغییرات شیب معادله مرتبه اول ( $k_1$ ) 0/039 تا 0/044 عکس روز است که بیشترین مقدار در خاک شماره 2 و کمترین آن در خاک‌های شماره 1، 3 و 4 مشاهده شد. دامنه تغییرات عرض از مبدأ ( $a$ ) معادله مرتبه اول 3/35 تا 2/12 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در تیمار کود اوره دامنه تغییرات شیب معادله مرتبه اول

### ضرایب سرعت معادله‌های سینتیکی برازش شده برای توصیف اکسایش آمونیوم در تیمارهای آزمایشی

ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی توصیف کننده اکسایش آمونیوم در تیمار شاهد، اوره و اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی دی‌سیانودی‌آمید مورد مطالعه در جدول 3 ارائه شده است. در تیمار شاهد دامنه تغییرات شیب معادله مرتبه اول ( $k_1$ ) 0/039 تا 0/044 عکس روز است که بیشترین مقدار در خاک شماره 2 و کمترین آن در خاک‌های شماره 1، 3 و 4 مشاهده شد. دامنه تغییرات عرض از مبدأ ( $a$ ) معادله مرتبه اول 3/35 تا 2/12 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در تیمار کود اوره دامنه تغییرات شیب معادله مرتبه اول

بر کیلوگرم بود (جدول 3).  
بر اساس نتایج جدول 3 در تمامی خاک‌های مورد مطالعه ثابت سرعت در تیمار شاهد بیشتر از تیمار اوره و اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD است. در توضیح این مسئله باید گفت در معادله مرتبه اول مقدار ثابت سرعت به مقدار اولیه آمونیوم در خاک ( $A_0$ ) و مقدار آن در مدت خواباندن خاک ( $A_t$ ) وابسته است.

جدول 3- ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی در توصیف اکسایش آمونیوم در تیمارهای مختلف در خاک‌های مورد مطالعه

Table 3- The rate constants of kinetic equations for describing ammonium oxidation in different treatments of studying soils

شماره خاک Soil number	تیمار Treatment	مرتبه صفر Zero order		مرتبه اول First order		مرتبه دوم Second order	
		a (mg kg <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> )	k <sub>0</sub> (mg kg <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> day <sup>-1</sup> )	a (mg kg <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> )	k <sub>1</sub> (day <sup>-1</sup> )	a (mg kg <sup>-1</sup> N-NH <sub>4</sub> )	k <sub>2</sub> (1/mg kg <sup>-1</sup> day N-NH <sub>4</sub> )
1	شاهد (Control)	10.93	0.123	2.84	0.039	- 0.85	0.0410
	اوره (Urea)	43.94	0.310	3.79	0.010	0.20	0.0004
	اوره + DCD (Urea+DCD)	49.14	0.260	3.89	0.007	0.02	0.0002
2	شاهد (Control)	10.01	0.110	2.81	0.044	- 1.86	0.0830
	اوره (Urea)	41.02	0.290	3.72	0.010	0.22	0.0004
	اوره + DCD (Urea+DCD)	45.02	0.250	3.80	0.007	0.02	0.0002
3	شاهد (Control)	16.82	0.180	3.35	0.039	- 0.89	0.0390
	اوره (Urea)	50.71	0.340	3.95	0.010	0.17	0.0003
	اوره + DCD (Urea+DCD)	55.17	0.290	4.01	0.006	0.01	0.0002
4	شاهد (Control)	4.72	0.049	2.12	0.039	- 3.66	0.1570
	اوره (Urea)	36.16	0.400	3.78	0.030	- 0.36	0.0040
	اوره + DCD (Urea+DCD)	54.59	0.420	4.10	0.014	0.01	0.0006
5	شاهد (Control)	8.75	0.099	2.69	0.042	- 1.85	0.0830
	اوره (Urea)	40.05	0.320	3.69	0.012	0.23	0.0005
	اوره + DCD (Urea+DCD)	45.47	0.250	3.81	0.007	0.02	0.0002

تنهایی در تمامی خاک‌های مورد مطالعه شد. مقدار این افزایش 34/8، 31/6، 31/1، 25/1 و 40/4 روز به ترتیب در خاک‌های شماره 1، 2، 3، 4 و 5 بود. بیشترین مقدار افزایش نیمه عمر آمونیوم در خاک شماره 5 و کمترین آن در خاک شماره 4 مشاهده شد.

