

بررسی مقدار جذب نیترات از چهار کود نیتروژنه و شبیه‌سازی حرکت آن در خاک لومی شنی با نرم‌افزار هایدروس یک بعدی

مریم بیات ورکشی^{۱*}، حمید زارع ابیانه^۲ و شهریار مهدوی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۵)

چکیده

در این تحقیق، آزمایشی به صورت فاکتوریل و بر پایه طرح کاملاً تصادفی در یک خاک لومی شنی تحت کشت سیب زمینی با نرم‌افزار هایدروس با دو فاکتور نوع کود نیتروژن در ۴ سطح (اوره، نانوکلیت نیتروژن، نانوکلیت نیتروژن گوگردار و اوره با پوشش گوگردی) و مقدار نیتروژن در ۳ سطح (۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار) صورت گرفت. نتایج برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های نیترات خاک نشان داد که این مدل در هر سه سطح کود مصرفی با کمترین مجموع مربعات (SSQ)، داده‌های تیمارهای نانوکلیت نیتروژن و نانوکلیت نیتروژن گوگردار را توصیف می‌نماید. بیشترین مقدار ضریب K_d فروندلیچ در سطح ۴۶ کیلوگرم نیتروژن به کود نانوکلیت نیتروژن معادل ۰/۱۴، در سطح ۹۲ کیلوگرم معادل ۰/۱۷ به کود نانوکلیت نیتروژن و در سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن برابر ۰/۱۹ به دو کود نانوکلیت نیتروژن و نانوکلیت نیتروژن گوگردار تعلق داشت. ضمن آن که افزایش مقدار کود مصرفی در همه تیمارها منجر به افزایش ظرفیت جذب نیترات خاک شد. نتایج شبیه‌سازی حرکت نیترات نشان داد که کمترین مقدار خطا ($NRMSE = 0/07$) و بیشترین ضریب تبیین ($R^2 = 0/999$)، به سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار مربوط به تیمار کود نانوکلیت نیتروژن گوگردار بود. بالاترین $NRMSE$ و کمترین R^2 در شبیه‌سازی حرکت نیترات هر سطح تیمارهای کودی به تیمار کود اوره تعلق داشت. در مجموع نتایج نشان داد استفاده از نانو کودهای نیتروژن باعث شستشوی کمتر نیترات و افزایش نگهداشت آن در خاک می‌شود.

کلمات کلیدی: اوره، اوره با پوشش گوگردی، فروندلیچ، نانوکلیت نیتروژن

۱- استادیار مهندسی منابع آب دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر (مکاتبه کننده)

۲- دانشیار گروه مهندسی آب دانشکده کشاورزی دانشگاه بوعلی سینا

۳- استادیار گروه خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر

*پست الکترونیک: m.bayat.v@malayeru.ac.ir

مقدمه

نیتروژن از جمله عناصر غذایی است که زیادی مصرف آن موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و کمبود آن سبب محدودیت رشد گیاهان زراعی می‌شود. به‌رغم پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه مصرف بهینه نیتروژن نتایج بسیاری از گزارش‌ها حاکی از هدررفت نیتروژن، از راه نیترات‌زدایی، تصعید و آبشویی است (Zare Abyaneh & Bayat Varkeshi, 2015). محققان اعتقاد دارند به‌کارگیری کودهایی با ساختار جدید مانند نانوکودها و پوشش‌دار کردن آن‌ها از اثرات نامطلوب آلودگی محیط زیست، خاک و آب می‌کاهد (Naderi & Danesh Shahraki, 2010). Ziaeyan & Keshavarz, 2011. نانوکودها با ساختاری نانو سفیری و کودهای پوشش‌دار با ساختاری پوسته‌ای علاوه بر نقش تغذیه‌ای به‌واسطه‌ی رهایش کند، مانع آبشویی می‌شوند (Kandil et al., 2010). Cui et al., 2006. Jafarzade et al., 2013. عابدی کوپایی و همکاران (Abedi-Koupai et al., 2008) نوعی کود کم‌مصرف با پوشش پلیمری اتیلین وینیل استات جهت آزادسازی آهسته یون آهن در محیط خاک ایجاد کردند. زارع ابیانه و بیات ورکشی (Zareabyaneh & Bayat Varkeshi, 2014) با کاربرد کود نانوکلیت نیتروژن و کود اوره در کشت گلخانه‌ای سیب‌زمینی دریافتند، عملکرد بیشتر محصول و آبشویی کمتر نیترات در کود نانوکلیت نیتروژن نسبت به کود اوره معنی‌دار بود. رستم‌زاده و همکاران (Rostamzadeh et al., 2013) با مقایسه مصرف کودهای اوره، اوره با پوشش گوگردی، نیترات آمونیم و سولفات آمونیم در رشد و عملکرد خیار سبز در شرایط گلخانه، دریافتند بیشترین عملکرد میوه، طول میوه و تعداد میوه از مصرف کود اوره با پوشش گوگردی حاصل گردید. آنان دلیل این امر را کاهش آبشویی و تبخیر نیتروژن از منبع کود اوره با پوشش گوگردی عنوان نمودند.

شبیه‌سازی عددی و تجزیه و تحلیل توزیع مواد غذایی به‌کمک مدل‌های مرتبط نیز یک روش موثر در بهینه‌سازی مدیریت نیتروژن در مزرعه است. در

سال‌های اخیر مدل‌های شبیه‌ساز گوناگونی ارائه شده که نرم‌افزار هایدروسیکی از این مدل‌های تحت ویندوز برای شبیه‌سازی انتقال املاح در محیط متخلخل خاک است. مدل‌سازی انتقال نیتروژن در منطقه وسیعی از ناحیه جریان غیراشباع در مجاورت یک سیستم فاضلاب توسط هیت‌ول و کرای (Heatwole & Cray, 2007) به‌وسیله نرم‌افزار هایدروس¹ صورت گرفت. نتایج حاکی از توانایی نرم‌افزار مذکور در تخمین نیترات آبشویی به آب‌های زیرزمینی و سرعت دنیتریفیکاسیون با فاصله اطمینان بیش از ۹۵ درصد بود. شبیه‌سازی انتقال آب و نیتروژن در یک مزرعه پیاز به‌روش آبیاری شیاری معمولی و متناوب توسط کرویزر و همکاران (Crevoisier et al., 2008) انجام گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از نرم‌افزار هایدروس برای بررسی و شبیه‌سازی انتقال نیترات در سیستم کودآبیاری ضروری است و نرم‌افزار هایدروس در صورت کالیبره شدن صحیح، امکان بررسی اثرات نوع روش آبیاری، آبشویی و زهکشی نیتروژن در شرایط مزرعه را دارد. توانایی نرم‌افزار هایدروس در شبیه‌سازی حرکت آب در خاک و آبشویی نیترات در مطالعه سیلوا و همکاران (Silva et al., 2005) بررسی شد. نتایج نشان داد که این مدل به‌خوبی قادر به تفسیر رابطه آبشویی نیترات با ویژگی خاک‌ها، در کاربری‌های متفاوت اراضی بود. فونتز و همکاران (Fuentes et al., 2008) کاربرد نرم‌افزار هایدروس در حرکت نیترات فاضلاب در یک خاک آتشفشانی و خاکستر آن‌را بررسی کردند. نتایج نشان داد خاک‌های آتشفشانی توانایی حفظ نیترات و آزادسازی تدریجی آن را دارند. جلالی و همکاران (Jellali et al., 2010) برای ارزیابی خطر استفاده از فاضلاب در تغذیه آب‌های زیرزمینی، جذب آمونیوم را در ستون‌هایی از خاک مطالعه و با نرم‌افزار هایدروس یک بعدی به‌عنوان یک ابزار مناسب شبیه‌سازی نمودند. مرادزاده و همکاران (Morad Zadeh et al., 2013) به بررسی کارایی نرم‌افزار هایدروس یک بعدی در شبیه‌سازی

