

## اثر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم بر فاکتور pH در دو خاک آهکی

ساره نظامی<sup>۱</sup>، محمد جعفر ملکوتی<sup>۲</sup>

۱- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ۲- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

### چکیده

اسیدهای آلی توسط برخی از گونه‌های گیاهی در ریزوسفر ترشح شده و با کاهش pH خاک نقش مهمی در فراهمی عناصر غذایی در خاک‌های آهکی دارند. به منظور بررسی نقش این ترکیبات در تغییر pH خاک، دو خاک با درصد آهک متفاوت با غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی مولار اسید سیتریک و اسید اگزالیک و در زمان‌های ۱۰، ۶۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه عصاره‌گیری شدند. نتایج نشان داد که اسیدهای آلی در غلظت‌های ۰/۱ و ۱ میلی مولار تغییر چندانی در pH نسبت به شاهد ایجاد نکردند اما در غلظت ۱۰ میلی مولار هر دو اسید سبب کاهش چشمگیر pH نسبت به شاهد شدند. اثر کاهش pH در اسید سیتریک ۱۰ میلی مولار نسبت به اسید اگزالیک ۱۰ میلی مولار بیشتر بود. به نظر می‌رسد غلظت‌های بیش از ۱ میلی مولار اسیدهای آلی برای کاهش pH خاک‌های آهکی نیاز باشد.

واژه های کلیدی: اسیدهای آلی، pH، خاک آهکی

### مقدمه

قسمت اعظم خاک‌های ایران را خاک‌های آهکی تشکیل می‌دهند. بطوری که در بسیاری از نقاط کشور ۴۰ درصد وزنی خاک‌ها کربنات کلسیم است. انحلال کربنات کلسیم در خاک‌های آهکی و مصرف یون هیدرونیوم ( $H^+$ ) موجب تنظیم pH خاک در حدود ۷/۵ تا ۸/۳ می‌گردد. بدیهی است در pH‌های بازی حلالیت عناصر غذایی از قبیل فسفر و همچنین ریز مغذی‌ها (Fe, Zn, Mn, Cu و ...) کاهش می‌یابد (ملکوتی و همکاران، ۱۳۸۷؛ خادمی، ۱۳۸۶). اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم توسط برخی گونه‌های گیاهی در ریزوسفر ترشح می‌شوند و در بسیاری از فرآیندهای خاک شامل حلالیت و جذب عناصر غذایی توسط گیاهان و ریزجانداران، سمیت زدایی فلزی (Al)، هوادیدگی کانی‌ها و رشد و تکثیر میکروبی در ریزوسفر شرکت دارند (Jones, 1998؛ خادمی و همکاران، ۱۳۸۷). اسیدهای آلی ترشح شده در خاک می‌توانند دسترسی عناصر غذایی را غیر مستقیم از طریق افزایش رشد ریزجانداران و متعاقباً افزایش معدنی شدن و هم مستقیم با کاهش pH ریزوسفر، تغییر تعادلات شیمیایی در محلول خاک و انحلال ترکیبات نامحلول عنصر، تغییرات خصوصیات سطحی ذرات خاک، رقابت با آنیون‌ها در جذب روی سطوح و ایجاد کمپلکس و کلات با کاتیون‌ها افزایش دهند (Strom et al., 2001; Yong-liang et al., 2002؛ Palomo et al., 2006؛ Khademi et al., 2009). از بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم ترشح شده در ریزوسفر اسید سیتریک<sup>۱</sup>، اسید اگزالیک<sup>۲</sup> و اسید مالیک<sup>۳</sup> از نظر کمی بیشتر از بقیه می‌باشند (Jones, 1998؛ خادمی و همکاران، ۱۳۸۷). pH نقش کلیدی در توزیع شیمیایی و در نتیجه قابلیت دسترسی عناصر در خاک بازی می‌کند (Prieto et al., 2013). این مطالعه به منظور بررسی اثر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر تغییرات pH خاک در دو نمونه خاک آهکی با درصد آهک متفاوت انجام شد.

1. Citric Acid
2. Oxalic Acid
3. Malic Acid

## مواد و روش ها

### نمونه برداری از خاک

خاک شماره ۱ دارای بافت رسی، رژیم رطوبتی زیریک، رژیم حرارتی مزیک و رده بندی خاک Coarse-loamy, mixed, mesic Typic Calcixerepts از منطقه آسرد دماوند نمونه برداری شد. خاک شماره ۲ با بافت لوم شنی، رژیم رطوبتی یودیک، رژیم حرارتی ترمیک و رده بندی خاک Loamy over sandy skeletal, Mixed, Non acid, Thermic Typic Udorthents از منطقه رامسر نمونه برداری شد. نمونه های خاک از افق A (۳۰-۰ سانتیمتری) جمع آوری شدند.