بر اساس نتایج جدول 4 در تمامی خاک‌های مورد مطالعه نیمه عمر آمونیوم در تیمار اوره بیشتر از تیمار شاهد می‌باشد بیشتر بودن نیمه عمر آمونیوم در تیمار اوره نسبت به تیمار شاهد به کمتر بودن ثابت سرعت معادله در تیمار اوره نسبت به تیمار شاهد مربوط است. از آنجایی که در معادله مرتبه اول نیمه عمر آمونیوم از تقسیم عدد 0/693 بر ثابت سرعت ( $k_1$ ) بدست می‌آید، بنابراین با کاهش ثابت سرعت در تیمار اوره نسبت به تیمار شاهد، نیمه عمر آمونیوم در تیمار اوره افزایش یافته است. این بدین مفهوم است که توان خاک در اکسایش زیستی آمونیوم محدود بوده و با کاربرد کود اوره در تیمار اوره نسبت به تیمار شاهد مدت زمان بیشتری طول کشیده تا نیمی از آمونیوم تبدیل به نیترات شود.

جدول 4- تاثیر بازدارنده نیترات‌سازی DCD بر نیمه عمر آمونیوم در خاک‌های مورد مطالعه (برحسب روز)

Table 4- The effect of nitrification inhibitor dicyandiamide on the ammonium half-time in studying soils (day)

شماره خاک	شاهد	اوره	اوره + DCD
Soil number	Control	Urea	Urea+DCD
1	17.7	64.2	99.0
2	15.7	66.0	97.6
3	17.7	69.3	100.4
4	17.5	23.0	48.1
5	16.2	55.9	96.3

افزایش نیمه عمر آمونیوم در خاک در نتیجه کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD به معنای افزایش مدت زمان حضور آمونیوم در خاک و به تبع آن کاهش روند اکسایش آن به نیترات است که می‌تواند منجر به کاهش هدر رفت آن از خاک شود. افزایش نیمه عمر آمونیوم در خاک در نتیجه کاربرد بازدارنده‌های نیترات‌سازی در تحقیقات انجام شده نیز مورد تایید قرار گرفته است. گیوراد و مارول (6) عنوان کردند نیمه عمر آمونیوم در خاک از 5/9 روز در تیمار سولفات آمونیوم به 231، 77 و 14 روز در تیمارهای حاوی بازدارنده نیترات‌سازی DCD به ترتیب در سطوح دمایی 10، 15 و 20 درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. لازم به ذکر است آنها از معادله مرتبه اول برای محاسبه نیمه عمر آمونیوم در خاک استفاده کردند. همچنین ایریگوین و همکاران (7) نشان دادند نیمه عمر آمونیوم در خاک در دمای 20 درجه سانتی‌گراد در شرایط کاربرد سولفات آمونیوم بدون بازدارنده نیترات‌سازی تنها 6/2 روز بوده در حالی که با کاربرد سولفات آمونیوم به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD این میزان به 18/3

از آنجایی که در خاک‌های تیمار شاهد مقدار اولیه آمونیوم نسبت به مقادیر آن در طی روزهای پس از خوابانیدن بیشتر است (بخشی از آمونیوم در طی فرایند نیترات‌سازی تبدیل به نیترات شده است) بنابراین حاصل عبارت ( $\ln A_0 - \ln A_t$ ) برای خاک‌های تیمار شاهد عدد بزرگی است که این امر باعث افزایش ثابت سرعت در خاک‌های تیمار شاهد شده است. اما در خاک‌های تیمار شده با اوره و اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD اگر چه مقادیر  $A_0$  و  $A_t$  در مقایسه با تیمار شاهد بیشتر است اما حاصل عبارت ( $\ln A_0 - \ln A_t$ ) عدد کوچک‌تری است که این امر باعث کاهش ثابت سرعت در این تیمارها شده است.