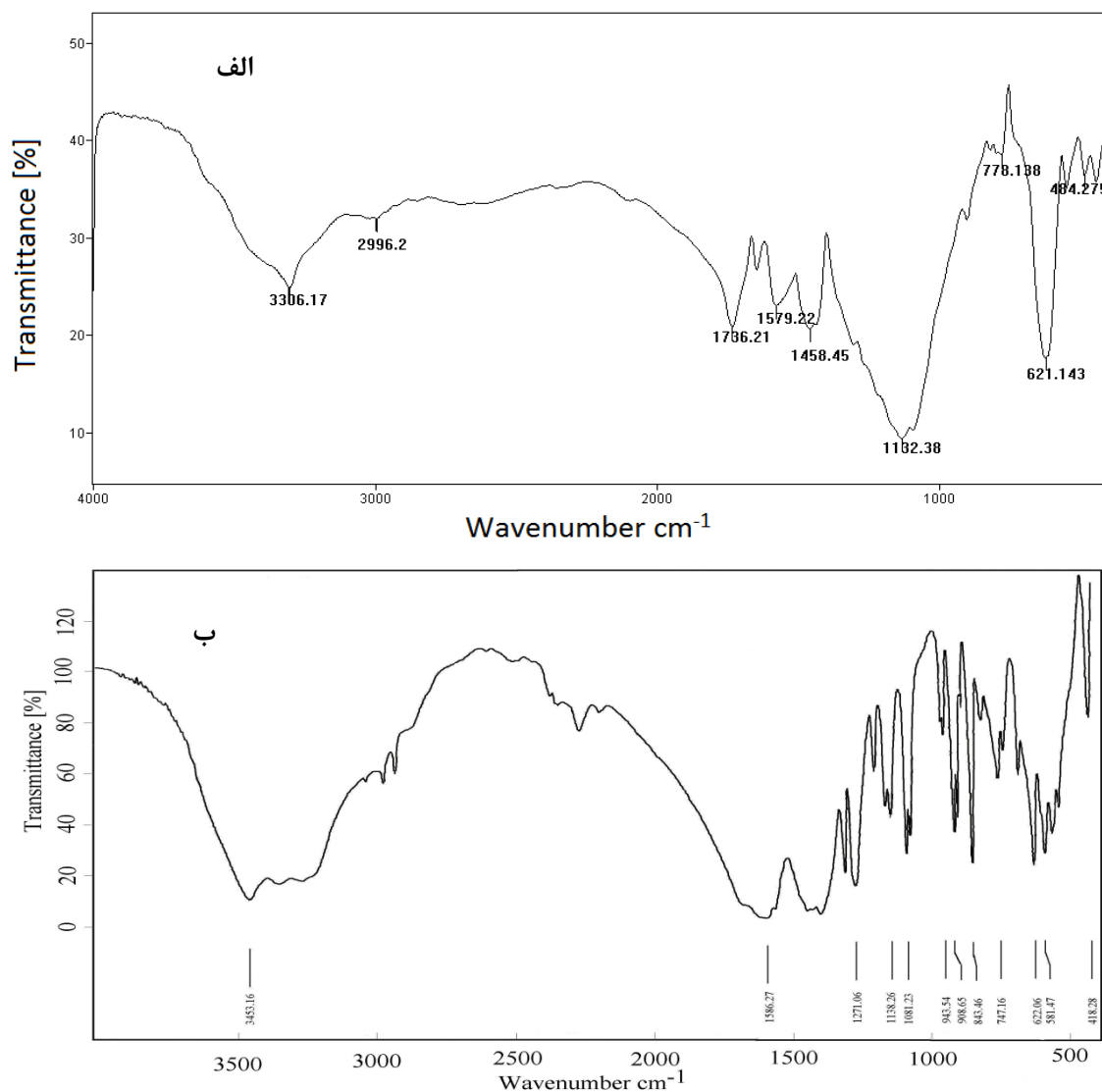
1- Hydrus

مواد و روش‌ها

به‌منظور شبیه‌سازی حرکت نیترات و ارزیابی ماندگاری آن در خاک، آزمایش گلخانه‌ای با دو فاکتور نوع کود نیتروژن در ۴ سطح، مقدار نیتروژن در ۳ سطح در مقایسه با تیمار بدون اعمال کود (شاهد) و سه تکرار در دانشگاه بوعلی سینا طی سال ۱۳۹۲ صورت پذیرفت. غده‌های سیب‌زمینی رقم آگریا در ۳۶ عدد لایسیمتر به قطر ۵۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۹۰ سانتی‌متر در اول تیرماه، در عمق ۱۰ سانتی‌متری خاک کشت و برداشت آن‌ها با رعایت دور آبیاری ۷ روزه با ۱۶ مرحله آبیاری در اول آبان ماه سال ۱۳۹۲ انجام شد. کودها به‌صورت اوره (U)، نانوکلیت نیتروژن (NNC)، نانوکلیت نیتروژن گوگردار (SNNC) و اوره با پوشش گوگردی (SCU) به شکل کودآبیاری بر سطح خاک در دو نوبت زمان کاشت و زمان گلدهی داده شدند (Parvizi *et al.*, 2010). نانوکلیت نیتروژن و نانوکلیت نیتروژن گوگردار هر یک حاوی ۲۷ درصد نیتروژن، اوره با پوشش گوگردی ۳۶ درصد نیتروژن و اوره ۴۶ درصد نیتروژن در سه سطح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار بودند. بدین منظور ۱۷۰، ۳۴۱ و ۵۱۱ لیتر در هکتار کودهای نانو، ۱۲۸، ۲۵۶ و ۳۸۳ کیلوگرم در هکتار اوره پوشش‌دار و ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ کیلوگرم بر هکتار اوره به‌کار گرفته شد. سطوح نیتروژن مورد استفاده براساس توصیه محققین جهت کشت سیب‌زمینی در منطقه مورد مطالعه بود (Parvizi *et al.*, 2010, Yazdan Douste, 2003). ابعاد نانوکلیت نیتروژن و نانوکلیت نیتروژن گوگردار بر اساس تاییدیه اداره ثبت اختراعات آمریکا با شماره US20120100372، ۱۰ نانومتر بود. کودهای نانوکلیت از مرکز تحقیقات صدور احراز شرق (سهامی خاص) تهیه گردید. طیف-سنجی مادون قرمز (IR) کودهای نانوکلیت نیتروژن که نشانه ویژگی‌های اپتیکی و وجود گروه‌های آلی است در شکل ۱ آمده است.

آبشویی یون نیترات در یک خاک لوم شنی تیمار شده با زئولیت پرداختند. نتایج نشان داد، افزودن زئولیت پتاسیمی به خاک باعث کاهش شستشوی نیترات و افزایش نگهداشت آن در خاک می‌شود. چوتپانتارات و همکاران (Chotpantararat *et al.*, 2011) نرم‌فزار هایدرسوس یک بعدی را برای شبیه‌سازی انتقال عمودی نیترات در اراضی شالیزاری با موفقیت مورد آزمون قرار دادند. آنان هم‌چنین گزارش نمودند که بخش غیراشباع خاک نقش مهمی در انتقال و جابجایی نیترات از لایه‌های بالا به لایه‌های زیرین دارد.

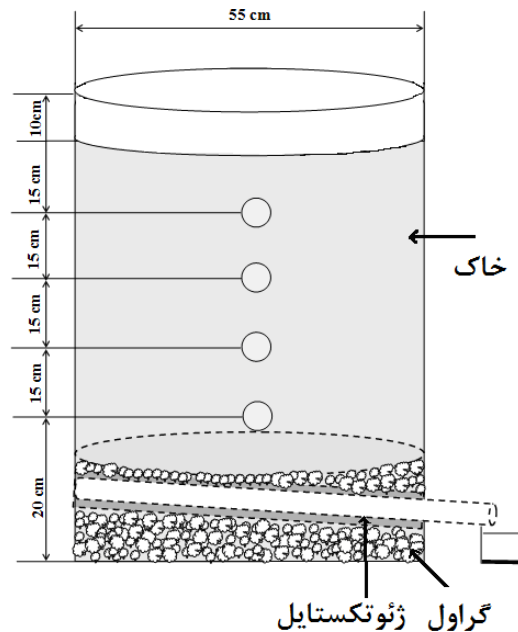
نیتروژن، از اجزای مهم چرخه رشد گیاهان و شکل نیترات آن شاخصی از وقوع سمیت در تولیدات کشاورزی و آلودگی آب‌های زیرزمینی است. انتقال و تبدیل نیتروژن به شکل‌های نیترات، نیتريت و آمونیوم به‌عوامل متعددی بستگی دارد که متفاوت بودن ساختار کودها به‌واسطه تفاوت رفتاری آن‌ها اهمیت زیادی دارد. در مقایسه با کود اوره، مطالعات اندکی در مورد جذب نیتروژن در کودهای پوشش‌دار و نانوکودها شده است. بنابراین مطالعه رفتار جذب، کمی‌نمودن رفتار جذب و مدل‌سازی رفتار جذب نیتروژن با نرم‌افزار هایدرسوس یک بعدی برای چهار کود اوره، اوره با پوشش گوگردی، نانوکلیت نیتروژن گوگردار و نانوکلیت نیتروژن از اهداف مورد بررسی در این پژوهش است. با توجه به ضرورت توصیه غذایی در اکثر کشت‌ها و تحقیقات محدود در رابطه با کارایی نانوکودها به‌ویژه نانوکودهای نیتروژن، انتظار می‌رود، نتایج این مطالعه در انتخاب نوع و مقدار کودهای نیتروژنه مناسب، نقش بسزایی داشته باشد.



شکل ۱- تصویر طیف‌سنجی مادون قرمز نانوکلیت نیتروژن (تصویر الف) و نانوکلیت نیتروژن گوگردار (تصویر ب)
 Fig.1. The IR image of NNC (up) and SNNC (down)

متر از ۲۰ سانتی‌متری کف تا ۱۰ سانتی‌متری لبه بالایی روی بدنه لایسیمترها ایجاد شد. در قسمت تحتانی هر لایسیمتر یک لوله زهکش از جنس پلی‌اتیلن با پوششی از شن و یک لایه ژئوتکستایل تعبیه گردید (شکل ۲).

