سینتیک آزادسازی پتاسیم توسط اسید سیتریک رقیق در تعدادی از خاک‌های شهرکرد

طاهره رئیسی[1] و علیرضا حسین‌پور[2]

1- **دانشجوی دکتری خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.**

2- **دانشیار خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.**

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده: taraiesi@gmail.com

چکیده

اطلاعات درباره سرعت آزادشدن پتاسیم در خاک‌های شهرکرد محدود است. این پژوهش با هدف بررسی کاربرد معادلات سینتیکی در تشریح آزاد شدن پتاسیم در این خاک‌ها و توسط عصاره‌گیری مرحله‌ای با اسید سیتریک رقیق در مدت 2008 ساعت انجام گردید. نتایج نشان داد که با توجه به ضریب تعیین بالا و اشتباه استاندارد برآورد پایین، سینتیک آزادسازی پتاسیم توسط معادلات نمایی، انتشار پارابولیک و مرتبه صفر تشریح می‌گردد.

کلمات کلیدی: **اسید سیتریک، پتاسیم و سینتیک**

مقدمه

پتاسیم یکی از عناصر اصلی مورد نیاز گیاه است. آزاد شدن پتاسیم از خاک یک فرایند پویا است و بررسی سینتیک آزادد شدن پتاسیم از خاک به منظور ارزیابی قابلیت دسترسی پتاسیم برای محصولات مهم است. اسیدهای آلی با وزن ملکولی کم از قبیل سیتریک اسید در ریزوسفر تعدادی ازگونه‌های گیاهی تشخیص داده شده است (هینسینگر 2001؛ واترلوود و همکاران، 2004؛ و نوروزامن و همکاران، 2006). مطالعات زیادی در زمینه اثر اسیدهای آلی با وزن ملکولی کم روی سینتیک آزادسازی فلزات از خاک‌ها انجام شده است (سیمارد و همکاران، 1989؛ حسین‌پور، 1383؛ سرینیواسارو و همکاران، 2006؛ و جلالی و ضرابی، 2006؛). سرعت آزادسازی فلزات توسط این اسیدهای کمپلکس کننده بالاتر از واکنشگرهای غیرکمپلکس کننده است (سرینیواسارو و همکاران، 2006؛ جلالی، 2005).

چندین رابطه برای تشریح آزادسازی پتاسیم استفاده شده که از آن جمله: معادله درجه صفر ؛ معادله درجه اول؛ معادله پخشیدگی پارابولیک؛ الوویچ ساده و معادله توانی قابل ذکر است (سیمارد و همکاران، 1989؛ سیمارد و همکاران، 1992؛ حسین‌پور، 1383؛ جلالی، 2005؛ سرینیواسارو و همکاران، 2006؛ جلالی و ضرابی، 2006؛ و زیاوو-نن و همکاران، 2007). به هر حال، در مورد سینتیک آزادسازی پتاسیم از خاک‌های شهرکرد مطالعات زیادی انجام نشده است. بنابراین، هدف پژوهش حاضر کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف آزادشدن پتاسیم با روش اسید سیتریک است.

مواد و روشها

پانزده نمونه خاک از عمق 30-0 سانتیمتری از خاک‌های دشت شهرکرد جمع آوری شد. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه هوا خشک شده و برای انجام آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی از الک 2 میلیمتری عبور داده شدند. خصوصیات خاک شامل بافت خاک با روش پیپت، pH در عصاره‌های 2:1 محلول کلرید کلسیم 0/01 مولار به خاک،