بر مبنای نتایج حاصله (جدول 3) در تمامی خاک‌های مورد مطالعه، شیب معادله مرتبه اول (مقدار ضریب  $k_1$ ، سرعت روزانه اکسایش آمونیوم) در تیمار اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD در مقایسه با اوره کمتر است. این امر بدین مفهوم است که کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD روند اکسایش آمونیوم به نیترات را کند کرده است. به طور مشابه گیوراد و مارول (6) با برازش معادله مرتبه اول برای توصیف اکسایش آمونیوم گزارش کردند که با کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD شیب خط که نشان دهنده سرعت اکسایش آمونیوم بود کاهش یافت. همچنین ایریگوین و همکاران (7) با برازش معادله سینتیکی مرتبه صفر برای توصیف اکسایش آمونیوم در یک خاک گزارش کردند که با کاربرد سولفات آمونیوم به همراه بازدارنده‌های نیترات‌سازی DCD و DMPP سرعت اکسایش روزانه آمونیوم (شیب معادله مرتبه صفر) در مقایسه با کاربرد این کود به تنهایی کاهش یافت که این نتیجه در مطابقت با نتایج این تحقیق است.

#### نیمه عمر آمونیوم در خاک

در جدول 4 نیمه عمر آمونیوم در خاک برآورد شده توسط معادله مرتبه اول در تیمارهای آزمایشی (شاهد، اوره، اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD) در خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. دامنه تغییرات نیمه عمر آمونیوم در تیمار شاهد 15/7 تا 17/7 روز است که بیشترین مقدار آن مربوط به خاک‌های شماره 1 و 3 و کمترین مقدار مربوط به خاک شماره 2 است. در تیمار کود اوره، نیمه عمر آمونیوم از 23/0 تا 69/3 روز تغییر می‌کند که بیشترین مقدار آن مربوط به خاک شماره 3 و کمترین مقدار مربوط به خاک شماره 4 است. نیمه عمر آمونیوم در تیمار اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD از 48/1 تا 100/4 روز تغییر می‌کند که بیشترین مقدار آن مربوط به خاک شماره 3 و کمترین مقدار مربوط به خاک شماره 4 است. بر مبنای نتایج حاصله کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD به همراه کود اوره منجر به افزایش نیمه عمر آمونیوم در مقایسه با کاربرد کود اوره به

اضافه کردن 15 میکروگرم DCD به هر گرم خاک بود. همچنین مقادیر شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی در این پژوهش از مقادیر مشاهده شده توسط گیوراد و مارول (6) کمتر بود. آنها گزارش کردند که شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی در شرایط آزمایش آنها حدود 80 درصد در نمونه‌برداری 50 روز پس از کاربرد DCD در دمای 20 درجه سانتیگراد بوده است که دلیل این مسئله به تفاوت خاک‌های مورد مطالعه به لحاظ ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی و شرایط متفاوت اجرای این دو پژوهش ارتباط دارد. مطالعات انجام شده درباره تاثیر خصوصیات خاک بر کارایی بازدارنده نیترات‌سازی 3 و 4 دی متیل پیرازول فسفات نشان داده است که برخی خصوصیات خاک از قبیل بافت، درصد کربن آلی، نیتروژن کل، فعالیت آنزیم کاتالاز و گنجایش تبادل کاتیونی تاثیر معنی‌داری بر کارایی این بازدارنده دارند (1).