بافت بستر لومی شنی، حاصل ترکیبی از خاک و ماسه به نسبت ۵ به ۳ به‌عنوان بافتی سبک بود که پس از آماده‌سازی به لایسیمترها انتقال یافت. هدف از تهیه این بستر، ایجاد شرایط مناسب برای رشد بهتر غده‌های سیب‌زمینی بود. برای پایش نفوذ عمقی نیترات‌هاک در فصل رشد، سوراخ‌هایی به‌فاصله ۱۵ سانتی-



شکل ۲- مشخصات لایسیمترهای مورد استفاده

Fig.2. The used Lysimeters characteristics

آب به‌طور عمده به‌صورت عمودی صورت گیرد. لذا با فرض حرکت یک بعدی نیترات در خاک و از طرفی با توجه به قابلیت بالای شبیه‌سازی نرم‌افزار هایدروس یک بعدی در مطالعات آب و خاک توسط بسیاری از محققین، در این مطالعه نیز از این نرم‌افزار استفاده گردید (Moradzadeh *et al.*, Salamati *et al.*, 2016). شبیه‌سازی تغییرات نیترات خاک با نرم‌افزار هایدروس یک بعدی بر مبنای حل عددی معادله ریچاردز به روش عناصر محدود در قالب معادله جابه‌جایی-انتشار یک بعدی املاح (CDE) جهت تحلیل شرایط غیراشباعی خاک صورت گرفت. این مدل توسط سیمونک و همکاران (Simunek *et al.*, 1998) از آزمایشگاه شوری خاک آمریکا برای بررسی حرکت آب، املاح و گرما در محیط خاک بسط و توسعه یافت. به‌منظور طراحی ساختار نرم‌افزار هایدروس یک بعدی، ابتدا پارامترهای هیدرولیکی خاک تعیین شد. جهت تخمین پارامترهای هیدرولیکی خاک در ابتدا از مدل Rosetta استفاده شد. اما هدایت هیدرولیکی تخمین زده شده توسط این نرم‌افزار بسیار پایین بود که به نرم‌افزار هایدروس یک بعدی اجازه نمی‌دهد توصیف خوبی از توزیع

دور آبیاری ۷ روز و در مجموع ۱۶ مرحله آبیاری انجام شد که در هر نوبت آبیاری ۱۰ لیتر آب به‌روش غرقابی با آبپاش دستی، به‌تدریج به‌سطح خاک اضافه شد. برای بررسی تغییرات ماهانه غلظت نیترات خاک در طول فصل رشد با برداشت نمونه خاک در چهار عمق ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ سانتی‌متر، از ۲۴ ساعت پس از کود آبیاری تا اتمام دوره رشد، مقادیر نیترات و رطوبت خاک اندازه‌گیری گردید. برای جلوگیری از فعالیت باکتری‌ها و تاثیر بر مقدار نیترات، نمونه‌های خاک به سرعت به آزمایشگاه منتقل و عصاره اشباع آن‌ها در یخچال در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. اندازه‌گیری نیترات نمونه‌ها حداکثر طی ۴ روز، به‌روش رنگ‌سنجی با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل U.V Jesco 7800 در طول موج ۴۰۰ میکرومتر انجام شد (Mulvaney, 1996). مقدار عملکرد نیز با برداشت غده‌های هر تیمار و توزین آن‌ها در مساحت مشخص لایسیمترها و تبدیل به واحد سطح به‌دست آمد.

در این پژوهش بیشتر بودن ارتفاع لایسیمتر نسبت به عرض (حدود دو برابر)، سبک بودن بافت خاک و پخش سطحی آب به‌جای پخش نقطه‌ای موجب گردیده است که حرکت افقی آب کمتر شده و حرکت

درصد اندازه ذرات خاک از معادله ون‌گنوختن در نرم‌افزار Rosseta به‌دست آمد. پارامترهای جذب آب توسط گیاه سیب‌زمینی از معادله فدس و همکاران (Feddes *et al.*, 1998) از جعبه ابزار مدل تعیین شد. جدول ۱، برخی خصوصیات خاک عصاره اشباع خاک استفاده و جدول ۲ خصوصیات شیمیایی آب آبیاری را نشان می‌دهند.

نیترات در نیم‌رخ خاک ارائه دهد. زیرا Rosetta فقط براساس ویژگی‌های بافت خاک محاسبات را انجام می‌دهد و نمی‌تواند تخمین خوبی از هدایت هیدرولیکی اشباع خاک در شرایط واقعی ارائه دهد (Naghavi *et al.*, 2012). بنابراین مقدار هدایت هیدرولیکی اشباع با تکرار سه نمونه از خاک محل آزمایش به روش بار ثابت در آزمایشگاه خاک‌شناسی تعیین شد. معادله منحنی رطوبتی خاک براساس

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و هیدرولیکی خاک مورد استفاده
Table 1: Chemical, physical and hydraulical characteristics of used soil

هیدرولیکی Hydraulical			شیمیایی Chemical										فیزیکی Physical			ویژگی			
هدایت هیدرولیکی اشباع	ضریب پیوستگی منافذ	عوجاج	رطوبت اشباع	رطوبت باقیمانده	نیترات	اسیدیته	هدایت الکتریکی عصاره اشباع نسبت سدیم	جذبی	سولفات	کلر	بی‌کربنات	کلسیم	منیزیم	سدیم	رسی		سیلت	شن	Characteric
hydraulic conductivity	Coefficient of Continuity of pores	Distortion	Saturation moisture	Residual moisture	Nitrate	Acidity	Electrical conductivity	Sodium absorption ratio	Sulfate	Chlorine	Bicarbonate	Calcium	Magnesium	Sodium	Clay	Silt	Sand	Unit	
(cm h ⁻¹)	(-)	(-)	(cm ⁻¹)	(cm ³ cm ⁻³)	mg/Kg	(-)	(dS/m)	(-)	(-)	(-)	(meq/L)	(meq/L)	(meq/L)	(meq/L)	(meq/L)	(meq/L)	(meq/L)	%	Unit
K _s	n	l	α	θ _s	θ _r	NO ₃	pH	EC _e	SAR	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	C	Si	S	Symbol
4.708	1.4312	0.5	0.0207	0.315	0.0597	45.2	7.4	1.7	4.04	31	132	42	140	28	37	19	21	60	Value

جدول ۲- ویژگی‌های شیمیایی آب آبیاری مورد استفاده
Table 2: Chemical characteristics of used water

مقدار	نماد	ویژگی
Value	Symbol	Characterice
0.93	Na ⁺	Sodium (meq/l) سدیم
1.9	Mg ²⁺	Magnesium (meq/l) منیزیم
4.5	Ca ²⁺	Calcium (meq/l) کلسیم
4.3	CO ₃ ²⁺	Bicarbonate (meq/l) بی‌کربنات
1.8	Cl ⁻	Chlorine (meq/l) کلر
1.23	SO ₄ ²⁻	Sulfate (meq/l) سولفات
0.52	SAR	SAR نسبت سدیم جذبی (-)
0.73	EC	EC هدایت الکتریکی (dS/m)
8.3	pH	pH اسیدیته (-)

قبل از کشت به عنوان شرایط اولیه به نرم افزار اعمال گردید. شرط مرزی بالا دست جریان شامل مرز با عمق جریان معلوم در مدت زمان آبیاری و شرط مرزی اتمسفری بعد از اتمام آبیاری تا ابتدای دور آبیاری بعدی و برای املاح (نیترات) شرط مرزی کوشی^۶ یعنی شدت جریان نمکها^۷ بود. در مرز تحتانی شرط مرزی زهکشی آزاد برای جریان، شرط گرادیان صفر^۸ برای املاح و در مرزهای جانبی شرط مرزی نفوذناپذیر اعمال شد.

عملیات واسنجی نرم افزار هایدروس یک بعدی با استفاده از داده‌های واقعی اندازه‌گیری شده حاصل هر تیمار انجام گرفت. برای این منظور اقدام به مقایسه نتایج با مقادیر مشاهداتی تا عمق ۶۰ سانتی‌متر به صورت دستی و با قضاوت مهندسی شد. به همین ترتیب از داده‌های دو تکرار دیگر پس از تعیین و تثبیت ضرایب واسنجی، برای اعتبارسنجی مدل استفاده شد. مقایسات کمی به کمک معیارهای آماری اختلاف میانگین مربعات خطای نرمال^۹ (NRMSE) با هدف کمینه شدن خطا و معیار ضریب تبیین^{۱۰} (R^2) مطابق روابط زیر صورت گرفت:

$$NRMSE = \frac{\left(\frac{\sum (P_i - O_i)^2}{N} \right)^{0.5}}{\bar{O}} \quad (3)$$

$$R^2 = \frac{\sum (P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O})^2}{\sum (P_i - \bar{P})^2 \sum (O_i - \bar{O})^2} \quad (4)$$

که در آن‌ها: P_i مقادیر پیش‌بینی (شبیه‌سازی)، O_i مقادیر مشاهداتی، \bar{P} و \bar{O} متوسط مقادیر مشاهداتی و پیش‌بینی و N تعداد داده‌هاست.