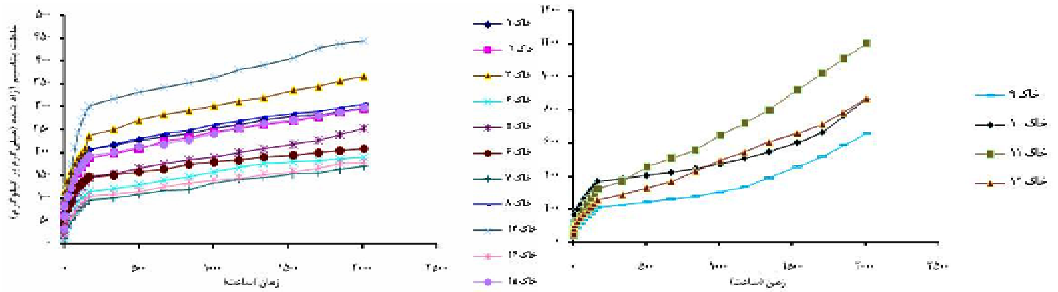
قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره 2:1 آب مقطر به خاک، ماده آلی با روش اکسایش تر، گنجایش تبادل کاتیونی خاک با روش استات سدیم در pH=7 و کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی تعیین گردید. توانایی خاک‌ها برای آزادسازی پتاسیم به روش عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک 0/01 مولار بررسی شد (سیمارد و همکاران، 1989؛ سیمارد و همکاران، 1992؛ حسین‌پور، 1383؛ جلالی، 2005؛ و سرینیواسارو و همکاران، 2006). بدین منظور پس از خارج کردن پتاسیم محلول نمونه‌های 2/5 گرمی از هر یک از خاک (در دو تکرار) در لوله سانتریفیوژ ریخته و 25 میلی‌لیتر اسید سیتریک به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد و اجازه داده شد نمونه‌های خاک و محلول عصاره‌گیر در دمای 25 ±1درجه سیلیسیوس در انکوباتور برای دامنه فواصل زمانی 2 تا 2008 به تعادل برسند. در فواصل زمانی مشخص سوسپانسیون صاف گردید. غلظت پتاسیم در نمونه‌های صاف شده با روش فلم‌فتومتر اندازه‌گیری شد. سپس، غلظت تجمعی پتاسیم استخراج شده در برابر زمان ترسیم شد. معادله‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، معادله پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و معادله الوویچ ساده بر مقدار پتاسیم آزاد شده در برابر زمان با کمک نرم‌افزار STATISTICA نسخه 8 برازش گردید و آنالیز رگرسیون توسط این نرم‌افزار صورت گرفت . در نهایت بر اساس بیشترین ضریب تشخیص و کمترین اشتباه استاندارد، معادله یا معادلاتی که بهترین برآورد را از پتاسیم آزادشده در طول زمان مطالعه شده داشتند انتخاب گردید.

نتایج و بحث

بر اساس نتایج، دامنه مقدار رس در خاک‌های مورد مطالعه از 470-210 گرم بر کیلوگرم خاک، دامنه ظرفیت تبادل کاتیونی از 24/3-5/ 15سانتی‌مول بار بر کیلوگرم خاک، دامنه کربنات کلسیم معادل از 400-60 گرم بر کیلوگرم خاک و مقدار کربن آلی از 15/3-4/5 گرم بر کیلوگرم خاک می‌باشد. خاک‌های مورد مطالعه قلیایی (دامنه پ-اچ از 8/1-7/7) و حاوی نمک‌های محلول کمی می‌باشند (0/19-0/11 دسیزیمنس بر متر). بنابراین، می‌توان گفت خاک‌های بررسی شده دارای دامنه وسیعی از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی می‌باشند. در شکل 1 پتاسیم آزادشده توسط عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک رقیق به عنوان تابعی از زمان عصاره‌گیری نشان داده شده است. سرعت آزاد شدن پتاسیم در این خاک‌ها در مراحل اول سریع و سپس کند می‌شود. طبق گزارش جلالی (2008) آزادسازی سریع اولیه پتاسیم ممکن است به آزادشدن پتاسیم از مکان‌های سطحی و آزاد شدن آرامتر مراحل بعدی را به آزاد شدن پتاسیم بین لایه‌ای و لبه‌ای پیرامونی مربوط باشد. روند ذکر شده توسط محققین دیگر از جمله حسین‌پور و صفری سنجانی (2007) نیز ذکر شده است. مقدار پتاسیم آزاد شده در مراحل اولیه عصاره‌گیری در خاک‌ها متفاوت می‌باشد و بیشترین پتاسیم پس از 168 ساعت از شروع آزمایش از خاک 10 و کمترین آن از خاک شماره 7 آزاد شده است. دامنه تغییرات پتاسیم آزادشده در خاک‌های مورد مطالعه 168/87-1199/19 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. مقدار پتاسیم آزاد شده پس از 2008 ساعت عصاره‌گیری در خاک‌های 11 و 7 به ترتیب بیشترین و کمترین است. تفاوت بین آزادسازی پتاسیم در این خاک‌ها می تواند احتمالاً به دلیل تغییرات در مقدار و نوع کانی‌های حاضر در بخش‌های رس و سیلت این خاک‌ها باشد. مقدار پتاسیم بین لایه‌ای در خاک‌های حاوی ورمی‌کولایت و ایلایت در مقایسه با مقدار پتاسیم جذب شده توسط گیاه بالاتر می‌باشد. پتاسیم بین لایه‌ای منبع کنترل کننده تأمین پتاسیم برای گیاه در درازمدت است. البته باید توجه نمود که قابلیت دسترسی پتاسیم به مقدار پتاسیم بین لایه‌ای بستگی ندارد بلکه عمدتاً تابعی از سرعتی است که پتاسیم می‌تواند آزاد شود (جلالی ، 2005). به هر حال، قضاوت در این مورد نیازمند بررسی جامع مینرالوژی این خاک‌ها است. الگوی مشابهی از آزاد شدن پتاسیم در خاک‌های مختلف بوسیله اسید سیتریک رقیق توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (سیمارد و همکاران، 1989؛ حسین‌پور ، 1383؛ جلالی، 2005؛ سرینیواسارو و همکاران، 2006 و جلالی و ضرابی، 2006).