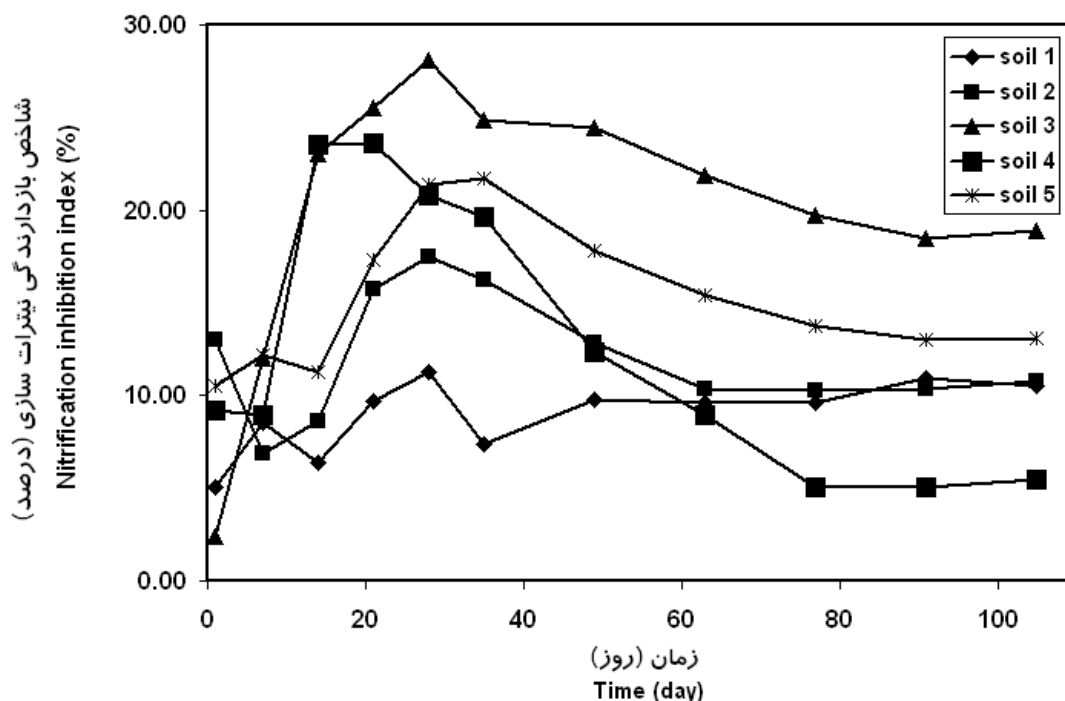
بر اساس نتایج این تحقیق در تمامی خاک‌های مورد مطالعه، شیب معادله مرتبه اول (مقدار ضریب  $k_1$  سرعت روزانه اکسایش آمونیوم) در تیمارهای اوره به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD در مقایسه با کاربرد آن بدون بازدارنده کمتر است. این امر نشان دهنده آنست که کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD روند اکسایش آمونیوم به نیتريت را کند کرده است.

روز افزایش یافته است. این محققین از معادله مرتبه صفر برای محاسبه نیمه عمر آمونیوم در خاک استفاده کردند.

### شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی

در شکل 1 شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی در خاک‌های مختلف (شماره 1 تا 5) در طول دوره آزمایش ارائه شده است. نتایج نشان داد شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی تحت تاثیر نوع خاک و زمان نمونه-برداری قرار داشت. در غالب خاک‌های مورد مطالعه شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی ابتدا با شیب تندی افزایش یافته و سپس با شیب ملایمی کاهش یافته و در انتهای دوره آزمایش تقریب حالت ثابت به خود گرفته است. به طور مشابه گیوراد و مارول (6) روند مشابهی را با کاربرد بازدارنده نیترات‌سازی DCD در خاک در شرایط آزمایشگاهی مشاهده کردند که با نتایج تحقیق حاضر همسو است.

لازم به ذکر است مقدار حداکثر شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی مشاهده شده در این تحقیق (11/3) درصد در خاک شماره 1 تا 28/1 درصد در خاک شماره 3 هر دو در زمان نمونه‌برداری 28 روز پس از کاربرد کود) در محدوده مقادیر مشاهده شده توسط گیوراد و همکاران (5) بود. آنها عنوان کردند تحت شرایط خوابانیدن خاک با دمای 28 درجه سانتی‌گراد شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی بعد از 15 روز خوابانیدن 38 درصد و بعد از یک ماه خوابانیدن 16 درصد به دنبال



شکل 1- تاثیر بازدارنده نیترات‌سازی DCD بر شاخص بازدارندگی نیترات‌سازی در خاک‌های مورد مطالعه

Figure 1- The effect of nitrification inhibitor dicyandiamide on the nitrification inhibition index in studying soils

راحتی در خاک حرکت کرده و قادر است به آب‌های زیرزمینی راه یابد. از طرف دیگر فرایند نیترات‌زدایی با تبدیل نیترات به گاز دی‌اکسید نیترو در تخریب لایه ازن و گرمایش کره زمین نقش بسزایی دارد. از این رو استفاده از بازدارنده نیترات‌سازی DCD از لحاظ مسائل کشاورزی و زیست محیطی می‌تواند دارای اهمیت زیادی باشد.