با توجه به مطالعات قبلی، ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب نیترات در نظر گرفته شد (Morad Zadeh *et al.*, 2013; Moazed, 2008).

$$q_e = K_d C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

که در رابطه فوق q_e مقدار نیترات جذب شده برای هم‌دمای جذب، در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب، C_e غلظت تعادلی نیترات بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، K_d ضریب مدل فروندلیچ در شاخص ظرفیت جذب^۱، n ضریب مدل فروندلیچ مربوط به شدت جذب^۲ است. ضرایب تجربی n و K_d وابسته به فرآیند جذب و ضریب پخشیدگی^۳ (Dif) و انتشار^۴ (Dis) از گزینه حل معکوس در نرم‌افزار هایدروس یک بعدی براساس الگوریتم بهینه‌سازی لونبرگ مارکوات به دست آمدند (Chotpantarat *et al.*, 2011; Abbasi *et al.*, 2003). برای این منظور پس از وارد کردن مقادیر اولیه هر یک از متغیرها ایزوترم فروندلیچ، نرم‌افزار با پردازش داده‌ها، مقادیر n و K_d ضرایب Dif، Dis و نمایه مجموع مربعات^۵ (SSQ) را برآورد می‌کند. پس از هر بار برآورد، مجدداً مقادیر جدید برآوردی به مدل اعمال و اجرای مدل برای برآورد مقادیری جدیدتر ادامه می‌یابد. ملاک عمل برای پایانی قابل قبول از حل معادله^۲، کمینه شدن است که برای هر یک از سطوح نیتروژن مصرفی به تفکیک هر چهار تیمار کود بر حسب متغیر مجهول محاسبه شد.

$$SSQ = \sum_{i=1}^N (O_i - P_i)^2 \quad (2)$$

در رابطه بالا O_i و P_i به ترتیب مقادیر مشاهده شده آزمایشگاهی غلظت یون نیترات و مقادیر شبیه‌سازی شده به وسیله نرم‌افزار می‌باشند. برای اجرای نرم‌افزار هایدروس یک بعدی مقادیر رطوبت خاک و غلظت نیترات خاک اندازه‌گیری شده

6 - Cauchy
7 - Concentration flux BC
8 - Zero gradient
9 - Normal Root Mean Square Error
10 - Coefficient of Determination

1 - Sorption capacity
2 - Sorption intensity
3 - Diffusion
4 - Dispersion
5 - Sum of squares

نتایج و بحث

در جدول ۳ مقادیر نیترات خاک و نیترات آبشویی سه تکرار از تیمارهای مختلف کودی و به‌همین ترتیب میانگین نیترات خاک، نیترات آبشویی و نسبت آبشویی برای هر چهار تیمار آمده است. لازم به ذکر است هر تکرار، میانگین سه سطح مقدار نیتروژن هر تیمار می‌باشد.

در انتها علاوه بر ارائه نتایج عددی در قالب جداول، نمودارهای ترسیمی از مقادیر نیترات به تفکیک هر یک از سطوح کودی برای هر تیمار در محیط Excel ترسیم شد. هر نمودار از جانمایی مقادیر نیترات مشاهداتی و شبیه‌سازی برحسب میلی‌گرم بر لیتر در محور افقی متناظر با عمق خاک بر حسب سانتی‌متر در محور عمودی به‌دست آمد.

تجزیه واریانس داده‌ها، با استفاده از برنامه آماری SAS انجام شد و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵ درصد استفاده شد.

جدول ۳- مقادیر نیترات خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و آبشویی (میلی‌گرم بر لیتر) مشاهده‌ای در تکرارهای مختلف تیمارهای کودی

Table 3: Amount of soil (mg/kg) and leaching (mg/l) nitrate of observed in different repeat of treatments

شاهد	اوره		اوره با پوشش گوگردی		نانوکی‌لیت نیتروژن گوگردار		نانوکی‌لیت نیتروژن		تکرار Repeat	
	Control	U	SCU	SCU	SNNC	SNNC	NNC	NNC		
آبشویی Leaching	خاک Soil	آبشویی Leaching	خاک Soil	آبشویی Leaching	خاک Soil	آبشویی Leaching	خاک Soil	آبشویی Leaching	خاک Soil	
255.7	72.8	487.3	88.2	465.15	124.2	363.26	123	315.18	112.2	1
198.5	81.1	518.31	95.1	389.86	122.2	292.38	117.5	300.28	99.9	2
252.3	102.3	453.11	103.7	536.92	104.8	209.56	133.3	365.37	104.3	3
235.5	85.4	486.24	95.6	463.92	117.1	288.4	124.2	326.94	105.5	میانگین (Ave)

می‌تواند حجم زیادی از نیترات خاک را به‌صورت آبشویی خارج سازد. لیکن در تیمارهای کود نانو با توجه به ویژگی‌های عنوان شده برای نانوکودها، مانند به‌دام افتادن یون نیترات در ساختار قفس مانند آن‌ها موجب آبشویی کمتر نیترات نسبت به تیمار کود اوره شده است. یکی از ویژگی‌های مواد نانو تفاوت رفتاری آن‌ها با مواد درشت ساختار و میکروساختار است که ناشی از اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، ساختار کریستالی و واکنش‌پذیری زیاد نانوها است (Rahmani et al., 2010 و Gao et al., 2012). چوی و همکاران (Cui et al., 2006) آبشویی کمتر نیترات در کودهای تولید شده با فن‌آوری‌های نوین و جعفرزاده و همکاران (Jafar Zadeh et al., 2013) جذب سریع‌تر اندازه ذرات در مقیاس نانو و پوشش‌دار کردن کودها را موجب آبشویی کمتر نیترات دانسته‌اند. میانگین عملکرد سیب‌زمینی حاصل از کاربرد کودهای نیتروژن مورد استفاده، در پایان فصل رشد بر حسب

نتایج جدول ۳، نشان می‌دهد مقدار نیترات خاک و نیترات آبشویی در همه تیمارهای کودی نسبت به تیمار شاهد (بدون کود) افزایش داشته است که بیان‌گر نقش کود اضافه شده می‌باشد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد در همه تیمارهای کودی مقدار نیترات خاک و هم‌چنین نیترات آبشویی نسبت به مقادیر متناظر با تیمار شاهد به نسبت‌های مختلفی افزایش داشته است که نشان‌دهنده اثر نوع کودهای مصرفی است. از جدول ۳ ملاحظه می‌گردد میانگین کمترین و بیشترین مقدار نیترات خاک به‌ترتیب معادل ۹۵/۶ و ۱۲۴/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم به تیمار کود اوره و نانوکی‌لیت نیتروژن گوگردار تعلق دارد. به‌همین ترتیب بیشترین نیترات آبشویی معادل ۴۸۶/۲۴ میلی‌گرم در لیتر در تیمار کود اوره مشاهده شد که آبشویی بیشتر آن با توجه به کمتر بودن نیترات خاک (۹۵/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، در این تیمار منطقی است. ضمن آن‌که در تیمار کود اوره، جریان توده‌ای

وزن غده‌های سیب‌زمینی نسبت به سطح کشت برحسب تن بر هکتار به‌دست آمد. نتایج نشان داد میانگین عملکرد غده سیب‌زمینی تیمارهای نانوکلیت نیتروژن، نانوکلیت نیتروژن گوگرددار، اوره با پوشش گوگردی و اوره به‌ترتیب ۵۲/۷، ۵۱/۹ و ۳۴/۱ تن بر هکتار اندازه‌گیری گردید. براین اساس بیشترین عملکرد غده سیب‌زمینی به تیمارهای نانوکلیت تعلق دارد. در خصوص کمتر بودن میزان عملکرد تیمار کود اوره نسبت به دیگر تیمارهای کودی می‌توان چنین اظهار داشت که نیتروژن همواره در معرض خطر آبشویی، حرکت توده‌ای و عدم جذب کامل قرار دارد. از طرف دیگر محدود بودن سیستم ریشه گیاه سیب‌زمینی و کندی رشد آن موجب می‌شود تا گیاه سیب‌زمینی نتواند به‌خوبی نیازها و کمبودهای غذایی خود را مرتفع سازد (Sharifi et al., 2006).

لیکن نانوکودها و کودهای پوشش‌دار در مقایسه با کودهای متداول شیمیایی قادرند به‌صورت مطلوب در نقطه مناسبی از رشد، عناصر غذایی خود را آزاد کنند که این عمل اثر معنی‌داری بر خصوصیات رشدی گیاهان ایجاد می‌کند. لیو و همکاران (Liu et al., 2006) اعتقاد دارند نانو بودن ذرات کودی و پوشش‌دار کردن کودها باعث سهولت آزادسازی، آزادسازی آهسته و مداوم عناصر غذایی و ایجاد قابلیت تنظیم رهاسازی عناصر غذایی می‌گردد.

در جدول ۴، ضرایب مربوط به ایزوترم فروندلیچ به تفکیک سطوح نیتروژن مصرفی در هر تیمار کودی به همراه آماره خطاسنجی SSQ آورده شده است. این جدول برای سه سطح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن مصرفی تنظیم شده است و میانگینی از سه تکرار هر تیمار می‌باشد.