### اثر اسیدهای آلی بر pH خاک

در این بخش ۳ گرم از نمونه خاک خشک شده در هوا و عبور داده شده از الک ۲ میلیمتر با ۳۰ میلی لیتر محلول اسید-های آلی (سیتریک و اگزالیک) با غلظت های ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی مولار در زمان های ۱۰، ۶۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه با دور ۲۰۰ در دقیقه شیک شد. سپس عصاره های خاک به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده (۱۶۰۰۰g) و با کاغذ صافی صاف شدند. در پایان نیز pH عصاره های استخراج شده با دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ Metrohm اندازه گیری شد. استخراج با آب مقطر به عنوان شاهد استفاده شد. تمامی عصاره گیری ها در سه تکرار انجام شدند (Khademi, 2006).

تجزیه و تحلیل نتایج با آنالیز آماری ANOVA به روش بونفرونی برای بررسی سطوح اطمینان با استفاده از نرم افزار SPSS انجام شد. نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

## نتایج و بحث

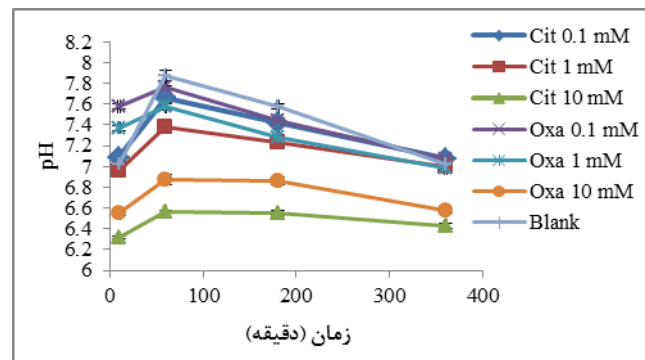
نتایج اندازه گیری خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و همینطور غلظت اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک طبیعی موجود در خاک در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به درصد کربنات کلسیم هر دو این خاک ها آهکی بوده و pH هر دو خاک نیز در محدوده pH خاک های آهکی است. درصد کربن آلی در خاک شماره ۲ بالاتر از درصد کربن آلی خاک شماره ۱ است. خاک شماره ۱ دارای بافت رسی و خاک شماره ۲ دارای بافت لوم شنی می باشد. غلظت اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک در هر دو خاک بسیار کمتر از حد متعادل غلظت این اسیدها در خاک می باشد، اما غلظت اسید سیتریک در خاک شماره ۲ بالاتر از خاک شماره ۱ است.

### اثر بر pH

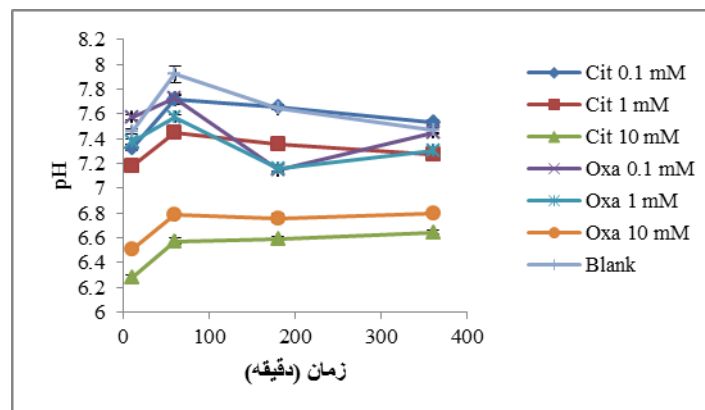
بر اساس نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف اسیدهای آلی در زمان های مختلف بر pH عصاره های استخراج شده از هر دو خاک در سطح احتمال یک درصد معنی دار شد. به این معنی که غلظت های مختلف اسیدهای آلی و زمان های مختلف شیک کردن باعث تغییر pH تعادلی عصاره های به دست آمده از خاک ها شد. مقایسه میانگین تیمارها به روش بونفرونی نشان داد که در خاک شماره ۱ در زمان ۱۸۰ دقیقه تیمار شاهد با تمامی تیمارها تفاوت معنی دار نشان داد. در زمان های ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه اسیدهای آلی در تمامی غلظت ها سبب کاهش pH نسبت به شاهد شدند. در خاک شماره ۲ در زمان ۱۰ و ۶۰ دقیقه تیمار شاهد با تمامی تیمارها تفاوت معنی دار داشت. در این خاک تنها در زمان ۶۰ دقیقه در تمامی غلظت ها pH نسبت به شاهد کمتر بود. رنج pH های قرائت شده در هر دو خاک تقریباً یکسان و از ۶/۳ در تیمار اسید سیتریک ۱۰ میلی مولار تا ۷/۹ در تیمار شاهد بود. رسم نمودار pH های قرائت شده در مقابل زمان های مختلف نشان داد که روند تغییرات pH با زمان در هر دو خاک، در مورد هر دو اسید و غلظت های مختلف آنها تقریباً یکسان است (شکل های ۱ و ۲).

