



واجبیت پتاسیم غیرتبادلی در خاکهای استان فارس و انتخاب بهترین معادله سنتیکی تحت تاثیر اسیدهای آلی

عبدالصمد غلامی^۱، سید علی ابطی^۲، صدیقه صفرزاده شیرازی^۳، مهدی نجفی قیری^۴
۱- دانشجوی دکتری دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز، ۲- استاد دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز، ۳- استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز، ۴- استادیار دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب

چکیده

تحقیقات زیادی در مورد آزادسازی پتاسیم از خاکها تحت تاثیر عصاره گیرهای مختلف انجام شده، اما به اثر اسیدهای آلی بر روی این فرایند کمتر توجه شده است. بنابراین این آزمایش به منظور بررسی اثر اسیدهای آلی (اسید سیتریک و اگزالیک) بر سنتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی ۱۷ خاک استان فارس با ویژگی های متفاوت، انجام شد. نتایج نشان داد، مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده بوسیله اسید سیتریک نسبت به بیشتر بود و در همه خاکها میزان اولیه آزادسازی پتاسیم زیاد و سپس کند و در نهایت به مقدار ثابتی رسید. از بین پنج معادله بررسی شده، معادله های مرتبه اول و تابع توانی با داشتن بیشترین مقدار ضریب تبیین (R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE) به عنوان مناسبترین مدل برای توصیف آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی برای تمام عصاره گیرها انتخاب شدند.

واژه های کلیدی: سنتیک، پتاسیم غیرتبادلی، اسیدهای آلی

مقدمه

پتاسیم یکی از عناصر اصلی مورد نیاز گیاهان می باشد که نقش های بسیار مهمی در فتوسنتز، تقسیم سلولی و رشد، ساختن پروتئین ها، کمیت و کیفیت محصولات و در اقتصاد آب برای گیاه دارد. (مارشور، ۱۹۹۵). چهار شکل مختلف پتاسیم در خاک شامل محلول، تبادلی، غیر تبادلی (ثبیت شده) و ساختمانی می باشد. بین این اشکال رابطه تعادلی وجود دارد و این روابط تعادلی در تغذیه گیاه از اهمیت بالایی برخوردار می باشند. پتاسیم غیر تبادلی ۱ تا ۱۰ درصد کل پتاسیم خاک را شامل می شود. این شکل از پتاسیم به آسانی قابل استفاده نیست اما خیلی آهسته به شکل قابل استفاده در می آید. پتاسیم غیرتبادلی در فضای بین لایه ای رس های ۱:۲ نگه داری می شود و در ساختمان کانی های حاوی پتاسیم وجود دارد (هاولین و همکاران، ۲۰۰۵). علاوه بر مقدار پتاسیم غیر تبادلی سرعت رهاسازی آن نیز در میزان دسترس قرار گرفتن این شکل از پتاسیم در طول دوره رشد گیاه حائز اهمیت است. تبدیل پتاسیم از شکلی به شکل دیگر جزئی از پویایی پتاسیم در خاک بوده و در طول زمان ممکن است پتاسیم های ساختمانی و ثبیت شده به شکل محلول یا تبادلی و یا بالعکس، شکل های تبادلی و محلول به شکل ثبیت شده تبدیل شوند. از آنجایی که این تبدیلات بر قابلیت دسترسی پتاسیم برای گیاه تاثیرگذارند، مطالعه فرایندهای وابسته به زمان، که تغییرات این اشکال را بررسی می کنند ضروری به نظر می رسد.

اسیدهای آلی با دو سازوکار سبب افزایش انحلال کانی ها می شوند: تولید پروتون و تشکیل لیگاند با عناصر موجود در ساختمان کانیها. از طرفی اسیدهای آلی با تشکیل کمپلکس با فرآورده های محلول سبب افزایش سرعت انحلال کانیها میشوند. معمولاً اسیدهای آلی بسته به توانایی شان در فراهم کردن پروتون (به عنوان یک اسید)، کلاته شدن با یون های فلزی (به عنوان یک عامل کلاته کننده)، و احیا عناصری (به عنوان عامل احیایی) می توانند عناصر غذایی و فلزات را از خاک یا کانیها آزاد کنند (اولمن و ولچ، ۲۰۰۲).