معادلات سینتیکی

معادله‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، نمایی، انتشار پارابولیک و الوویچ ساده شده برای تشریح آزادسازی پتاسیم از 15 خاک دشت شهرکرد بررسی شدند. دامنه تغییرات و میانگین R^2 و SE معدلات ئد جدول 1 آورده شده است. نتایج نشان دادند که معادله تابع نمایی سرعت آزادشدن پتاسیم را به خوبی، (R^2=0/96 و SE =0/14)، تشریح می‌کند.



شکل 1. پتاسیم آزاد شده به عنوان تابعی از زمان در خاک‌های مطالعه شده.

ضریب سرعت آزاد شدن پتاسیم در معادله تابع نمایی کمتر از واحد است (جدول 2). این نتیجه نشان می‌دهد که سرعت آزاد شدن پتاسیم با گذشت زمان کاهش می‌یابد. تشریح موفقیت آمیز آزادسازی پتاسیم بوسیله معادله تابع نمایی توسط محققین دیگر از جمله حسین‌پور (1383)، جلالی و ضرابی (2006)، جلالی (2005) و جلالی (2008) نیز گزارش شده است. به دنبال معادله تابع نمایی، معادله انتشار پارابولیک نیز تشریح خوبی از آزادسازی پتاسیم دارد (R^2 =/92 و SE=0/08). همان طور که از ضریب تعیین بالا و اشتباه استاندارد پایین این معادله مشخص است (جدول 1). طبق گزارش سرینیواسارو و همکاران (2006) ثابت سرعت آزادسازی در معادله انتشار پارابولیک تابعی از شیب پخشیدگی پتاسیم بین لایه‌ای و پتاسیم سطوح تبادلی در ساختار کانی‌های رسی می‌باشد. بنابراین، از آنجا که سرعت آزاد شدن پتاسیم از معادله انشار پارابولیک تبعیت می‌کند، می‌توان گفت مرحله محدود کننده و تعیین کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم به روش اسید سیتریک رقیق در خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً انتشار پتاسیم به خارج کانی یا نواحی هوادیده کانی می‌باشد.

جدول 1. میانگین و دامنه ضرایب تعیین و خطای استاندارد تخمین معادله‌های سینتیکی مختلف در خاک‌های مطالعه شده.