بر مبنای نتایج حاصله کاربرد اووه به همراه بازدارنده نیترات‌سازی DCD منجر به افزایش نیمه عمر آمونیوم در مقایسه با کاربرد آن بدون بازدارنده در تمامی خاک‌های مورد مطالعه شد. افزایش مدت زمان حضور آمونیوم در خاک می‌تواند در افزایش راندمان مصرف نیتروژن در کشاورزی و کاهش هدررفت نیترات موثر باشد. نیترات به

## منابع

- 1- Barth G., Tucher S.V., and Schmidhalter U. 2001. Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor. *Biology and Fertility of Soils*, 34: 98-102.
- 2- Bremner J.M. 1996. Nitrogen-total. p. 1085-1121. In: D.L. Sparks (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA and ASA, Madison, WI.*
- 3- Chien S.H., Clayton W.R., and Mc Clellan G.H. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rock in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 260-264.
- 4- Gee G.H., and Bauder J.W. 1986. Partical size analysis. p. 383-411. In: A. Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. SSSA. Madison, WI.*
- 5- Guiraud G., Marol C., and Thibaud M.C. 1989. Mineralization of nitrogen in the presence of nitrification inhibitor. *Soil Biology and Biochemistry*, 21: 29-34.
- 6- Guiraud G., and Marol C. 1992. Influence of temperature on mineralization kinetics with a nitrification inhibitor (mixture of dicyandiamide and ammonium thiosulphate). *Biology and Fertility of Soils*, 13: 1-5.
- 7- Irigoyen I., Muro J., Azpilicueta M., Aparicio-Tejo P.M., and Lamsfus C. 2003. Ammonium oxidation kinetics in the presence of nitrification inhibitors DCD and DMPP at various temperatures. *Australian Journal of Soil Research*, 41: 1177-1183.
- 8- Loeppert R.H., and Sparks D.L. 1996. Carbonate and gypsum. p. 437-474. In: D.L. Sparks (ed.) *Method of Soil Analysis. Part 3. SSSA. Madison, WI.*
- 9- McCarty G.W., and Bremner J.M. 1989. Laboratory evaluation of dicyandimide as a soil nitrification inhibitor. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20: 2049-2065.
- 10- Mulvaney R.L. 1996. Nitrogen-inorganic forms. p. 1123-1184. In: D.L. Sparks (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA and ASA, Madison, WI.*
- 11- Nelson D.W., and Summers L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. p. 961-1010. In: D.L. Sparks (ed.) *Method of Soil Analysis. Part 3. SSSA. Madison, WI.*
- 12- Rhoades J.D. 1986. Cation exchange capacity. p. 149-157. In: A.L. Page et al (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. SSSA and ASA, Madison, WI.*
- 13- Rhodes J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. p. 417-435. In: D.L. Sparks (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA. Madison, WI.*
- 14- Sparks D.L., and Jardine P.M. 1984. Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Science*, 138: 115-122.
- 15- Sparks D.L. 1985. Kinetics of ionic reaction in clay minerals and soil. *Advances in Agronomy*, 38:231-266.
- 16- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. p. 475-483. In: D.L. Sparks (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA and ASA, Madison, WI.*
- 17- Zerulla W., Barth T., Dressel J., Von Locquenghien K.E.K.H., Pasda G., Radle M., and Wissemeier A.H. 2001. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) –a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. *Biology and Fertility of Soils*, 34: 79-84.
- 18- Zourarakis D., and Killorn R. 1990. The efficacy of two nitrification inhibitors at high temperature in two Iowa soils. *Soil Science*, 149: 185-190.