جدول ۴- ضرایب مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ و ضریب پخشیدگی (Dif) و ضریب انتشار طولی (Dis) یون نیترات

Table 4: Coefficients of diffusion, dispersion and freundlich isotherm

SSQ	Dis	Dif	K _d	1/n	سطح نیتروژن Nitroge level kg/ha	تیمار Traetment
mg/Kg	Cm ²	Cm ² /min	(-)	(-)		
0.01045	0.4893 ^c	0.3145 ^{abc}	0.14 ^a	0.69 ^a	46	NNC نانوکلات نیتروژن
0.05529	0.1508 ^e	0.356 ^{ab}	0.13 ^a	0.78 ^a	46	SNNC نانوکلات نیتروژن گوگرددار
0.2123	0.221 ^d	0.338 ^{ab}	0.13 ^a	0.45 ^{ab}	46	SCU اوره با پوشش گوگردی
0.2077	0.102 ^e	0.433 ^{ab}	0.11 ^a	0.84 ^a	46	U اوره
0.06213	1.919 ^b	0.276 ^{bc}	0.17 ^a	0.61 ^{ab}	92	NNC نانوکلات نیتروژن
0.06636	1.969 ^b	0.281 ^{bc}	0.16 ^a	0.50 ^{ab}	92	SNNC نانوکلات نیتروژن گوگرددار
0.3136	2.096 ^{ab}	0.284 ^{bc}	0.15 ^a	0.42 ^b	92	SCU اوره با پوشش گوگردی
0.3537	1.182 ^b	0.297 ^{bc}	0.14 ^a	0.82 ^a	92	U اوره
0.01016	2.271 ^{ab}	0.172 ^c	0.19 ^a	0.47 ^a	138	NNC نانوکلات نیتروژن
0.01214	2.539 ^{ab}	0.186 ^c	0.19 ^a	0.59 ^{ab}	138	SNNC نانوکلات نیتروژن گوگرددار
0.01832	2.425 ^{ab}	0.186 ^c	0.18 ^a	0.40 ^b	138	SCU اوره با پوشش گوگردی
0.03015	2.206 ^{ab}	0.199 ^c	0.15 ^a	0.74 ^a	138	U اوره

مقادیر K_d یا ظرفیت جذب نیترات به ازای هر واحد غلظت تعادل، برای کود اوره در سطوح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار به‌ترتیب ۰/۱۱، ۰/۱۴ و ۰/۱۵ به‌دست آمد که کمتر از مقادیر متناظر با K_d سایر تیمارهای کودی است (جدول ۴). کمتر بودن مقدار K_d در کود اوره نشان‌دهنده ظرفیت جذب کمتر نیترات و ناتوانی یون‌های نیترات برای تبادل با

یون‌های موجود در سطوح داخلی و خارجی جاذب خاک است. اما از آنجایی که در این مطالعه اختلاف بین مقادیر K_d سطوح مختلف تیمارهای کودی معنی‌دار نیست لذا خطای مدل‌سازی نرم‌افزار هایدروس یک بعدی و خطای مدل جذب فروندلیچ نیز محتمل است. به‌طوری‌که وجود مقادیر نمایه مجموع مربعات (SSQ) در جدول ۴، موید خطای توام

مدل‌سازی و نوع معادله جذب (فروندلیچ) در نرم‌افزار هایدروس یک بعدی است که توسط مرادزاده و همکاران (Morad Zadeh et al., 2013) نیز گزارش نموده‌اند. بیشترین مقدار K_d در سطح ۴۶ کیلوگرم نیتروژن به کود نانوکلیت نیتروژن معادل ۰/۱۴، در سطح ۹۲ کیلوگرم معادل ۰/۱۷ به کود نانوکلیت نیتروژن و در سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن برابر ۰/۱۹ به دو کود نانوکلیت نیتروژن و نانوکلیت نیتروژن گوگردار تعلق دارد. این مقادیر بیان‌کننده این حقیقت‌اند که کودهای نانو با توجه به واکنش‌پذیری زیاد مواد نانو از طریق مکان‌های تبدیلی بین گروه‌های عاملی با یون‌های آزاد نیترات از ظرفیت جذب بالاتری برخوردارند. از طرف دیگر افزایش مقدار کود مصرفی در همه تیمارها منجر به افزایش ظرفیت جذب نیترات بر سطوح داخلی و خارجی جاذب خاک (K_d) شد (جدول ۳). به طوری که از جدول ۴، ملاحظه می‌گردد ضریب K_d در سطح ۴۶ کیلوگرم تیمارهای کودی نانوکلیت نیتروژن، نانوکلیت نیتروژن گوگردار، اوره با پوشش گوگردی و اوره به ترتیب از ۰/۱۳، ۰/۱۴، ۰/۱۳ و ۰/۱۱ میلی‌گرم بر لیتر با افزایش ۳۵/۷ درصد، ۳۵/۷ درصد، ۳۸/۵ درصد و ۳۶/۴ درصد به ۰/۱۹، ۰/۱۹، ۰/۱۸ و ۰/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر در سطح ۱۳۸ کیلوگرم بر هکتار افزایش یافت. زارع ابیانه و بیات و رکشی (Zare Aabyaneh & Bayat Varkeshi, 2015) کوچکتر بودن ابعاد کودهای نانو را موجب جذب بیشتر و سریع‌تر مواد غذایی و به تبع افزایش کارایی در کودهای دارای ساختار نانو دانسته‌اند. ضریب $1/n$ بیان‌گر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده (نیترات) متصل به سطح جاذب خاک است که اگر در دامنه صفر تا ۱ باشد نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب بر اساس معادله ایزوترم فروندلیچ است که مطابق نتایج جدول ۴، در همه سطوح تیمارهای کودی قابل مشاهده است (Shamsoddin et al., 2015). مقدار $1/n$ در سطوح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن از تیمار کود اوره به ترتیب ۰/۸۴، ۰/۸۲ و ۰/۷۴ است که در سطح آماری ۵ درصد اختلاف معنی‌داری با یکدیگر ندارند. لیکن مقدار $1/n$ هر سه

سطح تیمار کود اوره نسبت به سطوح متناظر دیگر تیمارهای کودی بیشتر است که این امر حاکی از توان کم خاک در جذب و نامتحرک‌سازی نیترات جذب شده به سطح جاذب خاک است. در مقابل نزدیک بودن آن به صفر نشان‌دهنده رفتار پسماندی خاک یعنی جذب بیشتر نیترات خاک به واسطه قدرت جذب^۱ بالاتر و شرایط جذب مطلوب نیترات است که در همه تیمارهای کودی غیر اوره چنین است. لیکن در تیمار کود اوره با پوشش گوگردی بایستی انتظار داشت که جذب نیترات به واسطه کمتر بودن مقدار $1/n$ ، بیشتر باشد. در حالی که کمتر بودن مقدار K_d (ظرفیت جذب) و بیشتر بودن نسبت آبشویی آن در مقایسه با K_d و آبشویی دو تیمار کود یاد شده حاکی از واجد نیترات به محلول خاک و آبشویی آن است (جدول ۳ و ۴). به نظر می‌رسد علت این امر نازک شدن و از بین رفتن لایه پوششی گوگرد در تیمار اوره با پوشش گوگردی و آزادسازی ناگهانی نیترات باشد. در این راستا با استناد به میانگین مقادیر نیترات آبشویی در جدول ۳، می‌توان نزدیکی میانگین نیترات آبشویی در هر سه سطح اوره با پوشش گوگردی (۴۶۳/۹۳ میلی‌گرم بر لیتر) را با میانگین هر سه سطح اوره (۴۸۶/۲۴ میلی‌گرم بر لیتر) را موید آزادسازی ناگهانی نیترات دانست. گوگرد می‌تواند سبب کاهش pH خاک گردد و شرایط را به سمت اسیدی بودن خاک هدایت کند. به نظر می‌رسد در pHهای کم، سطح جاذب (خاک) دارای بار مثبت گردد و این عامل باعث افزایش تمایل جاذب در جذب یون‌های نیترات با بار منفی شود. اما به نظر می‌رسد در pHهای کم، افزایش یون هیدروژن موجود در محلول باعث رقابت بیشتر H^+ با سطح جاذب خاک در واحد جذب نیترات به محیط آب خاک می‌شود. میانگین pH اندازه‌گیری شده طی دو سال در پایان فصل رشد برای تیمارهای کودی نانوکلیت نیتروژن، نانوکلیت نیتروژن گوگردار، اوره با پوشش گوگردی و اوره به ترتیب ۷/۲، ۷/۳، ۷/۵ و ۷/۵ اندازه‌گیری گردید. مقایسه مقادیر