	معادله سینتیکی		معادله مرتبه اول		معادله انتشار پارابولیک		معادله تابع نمایی	
	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
میانگین	0/92	0/23	0/92	0/08	0/96	0/14
دامنه	0/96-0/85	0/35-0/16	0/97-0/86	0/1-/05	0/98-0/94	0/21-0/09

تشریح موفقیت آمیز آزادسازی پتاسیم بوسیله معادله انتشار پارابولیک توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (سیمارد و همکاران، 1992؛ حسین‌پور، 1383؛ سرینیواسارو و همکاران، 2006؛ جلالی، 2008). معادله مرتبه اول نیز برآورد خوبی از سینتیک آزاد شدن پتاسیم در خاک‌های مورد مطالعه دارد (جدول 1). تشریح موفقیت آمیز آزادسازی پتاسیم بوسیله معادله مرتبه اول توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (حسین‌پور، 1383؛ سرینیواسارو و همکاران، 2006؛ جلالی، 2005). معادلات الوویچ و مرتبه صفر به دلیل داشتن خطای استاندارد بالا قادر به توصیف

آزادشدن پتاسیم در خاک‌های مطالعه شده نبودند. ضرایب معادلات سینتیکی که قادر بـه توصـیف آزادشـدن پتاسـیم بودند، در جدول 2 آورده شده است.

جدول 2. ضرایب معادلات سینتیکی در خاک‌های مطالعه شده.

شماره خاک	معادله مرتبه اول		معادله انتشار پارابولیک		معادله تابع نمایی	
	a	$b \times 10^{-3}$	a× 10^{-1}	$b \times 10^{-2}$	a	$b \times 10^{-1}$
1	5/13	1/46	3/45	1/58	3/93	2/41
2	5/22	1/43	2/95	1/66	3/76	2/58
3	5/41	1/40	3/12	1/62	4/13	2/34
4	4/94	1/71	2/00	1/96	2/52	3/80
5	5/16	1/15	2/16	1/75	3/17	3/13
6	4/78	1/53	3/41	1/61	3/54	2/47
7	4/82	1/35	1/84	1/88	2/57	3/43
8	5/18	1/47	3/29	1/62	3/88	2/51
9	6/39	0/79	0/33	1/73	3/19	3/95
10	6/51	0/72	1/46	1/53	4/38	2/77
11	7/06	1/01	0/12	1/97	3/44	4/49
12	6/68	0/93	0/29	1/87	3/69	3/68
13	5/65	1/59	2/84	1/73	3/95	2/95
14	4/89	1/47	2/05	1/84	2/73	3/30
15	5/22	1/38	2/97	1/65	3/75	2/61

منابع

حسین‌پور ع، 1383. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در شماری از خاک‌های همـدان. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال هشتم، شماره سوم، صفحه‌های 85 تا 93.

Hinsinger Ph, 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. Plant and Soil, 237: 173–195.

Hosseinpur AR, and Safari Sinegani AA, 2007. Soil potassium-release characteristics and the correlation of its parameters with garlic plant indices. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 38(1-2):107-118.

Jalali M, and Zarabi M, 2006. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 169: 196–204.

Jalali M, 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36: 1903–1917.

Jalali M, 2008. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. Geoderma, 145: 207–215.

Nuruzzaman M, Lambers H, Bolland MDA and Veneklaas EJ, 2006. Distribution of carboxylates and acid phosphatase and depletion of different phosphorus fractions in the rhizosphere of a cereal and three grain legumes. Plant and Soil, 281:109–120.

Simard RR, De Kimpe CR and Zizka J, 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. Soil Science Society of America Journal, 56:1421-1428.

Simard RR, De Kimpe CR and Zizka J, 1989. The kinetic of non-exchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. Canadian Journal of Soil Science, 69: 663-675.

Srinivasarao Ch, Rupa TR, Subba Rao A, Ramesh G and. Bansal SK, 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 37: 473–491.

Wouterlood M, Cawthray GR, Scanlon TT, Lambers H and. Veneklaas EJ, 2004. Carboxylate concentrations in the rhizosphere of lateral roots of chickpea (Cicer arietinum) increase during plant development but are not correlated with phosphorus status of soil or plants. New Phytologist, 162: 745–753.

Lu XN, Xu JM, Ma WZ, and Lu YF, 2007. Comparison of seven kinetic equations for K release and application of kinetic parameters. Pedosphere, 17(1): 124-129.