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت اسیدهای آلی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	pH	EC (dS m <sup>-1</sup> )	کربنات کلسیم معادل	کربن آلی	بافت خاک	فسفر کل	فسفر قابل تبادل	پتاسیم قابل تبادل
			(%)			میلی‌گرم در کیلوگرم (mg kg <sup>-1</sup> )		
۱	۷/۹۰	۰/۶۵	۳۸	۰/۴۸	رسی	۸۳۰	۶	۴۷۴
۲	۷/۵۰	۲/۶۶	۲۲	۳/۴۹	لوم شنی	۴۵۰	۱۶/۸۰	۱۱۷
شماره خاک	کلسیم قابل تبادل	منیزیم قابل تبادل	آهن قابل تبادل	روی قابل تبادل	مس قابل تبادل	بور قابل تبادل	اسید اگزالیک	اسید سیتریک
							میکرومول در کیلوگرم (μmol kg <sup>-1</sup> )	
۱	۹۴۴	۳۶۲	۸/۲۶	۰/۷۰	۱/۶۶	۰/۸۰	۴	۳
۲	۳۶۰۶	۳۱۲	۴۴/۷۰	۳/۶۴	--	--	۲۰	۳



شکل ۱- اثر غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی‌مولار اسیدهای اگزالیک و سیتریک بر pH عناصره‌های خاک شماره ۱



شکل ۲- اثر غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی‌مولار اسیدهای اگزالیک و سیتریک بر pH عناصره‌های خاک شماره ۲

با توجه به نمودارها ملاحظه می‌شود که غلظت‌های بالای اسیدهای آلی (۱۰ میلی مولار) سبب کاهش pH نسبت به شاهد شدند، در حالی که غلظت‌های پایین (۰/۱ و ۱ میلی مولار) تغییری در pH نسبت به شاهد ایجاد نکردند. همینطور، در هر دو خاک در زمان ۱۰ دقیقه کمترین مقدار pH در تمامی غلظت‌ها مشاهده شد. اسید سیتریک ۱۰ میلی مولار نسبت به اسید اگزالیک ۱۰ میلی مولار باعث کاهش بیشتر pH خاک با زمان شد. این نتایج با نتایج مطالعات Strom و همکاران (۲۰۰۵)، Palomo و همکاران (۲۰۰۶)، Zhi-An و همکاران (۲۰۰۸) و Ding و همکاران (۲۰۱۴) همخوانی داشت. با توجه به مقادیر  $pK_a$  اسید سیتریک ( $pK_1=3.12$ ,  $pK_2=4.76$ ,  $pK_3=6.39$ ) و اسید اگزالیک ( $pK_1=1.25$  و  $pK_2=4.27$ ) (Bissani, 2000)، این ترکیبات به طور کامل در خاک‌های آهکی یونیزه شده و سبب کاهش pH محلول خاک می‌گردند. از آنجایی که اسید اگزالیک یک اسید دو ظرفیتی (دارای دو گروه کربوکسیل) و سیتریک یک اسید سه ظرفیتی (دارای سه گروه کربوکسیل) است، اسید سیتریک مقدار  $H^+$  بیشتری نسبت به اگزالیک در محیط وارد کرده و سبب کاهش بیشتر pH محیط می‌شود. همچنین، pH یک فاکتور مهم در کنترل دیسوسیاسیون<sup>۴</sup> اسیدها است که مقدار گونه‌های آنیونی را تعیین می‌کند. تشکیل کمپلکس اسیدهای آلی با فلز نیز به شدت بستگی به pH محلول خاک دارد. بنابراین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم هم از طریق کاهش pH و هم از طریق تشکیل گونه‌های آنیونی در محیط می‌توانند در افزایش قابلیت دسترسی عناصر غذایی مورد نیاز گیاه در خاک‌های آهکی نقش داشته باشند (Bissani, 2000).

## نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که مقادیر pH و روند تغییرات آن در غلظت‌های مختلف و زمان‌های متفاوت در هر دو خاک تقریباً مشابه یکدیگر بود. غلظت‌های کم اسیدهای آلی (۰/۱ و ۱ میلی مولار) تغییر چندانی در مقدار PH خاک‌ها نسبت به شاهد ایجاد نکردند، اما غلظت‌های بالاتر اسیدهای آلی (۱۰ میلی مولار) باعث کاهش معنی‌دار pH نسبت به شاهد در تمامی زمان‌ها و در هر دو خاک شدند. همچنین، کمترین مقدار pH در هر دو خاک و در تمامی غلظت‌ها در زمان ۱۰ دقیقه مشاهده شد. بطور کلی به نظر می‌رسد که اسیدهای آلی در غلظت‌های بیش از ۱ میلی مولار و در همان زمان‌های اولیه افزودن به خاک می‌توانند در کاهش pH خاک و افزایش حلالیت عناصر غذایی در خاک‌های آهکی نقش داشته باشند.

## منابع

- ملکوتی، م. ج. کشاورز، پ. و کریمیان، ن. ع. ۱۳۸۷. روش جامع تشخیص و توصیه بهینه کود برای کشاورزی پایدار. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس. تهران، ایران.
- خادمی، ز. ۱۳۸۶. اثر اسیدهای آلی ریشه در قابلیت جذب عناصر غذایی در ریزوسفر. مجله علوم آب و خاک، جلد بیست و یکم، صفحه های ۱۷۹ تا ۱۸۹.
- خادمی، ز. جونز، د. ملکوتی، م. ج. و اسدی، ف. ۱۳۸۷. تاثیر اسیدهای آلی بر افزایش قابلیت جذب و برداشت فسفر از ریزوسفر گندم. مجله علوم آب و خاک، جلد بیست و دوم (۱)، صفحه های ۲۵ تا ۳۲.
- Jones D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil Journal*, 205: 25-44.
- Bissani C.A. 2000. Effects of root-derived organic acids on metal speciation in soil solution and bioavailability. Ph.D. desertation of soil science, University of Wisconsin-Madison.
- Ding Y.Z., Song Z.G. and Feng R.W. 2014. Interaction of organic acids and pH on multi-heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11: 33-42.
- Khademi Z. 2006. Organic acids behaviour in calcareous soils. Ph.D. desertation of soil science, School of agriculture and forest sciences, University of Wales, Bangor, Gwynedd.
- Khademi Z., Jones D.L., Malakouti M.J., Asadi J.F. and Ardebili M. 2009. Organic acid mediated nutrient extraction efficiency in three calcareous soils. *Australian Journal of Soil Research*, 47: 213-220.

<sup>4</sup>. Dissociation



- Palomo L., Classen N. and Jones D.L. 2006. Differential mobilization of P in the maize rhizosphere by citric acid and potassium citrate. *Soil Biology and Biochemistry Journal*, 38: 683- 692.
- Strom L., Owen A.G., Godbold D.L. and Jones D.L. 2001. Organic acid behaviour in a calcareous soil : sorption and biodegradation rates. *Soil Biology & Biochemistry Journal*, 33: 2125- 2133.
- Strom L., Owen A.G. Godbold D.L. and Jones D.L. 2005. Organic acid behaviour in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling. *Soil Biology & Biochemistry Journal*, 37: 2046- 2054.
- Young-liang C., Yu-qiang G., Shi-jie H., Chun-jiang Z., Yu-mei Z and Guo-ling C. 2002. Effect of root derived organic acids on the activation of nutrients in the rhizosphere soil. *Journal of Forestry Research*, 13 (2): 115- 118.
- Zhi-An L., Bi Z., Han-ping X., Wan-Neng T. and Sheng-Lei F. 2008. Role of low- molecule- weight organic acids and their salts in regulating soil pH. *Pedosphere Journal*, 18 (2): 137-148.
- Prieto C., Lozano J.C., Rodriguez P.B. and Tome F.V. 2013. Enhancing radium solubilization in soils by citrate, EDTA, and EDDS chelating amendments. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251: 439-446.

### Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on The pH of Two Calcareous Soils

S. Nezami<sup>1</sup>, M. J. Malakouti<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Soil Science, Razi University, Kermanshah

2- Professor, Department of Soil Science, Tarbiat Modares University, Tehran

#### Abstract

Organic acids are exuded by some plant species in the rhizosphere and have an important role on the availability of nutrients in calcareous soils. To study the effect of these components on the soil pH reduction, two types of soil with different lime percent were extracted by citric and oxalic acids at 0.1, 1 and 10 mM concentrations in 10, 30, 180 and 360 minutes. Results showed that organic acids at 0.1 and 1 mM concentrations had no significant changes on the pH in comparison to control but decreased pH significantly at 10 mM concentration compared to control. PH reduction at 10 mM concentration of citric acid was more than oxalic acid. It seems that organic acids at more than 1 mM concentration are required for soil pH reduction in the calcareous soils.

**Keywords:** Organic acids, pH, Calcareous soil