1 - Sorption strength

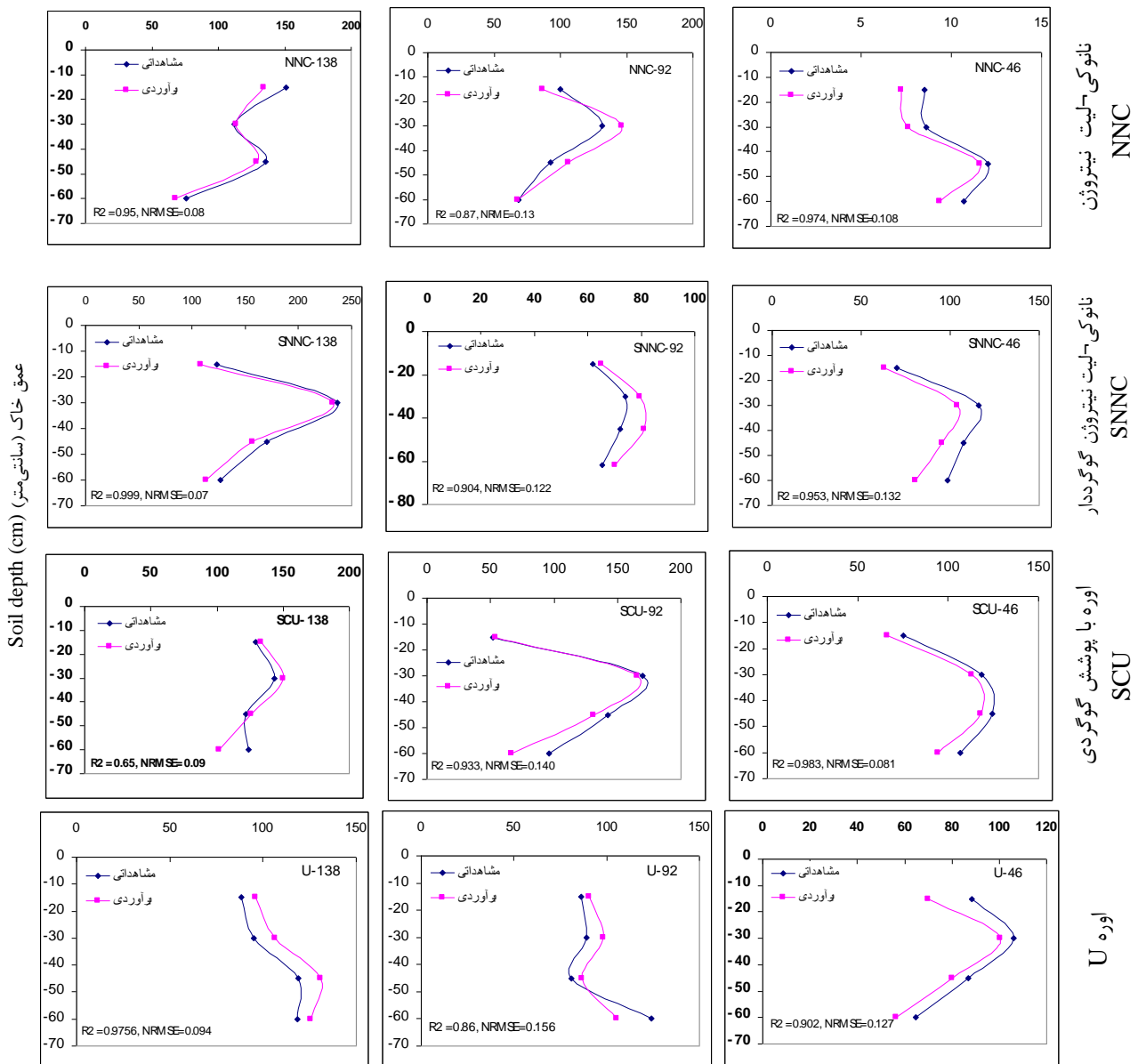
کود اوره نسبت به سایر کودها در همه سطوح کودی بیشتر است. براساس نتایج جدول ۴، اختلاف معنی-داری بین مقادیر ضریب پخشیدگی تیمارهای کودی وجود ندارد، لیکن اختلاف ضریب پخشیدگی بین سطوح کودهای اعمال شده، قابل مشاهده است. مقدار ضریب پخشیدگی نیترات برای کود اوره در سطح ۴۶ کیلوگرم نیتروژن در هکتار برابر $0/43$ سانتی متر مربع در دقیقه و برای سطوح ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار $0/30$ و $0/20$ سانتی متر مربع در دقیقه به دست آمد. در جدول ۴ مجموع مربعات (SSQ) سطوح مختلف تیمارهای کودی برای ایزوترم فروندلیچ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۴، مشاهده می شود برآوردهای هر تیمار برای یون نیترات در هر سطح کاربرد نیتروژن با توجه به نمایه SSQ متفاوت است. در همین راستا از جدول ۴، ملاحظه می گردد برآوردهای بهتر با توجه به کمتر بودن آماره SSQ در سطح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن از تیمار نانوکلات نیتروژن قابل انتظار است که با سطوح متناظر نانوکلیت نیتروژن گوگردار تفاوت خاصی ندارند.

در شکل ۳، نتایج شبیه سازی نیترات خاک در نرم افزار هایدروس یک بعدی برای هر یک از سطوح نیتروژن مصرفی و نیترات اندازه گیری شده در خاک آمده است. این شکل براساس میانگین غلظت نیترات هر تیمار کودی در محور افقی به ازای چهار عمق اندازه گیری در محور عمودی تنظیم شده است. در این شکل هم چنین مقایسه ای از مقایر شبیه سازی شده با مقادیر اندازه گیری شده براساس آماره R^2 ارائه شده است.

فوق با مقدار pH اولیه خاک نشان می دهد که اضافه شدن گوگرد به همراه کود سبب کاهش موقت pH خاک و به تبع مثبت شدن سطح جاذب خاک و افزایش جذب نیترات با بار منفی شده است. این مطلب در مطالعات نائیج و همکاران (Naej *et al.*, 2012) و از ترک و بکتاس (Öztürk, & Bektaş, 2004) نیز اشاره شده است.

همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، مقدار ضریب انتشار طولی (Dis) یون نیترات در سطح ۴۶، ۹۲ و ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن مصرفی از تیمار کود اوره به ترتیب $0/1$ ، $1/18$ و $2/21$ سانتی متر مربع است که کمتر از مقادیر ضریب انتشار طولی دیگر تیمارهای کودی می باشد. کودهای نانو سطح ویژه و واکنش پذیری بالایی دارند که با عنایت به بیشتر بودن ضریب انتشار طولی یون نیترات آنها، موجب پراکندگی بیشتر نیترات، افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یونهای نیترات با جاذب خاک، مقدار جذب را افزایش دهد (جدول ۴). صحت نتایج با مطالعات مرادزاده و همکاران (Morad Zadeh *et al.*, 2013) مبنی بر افزایش ضریب انتشار طولی برای یون نیترات و کاهش آبشویی نیترات در ستون-هایی از خاک زئولیت دار نسبت به خاک فاقد زئولیت مطابقت دارد. سرعت جذب نیترات در ابتدای فرایند، نسبتاً بالا بود که مربوط به وجود سطح آماده جاذب در شروع فرایند یا به عبارت دیگر وجود سایت های فعال جذب می باشد که نیترات را سریع جذب می نماید. با این حال تعداد سایت های فعال جذب و سرعت جذب به تدریج با گذشت زمان و افزایش تعداد یون های نیترات جذبی، کاهش می یابد، که منجر به- شکل گیری تعادل در جذب می شود. مطابق نتایج جدول ۴، ضریب پخشیدگی (Dif) نیترات در تیمار

غلظت نیترات خاک (میلی گرم بر کیلوگرم) (mg/kg) Soil nitrate concentration



شکل ۳- مقایسه تغییرات عمقی نیترات خاک شبیه‌سازی شده با مقادیر مشاهداتی

Fig.3. Comparison of observed and simulated nitrate in soil depth

ضرایب تابع جذب فروندلیچ در جدول ۴، اشاره داشت که برای سطوح یکسان نیتروژن تیمارهای مختلف کودی یکسان نبود. همچنین متفاوت بودن مقدار آبشویی در در تیمارهای مختلف کودی و سطوح مختلف در جدول ۳ نیز موید متفاوت بودن الگوی توزیع نیترات در خاک است. به عبارت دیگر تفاوت در مقدار نیترات شبیه‌سازی شده و اندازه‌گیری شده در

از شکل ۳، مشاهده می‌شود غلظت نیترات خاک در سطوح یکسان نیتروژن تزریقی به خاک برای تیمارهای مختلف کودی یکسان نمی‌باشد. این مساله به خاطر تفاوت در ساختار این کودها است، که نشان‌دهنده تفاوت مقدار نیترات تثبیت شده در خاک در تیمارهای با سطوح یکسان نیتروژن مصرف شده است. در تایید این تفاوت می‌توان به متفاوت بودن

از محلول خاک افزایش می‌یابد. در همین راستا ظرفیت جذب (K_d) محاسبه شده در جدول ۴، نیز موید این مطلب می‌باشد که با افزایش مقدار نیتروژن مقدار K_d افزایش یافته است. به نظر می‌رسد با افزایش نیتروژن احتمال برخورد جاذب با یون‌های نیترات افزایش یافته و سبب جذب آن‌ها می‌شود.