## Ammonium Oxidation Kinetics in the Presence of Nitrification Inhibitor Dicyandiamide (DCD) in some Calcareous Soils of Chaharmahal va Bakhtiari Province

R. Kazemi<sup>1\*</sup>- Sh. Kiani<sup>2</sup>

Received: 07-10-2014

Accepted: 08-11-2015

**Introduction:** Nitrification inhibitors (NIs) are compounds that retard the biological oxidation of ammonium to nitrite by depressing the activity of *Nitrosomonas* bacteria in the soil. Many popular NIs such as nitrapyrine (NP), dicyandiamide (DCD) and 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) are produced and used in agricultural soils. Dicyandiamide is a very popular NI in some of the world countries. It delays nitrification process in the soil through its bacterial static property. It is easy to blend with commercial fertilizers such as urea, due to its low volatile nature. Application of urea in combination with nitrification inhibitor DCD lengthens nitrogen presence in soil as ammonium form. It has several beneficial effects for agriculture and enhances environmental protection. Studying the ammonium oxidation kinetics in the presence of nitrification inhibitor DCD can provide the experts in agriculture with very useful information regarding the ammonium durability in different soils. This research has been done to study the effect of using NI dicyandiamide on the kinetics of ammonium loss in some calcareous soils of Chaharmahal Va Bakhtiari province, Iran.

**Materials and Methods:** This research was conducted as factorial using completely randomized design with two factors of nitrogen fertilizer type and soil type with three replications at laboratory conditions. In this experiment, nitrogen fertilizer type included 2 levels of: 1- urea 2- urea plus nitrification inhibitor DCD (3.2%). A no added nitrogen fertilizer was considered as control treatment. The soil factor also consisted of 5 different soils with a wide variation in soil physical and chemical characteristics. Five selected soils were non-saline ( $EC_{1:2}=0.14-0.76$  dS  $m^{-1}$ ) and alkaline ( $pH_{1:2}=7.5-8.2$ ). Organic carbon and cation exchange capacity (CEC) ranged from 0.48 to 2.34% and 10 to 30  $cmol_c$   $kg^{-1}$ , respectively. The dose of applied nitrogen in all experimental treatments was 50  $mg$   $kg^{-1}$  N as urea. Forty-five containers containing different soils were incubated at 20°C for 105 days. At 1, 7, 14, 21, 28, 35, 49, 63, 77, 91 and 105 days after adding urea and urea+DCD, soil subsamples were extracted to determine ammonium content. The ammonium concentration (extracted with 0.5 M  $K_2SO_4$ ) was determined colourimetrically using a spectrophotometer at a wavelength of 667 nm. Then zero, first and second order equations were calibrated on the residual ammonium in the soil using SAS 8.02 and the best equation was selected on the basis of coefficients of determination ( $R^2$ ) and standard error of the estimate (SE). In addition, ammonium half-time and nitrification inhibitor index were calculated.

**Results and Discussion:** The results indicated that the first order equation was able to describe ammonium oxidation kinetics of the soil in all of the experimental treatments (control, urea and urea+DCD). The average values of  $R^2$  and SE of first order equation were 0.915 and 1.51 in control, 0.903 and 4.98 in urea treatment and 0.863 and 4.92 in urea+DCD treatment, respectively. It means that ammonium oxidation kinetics is dependent on the ammonium concentration in soil. In all study soils, the slope of the first order equation in the urea treatment with DCD has been less in comparison to similar treatment but without NI. This may be explained by the fact that application of DCD has slowed down the process of ammonium oxidation to nitrite. The application of urea with DCD resulted in increase of ammonium half-life (calculated with first order equation) in the soil comparing to urea fertilizer without NI in all of the studied soils. The amount of this increase for DCD was 34.8, 31.6, 31.1, 25.1 and 40.4 days for the soils number of 1, 2, 3, 4, and 5, respectively. Increasing the presence of ammonium in soil can be considerable for agricultural and environmental purposes. The maximum nitrification inhibitor indexes were 11.3% and 28.1% after 28 days of incubation in soils number 1 and 3, respectively. These nitrification inhibitor index values are in agreement with observations by other researchers.

**Conclusion:** The results showed that nitrification inhibitor DCD is compound with a high capacity for extending ammonium presence in studying soils under conditions of this experiment. However, its efficiency was dependent to physical and chemical properties of soil. According to the results, first order equation was the best equation for describing ammonium oxidation kinetics in tested soils fertilized with urea and urea+DCD.

1 and 2- Former MS.c. Student and Assistant Professor of Soil Science, College of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord  
(\*- Corresponding Author Email: rozakazemi1702@yahoo.com)

**Keywords:** Ammonium Half- Life, First Order Equation, Nitrification Inhibitor Index