همان‌گونه که از نتایج تابع جذب فروندلیچ در جدول ۴، مشهود بود نرم‌افزار در شبیه‌سازی مقدار نیترات خاک در همه سطوح نیتروژن تیمار کود اوره از خطای بیشتری برخوردار است که در این شکل نیز کمترین دقت و کمترین همبستگی در شبیه‌سازی به هر سه سطح نیتروژن تیمار کود اوره تعلق دارد. کمتر بودن مقادیر NRMSE نشان‌دهنده واسنجی خوب نرم‌افزار هایدروس و مناسب بودن ضرایب معادله جذب فروندلیچ به روش حل معکوس است. هم‌چنین کمتر بودن مقادیر NRMSE در تیمارهای کودی نانویی و کود پوشش‌دار نسبت به تیمار کود اوره نشان از واسنجی خوب مدل برای این تیمارهای کودی دارد که به تبعیت از دقت بیشتر برآورد ضرایب فروندلیچ (جدول ۴) در تیمارهای کودی فوق است. این نتیجه در مطالعات مرادزاده و همکاران (Morad Zadeh et al., 2013) و نائیج و همکاران (Naeij et al., 2012) نیز گزارش شده است. دامنه تغییرات ضریب R^2 برای شبیه‌سازی یون نیترات بین ۰/۶۵ تا ۰/۹۹۹ در نوسان است (شکل ۳).

یکی از مکان‌های تثبیت نیتروژن وجود رس‌های با بار منفی هستند که بخشی از نیتروژن را به شکل یون-های با بار مثبت مانند آمونیوم تثبیت می‌نمایند. علت تثبیت آمونیوم هم اندازه بودن شعاع یونی آن با اندازه حفره‌های بین لایه‌ای رس‌های با بار منفی است که به‌عنوان نیروی جذب کننده عمل می‌کنند. هم‌چنین کمتر بودن pH خاک در تیمارهای غیر اوره نیز سبب تثبیت بیشتر نیترات می‌شود. در pHهای کم، یون-های مثبت بیشتری به فضای بین لایه‌ای رس‌ها افزوده شده و سبب انبساط رس‌ها و جذب بیشتر نیترات بین لایه‌ای می‌شود. در تیمار کود اوره پوشش‌دار و نانوکلیت نیتروژن گوگرددار، وجود

شکل ۳، از یک‌سو ناشی از رفتار متفاوت خاک در مواجهه با نوع کودها و سطح متفاوت کودها و از سوی دیگر ناشی از رفتار متفاوت نرم‌افزار شبیه‌ساز هایدروس یک بعدی با شکل‌ها و مقدارهای متفاوت کود است. زارع ابیانه و همکاران (Zare Abyaneh et al., 2013) نیز برآوردهای متفاوتی را از کاربرد سه سطح کودی در هایدروس یک بعدی برای کود نیتروژن گزارش نموده‌اند و نتایج متفاوتی هم از به‌کارگیری ایزوترم فروندلیچ در هایدروس یک بعدی از سوی مرادزاده و همکاران (Morad Zadeh et al., 2013) گزارش شده است. مطابق شکل ۲، شبیه‌سازی‌های نرم‌افزار هایدروس یک بعدی، با توجه به کم بودن مقدار آماره NRMSE (جدول ۴) در همه سطوح، از دقت خوبی برخوردار است که با مقادیر گزارش شده گارگ و همکاران (Garg et al., 2009) و سیلوا و همکاران (Silva et al., 2005) هم‌خوانی دارد. همان‌گونه که از شکل ۳ و جدول ۴ استنباط می‌شود، بالاترین حد NRMSE معادل ۰/۱۵۶ با $R^2=0/8$ به سطح ۹۲ کیلوگرم نیتروژن در هکتار تیمار کود اوره و کمترین مقدار NRMSE معادل ۰/۰۷ و $R^2=0/999$ به سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار تیمار کود نانوکلیت-لیت نیتروژن گوگرددار تعلق دارد. با توجه به نتایج مقادیر NRMSE در شکل ۲ در هر سه سطح از تیمارهای کودی از ۰/۰۷۴ برای سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن مصرفی در هکتار در تیمار کود نانوکلیت نیتروژن گوگرددار تا ۰/۱۵۶ برای سطح ۹۲ کیلوگرم نیتروژن مصرفی در هکتار برای تیمار کود اوره در نوسان بوده است. شکل ۳ و جدول ۴، نشان می‌دهد بالاترین NRMSE و کمترین R^2 در هر سطح تیمارهای کودی به تیمار کود اوره تعلق دارد. نکته جالب توجه این‌که کمترین مقادیر NRMSE و بالاترین مقادیر R^2 به سطح ۱۳۸ کیلوگرم نیتروژن در هکتار هر تیمار کودی تعلق دارد. در بیان توصیف این واقعیت می‌توان اظهار داشت که با افزایش مقدار نیترات (ماده جذب شونده) در شرایط برابر، مکان‌های فعال و در دسترس برای فعل و انفعالات بین جاذب (خاک و ریشه گیاهان) و جزء جذب شونده (نیترات)

نتیجه‌گیری کلی

استفاده از نانوتکنولوژی با توجه به راندمان پایین کودهای نیتروژنه و مضرات مصرف بیش از حد آنها به محیط زیست، امری ضروری به نظر می‌رسد. استفاده از کودهای نیتروژن پوشش‌دار و نانوکلیت به‌عنوان روشی موثر برای به‌حداقل رساندن نهاده و تلفات کودهای نیتروژنی در کشاورزی به‌دلیل رهایش کند و طولانی مدت و امکان جذب بیشتر مواد مغذی مورد توجه است. نتایج این مطالعه نشان داد که کاربرد فناوری نانو در ساختار کودهای نیتروژنه منجر به افزایش نگهداشت نیترات در خاک طی دوره رشد گیاه و کاهش آبشویی نیترات می‌گردد. ضمن آن‌که بیشترین ضریب جذب حاصل از برآزش معادله فروندلیچ نیز به نانوکودهای نیتروژن تعلق داشت. همچنین افزایش مقدار کود مصرفی در همه تیمارها منجر به افزایش ظرفیت جذب نیترات شد. به‌علاوه بیشتر بودن ضریب انتشار طولی یون نیترات کودهای نانو به‌واسطه‌ی بالا بودن سطح ویژه و واکنش‌پذیری نیز تایید شد. ارزیابی نتایج شبیه‌سازی غلظت نیترات در اعماق مختلف خاک هر یک از تیمارهای کودی نشان داد، بیشترین خطای شبیه‌سازی مربوط به تیمار کود اوره و کمترین آن نیز به تیمارهای نانوکلیت و پوشش‌دار تعلق داشت. در مجموع با توجه به نتایج حاصل، کاربرد نانوکودهای نیتروژن به‌دلیل اثرات مثبت آبشویی کم نیترات و عملکرد بالای سبب زمینی، قابل توصیه می‌باشد.

گوگرد سبب کاهش اسیدیته و آزاد شدن عناصر غذایی بیشتر می‌شود که افزایش فعالیت باکتری‌های تثبیت کننده ازت را به‌دنبال دارد (Amani *et al.*, 2008). از دیگر عوامل موثر در عدم آبشویی نیترات، جذب بیشتر و آسان‌تر آن توسط ریشه است. در تیمارهای کود نانو به‌علت افزایش سطح تماس، نیترات با سهولت بیشتری جذب ریشه‌ها می‌گردد که این امر سبب کاهش غلظت آن در محلول اطراف ریشه شده و نیترات از بخش‌های با غلظت بیشتر به اطراف ریشه با غلظت کمتر، نقل مکان می‌نماید.

ضمن آن‌که در تیمار کود اوره، جریان توده‌ای می‌تواند حجم زیادی از نیترات خاک را به‌صورت آبشویی خارج سازد. لیکن در تیمارهای کود نانو با توجه به ویژگی‌های عنوان شده برای نانوکودها، مانند به‌دام افتادن یون نیترات در ساختار قفس مانند آنها موجب آبشویی کمتر نیترات نسبت به تیمار کود اوره شده است. یکی از ویژگی‌های مواد نانو تفاوت رفتاری آنها با مواد درشت ساختار و میکروساختار است که ناشی از اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، ساختار کریستالی و واکنش‌پذیری زیاد نانوها است (Rahmani *et al.*, 2010 و Gao *et al.*, 2012). چوی و همکاران (Cui *et al.*, 2006) آبشویی کمتر نیترات در کودهای تولید شده با فن‌آوری‌های نوین و جعفرزاده و همکاران (Jafar Zadeh *et al.*, 2013) جذب سریع‌تر اندازه ذرات در مقیاس نانو و پوشش‌دار کردن کودها را موجب آبشویی کمتر نیترات دانسته‌اند.

References

- Abbasi, F., Shooshtari, M.M., and Feyen, J. (2003). Evaluation of the various surfaceirrigation numerical simulation models. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 129 (4), 208-213.
- Abedi-Koupai, J., Eslamian, S.S., and Asadkazemi, J. (2008). Enhancing the Available Water Content in Unsaturated Soil Zone using Hydrogel, to Improve Plant Growth Indices. *Ecohyrology and Hydrobiology, Poland*, 8 (1), 3-11.
- Amani, F., Reisi, F., Pirvali Bieranvand, N., and Mousavi, A. (2008). Effect of Biological Nitrogen Fixation and Plant Growth in two Soybean Cultivars using 15N Isotopic Dilution Technique. *Journal of Agriculture*, 10 (1), 9-20.
- Chotpantar, S., Limpakanwech, C., Siriwong, W., Siripattanakul, S., and Sutthirat, C. (2011). Effect of soil water characteristic on simulation of nitrat sustainable. *Environment Research*, 21, 187-193.

- Crevoisier, D., Popova, Z., Mailhol, J.C., and Ruelle, P. (2008). Assessment and simulation of water and nitrogen transfer under furrow irrigation. *Journal of Agricultural Water Management*, 95 (4), 354-366.
- Cui, H., Sun, C., Liu, Q., Jiang, J., and Gu, W. (2006). Applications of nanotechnology in agrochemical formulation, perspectives, challenges and strategies. Pp. 1-6. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, China.
- Feddes, R.A., Kowalik, P.J., and Zaradny, H. (1978). Simulation of field water use and crop yield. *Pudoc, Wageningen*, 189p.
- Fuentes, R., Caceres, L., Molina, M., Iravena, S., Cazanga, M., Calder, R., and Escudey, M. (2008). Use of Hydrus-1D to describe the transport of nitrate in a volcanic soil affected by sewage sludge, sewage sludge ash, and pinus radiata ash amendments. *5th International Symposium ISMOM*. November 24 – 28, Chile.
- Gao, S., Yang, G., Li, Z., Jia, X., and Chen, Y. (2012). Bioinspired synthesis of hierarchically micro/nanostructured CuI tetrahedron and its potential application as adsorbent for Cd (II) with high removal capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 211– 212, 55– 61.
- Garg, K.K., Das, B.S., Safeeq, M., and Bhadoria, P.B.S. (2009). Measurement and modeling of soil water regime in a lowland paddy field showing preferential transport. *Journal of Agricultural Water Management*, 96 (12), 1705-1714.
- Heatwole, K.K., and McCray, J.E. (2007). Modeling potential vadose-zone transport of nitrogen from onsite wastewater systems at the development scale. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91 (1-2), 184-201.
- Jafarzade, R., Jami Moeni, M., and Hokmabadi, M. (2013). Response of yield and yield components in wheat to soil and foliar application of nano potassium fertilizer. *Journal of Crop Production Research*, 5 (2), 189-198, (In Persian).
- Jellali, S., Diamantopoulos, E., Kallali, H., Bennaceur, S., Anane, M., and Jedidi, N. (2010). Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes. *Journal of Environmental Management*, 91 (4), 897-905.
- Kandil, E.A., Fawzi, M.I., and Shahin, M.F. (2010). The effect of some Release Nitrogen Fertilizers on Growth, Nutrient Status and Fruiting of Mit Ghamr peach trees. *Journal of American Science*, 6(12), 195-201.
- Liu, X., Feng, Z., Zhang, S., Zhang, J., Xiao, Q., and Wang, Y. (2006). Preparation and testing of cementing nano-subnano composites of slow controlled release of fertilizers. *Scientia Agricultura Sinica*, 39, 1598-1604.
- Moazed, H. (2008). Ammonium Ion removal from wastewater by a natural resin. *Journal of Environmental Science and Technology*, 1(1), 11-18.
- Moradzadeh, M., Moazed, H., and Sayyad, G. (2013). Simulation of Nitrate Ion Leaching in a Sandy Loam Soil Treated with Zeolite Using Hydrus-1D Model. *Water and Soil Science*, 23 (1), 95-107.
- Mulvaney, R.L. (1996). Nitrogen-inorganic forms. In: Sparks DL (ed). *Methods of Soil Analysis—Part 3. Chemical Methods—SSSA Book Series No. 5. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, Madison, 1123–1184.
- Naderi, M., and Danesh Shahraki, A. (2010). Nano fertilizers and their role in sustainable agricultural. The 1st Iranian Fertilizer Challenges Congress: Half a Century of the Fertilizer Consumption. 10-12 March. Tehran.
- Naej, O., Mohseni Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., and Rezaei Kalantary, R. (2012). Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. *Iran. Journal of Health & Environmental*, 5(4), 475-486.
- Naghavi, H., Hosseininia, M., Karimi Goghari, S.H., and Irandost, M. (2012). Capability of HYDRUS-2D Simulation Model for Simulating Wetting Pattern in Soil under Subsurface Drip Irrigation Systems. *Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 16(61), 59-69, (In Persian).

- Öztürk, N., and Bektaş, T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1), 155-62.
- Parvizi, K., Souri, J., and Mahmoodi, R. (2010). Removal of Strontium (II) from aqueous solution by adsorption using Xerogel synthesized from TEOS: Batch and Fixed-bed Study. *Journal of Applied Chemistry*, 25 (1), 82-93.
- Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H., and Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3), 94– 100.
- Rostamzadeh, A., Golchin, A., and Mohammadi, J. (2013). The Effects of Different Sources and Rates of Nitrogen on Nitrogen Use Efficiency and Cucumber Yield. *Water and Soil Science*, 23 (1), 15-26, (In Persian).
- Salamati, N., Delbari, M., Abbasi, F., and Sheini Dashtgol, A. (2016). Simulation of Water and Nitrate Transport in Soil Using HYDRUS-1D Model in Furrow Irrigation of Sugarcane. *Science and Tchnology of Agriculture and Natural Resource*, 19 (74), 179-191.
- Sharifi, M., Zebarth, B.J., Hajabbasi, M.A., and Kalbasi, M. (2005). Dry matter and nitrogen accumulation and root morphological characteristics of two clonal selections of Russet Norkotah potato as affected by nitrogen fertilization. *Journal of Plant Nutrition*, 28, 2243-2253.
- Shamsoddin, M., Nasiri, M., Fazli, M., and Haghbin, K. (2015). Removal of Strontium (II) from aqueous solution by adsorption using Xerogel synthesized from TEOS: Batch and Fixed-bed Study. *Journal of Applied Chemistry*, 9 (33), 35-50.
- Silva, R.G., Holub, S.M., Jorgensen, E.E., and Ashanuzzaman, A.N.M. (2005). Indicators of nitrate leaching loss under different land use of clayey and sandy soils in southeastern Oklahoma. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 109 (1), 346-359.
- Simunek, J., Huang, K., Senjna, M., and Van Genuchten, M. (1998). The Hydrus-1D software package for simulating the one- dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variability- saturated media. Version 1.01GWMC- TPS-70. International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 162.
- Zareabyaneh, H., and Bayat Varkeshi, M. (2014). Effect of nano-chelate nitrogen and urea fertilizers on nitrate leaching and it's distribution in plant and soil profile under Potato cultivation. *Water and Soil Science*, 25 (1), 25-40.
- Zare Abyaneh, H., and Bayat Varkeshi, M. (2015). Effects of slow-release fertilizers on nitrate leaching, its distribution in soil profile, N-use efficiency, and yield in potato crop. *Environmental Earth Sciences. Environmental Earth Sciences*, 74, 3385-3393.
- Zare Abyaneh, H., Farrokhi, E., Azhdari, K., and Vazifeh Doust, M. (2013). Assessment of HYDRUD-1D model in simulation of soil moisture and nitrogen in onion farm under drip irrigation. *Journal of Water and Soil Conservation*, 20(5), 1-19, (In Persian).
- Ziaeyan, A.H., and Keshavarz, P. (2011). Increasing Nitrogen Use Efficiency in Potato by Application of Slow Release N-Fertilizers. *Iranian Journal of Soil Research*, 24 (2), 107-115, (In Persian).
- Yazdan Douste Hamedani, M. (2003). A Study of the Effect of Nitrogen Rates on Yield, Yield Components and Nitrate Accumulation in Potato Varieties. *Iranian Journal of Agriculture Science*, 34 (4), 977-985, (In Persian).

A Study of Nitrate Sorption of Four Nitrogen Fertilizers and its Movement Simulation in Sandy Loam Soil by Hydrus-1D

Maryam Bayat Varkeshi^{1*}, Hamid Zare Abyaneh² and Shahriar Mahdavi³

(Received: June 2015

Accepted: March 2016)

Abstract

In this study, a factorial experiment based on completely in a sandy loam soil under potato cultivation by Hydrus-1D with two factors of nitrogen fertilizer type in 4 levels (Nano- Nitrogen Chelate (NNC), Sulphur Coated Nano- Nitrogen Chelate (SNNC), Sulphur Coated Urea (SCU) and Urea (U)) and nitrogen amount in 3 levels (46, 92 and 138kg-N/ha) was designed. The results of Freundlich fitting on soil nitrate showed that this model in each three nitrogen levels describes with minimum SSQ NNC and SNNC treatments. The maximum K_d in the 46 kgN/ha belonged to NNC (0.14), in the 96 kgN/ha pertained to NNC (0.17) and in the 138 kgN/ha belonged to NNC and SNNC (0.19). Furthermore, increasing using fertilizer in all treatments led to increasing sorption capacity. The simulation results indicated that the minimum NRMSE=0.07 and maximum $R^2=0.999$ pertained to 138 kgN/ha SNNC. The maximum NRMSE and the minimum R^2 belonged to Urea treatment. Overall this study results displayed using nano nitrogen fertilizers leads decreasing nitrate leaching and increasing its keeping in soil.

Keywords: Freundlich, NNC, SCU, Urea

1- Assistant Prof. Water Resources Engineering, Agriculture Faculty, Malayer University.

2- Associate Prof. Irrigation and Drainage Engineering, Agriculture Faculty Bu-Ali Sina University.

3- Assistant Prof. Soil Science, Agriculture Faculty, Malayer University.

*Corresponding autor: m.bayat.v@malayeru.ac.ir