اسیدهای آلی مانند اسید سیتریک، اگزالیک و مالیک، در بسیاری از فرایندهای ریشه شرکت می کنند که این فرایندها شامل استخراج عناصر غذایی، سمیت زدایی فلزی، هوازدگی مینرالی و جذب پاتوژن ها می باشد. لیگاند های آلی مانند سترات و اگزالات در واکنشهای رهاسازی پتاسیم در خاک نقش داشته و به عنوان عصاره گیر در آزمایشهای عصاره گیری دنباله ای بکار می روند. در خاکهای آهکی اسیدهای آلی حاصل از ترشحات ریشه گیاه می تواند به عنوان عامل موثر بر استخراج بخش قابل توجهی از عناصر غذایی مورد نیاز گیاه عمل نمایند و راندمان مصرف کود و آب را در این خاکها بهبود بخشند. از بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم اسیدهای اگزالیک، سیتریک، و مالیک معمولتر می باشند و به مقدار زیادتری نسبت به سایر اسیدها در محلول خاک وجود دارند (استرابل، ۲۰۰۱).

قدرت اسیدی کردن ریزوسفر بر آزادسازی پتاسیم معدنی از کانیهای پتاسیم دار اثر میگذارد. رهاسازی پتاسیم از کانیها تحت تأثیر ریشه گیاه به وسیله دو فرایند انحلال ساختار بلور و یا تبادل پتاسیم بین لایه ای با کاتیون آب پوشیده رخ میدهد (اوگارد و کروگستاد، ۲۰۰۵). اثرات غیرمستقیم ماده آلی بر پتاسیم می تواند از طریق تأثیر آن بر پ هاش خاک و تولید اسیدهای آلی که نقش بسیار مهمی در جذب و رهاسازی پتاسیم از کانیهای پتاسیم دار ایفا می کنند، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی که باعث افزایش سطوح جذب پتاسیم و میزان پتاسیم رهاسده می شوند، بسته شدن دهانه رس ها و کاهش ثبیت (و گاهی افزایش ثبیت) و رهاسازی پتاسیم از شکل غیرتبادلی باشند. همچنین میزان ماده آلی بیش تر، جمعیت میکروبی فعالتری را موجب خواهد شد و به دنبال آن



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

تولید اسیدهای آلی که باعث می شود پتاسیم به شکل قابل دسترس تری در ریزوسفر برای گیاه تبدیل شود (خادمی و آروسنا، ۲۰۰۸).

استفاده از معادله های مختلف برای بررسی سینتیک آزاد سازی پتاسیم و تعیین بهترین معادله به سازوکار اصلی مؤثر در آزادسازی پتاسیم، ترکیب شیمیایی، و کانی شناسی خاک، نوع روش آزمایشگاهی استفاده شده و تیمار یا عدم تیمار خاک قبل از شروع آزمایش بستگی دارد. با توجه به اهمیت و تاثیر زیاد ریشه و اسیدهای آلی مترشحه از آن بر خاک، تحقیق حاضر با هدف بررسی اثر اسیدهای آلی سینتیک و اگزالیک بر آزادسازی پتاسیم در ۱۷ خاک استان فارس با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متفاوت و انتخاب بهترین معادله سینتیکی انجام شد.

مواد و روشها

تعداد ۱۷ نمونه خاک سطحی (۲۰-۰ سانتی متری) از نقاط مختلف استان فارس تهیه شد. خاک ها به ۷ راسته مختلف طبقه بندی شدند. برخی از ویژگی های این خاک ها نظیر بافت، پ-هاش، کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی، پتاسیم محلول، تبادل، و ساختمانی اندازه گیری شد. جهت حذف پتاسیم تبادل موجود در خاک، نمونه ها با محلول ۱ نرمال کلرید کلسیم به نسبت ۱۰ به ۱ (محلول به خاک) اشباع شده و پس از آن به مدت ۴۸ ساعت در آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند. به منظور بررسی اثر اسیدهای آلی بر آزادسازی پتاسیم غیر تبادل خاک ها، یک گرم از هر خاک توزین و به لوله سانتریفیوژ منتقل شد و به هر لوله ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار اسید سیتریک و اگزالیک (به صورت جداگانه) و در دو تکرار افزوده شد. نمونه ها به مدت ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲، ۴۸، ۹۶، و ۲۱۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تکان داده شدند. پس از سانتریفیوژ و صاف کردن، غلظت پتاسیم بوسیله دستگاه فلیم فتمتر اندازه گیری شد. معادله های مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع توانی، ایلوویج ساده شده و پخشیدگی پارابولیک جهت بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم استفاده شدند. این مدل ها با آنالیز رگرسیون حداقل مربعات آزموده و ضریب تبیین (R^2) محاسبه شد. خطای استاندارد (SE) نیز تعیین گردید.

نتایج و بحث

شکل محلول پتاسیم در خاک های مورد مطالعه از ۷/۲ تا ۳/۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم خاک متغیر می باشد. مقادیر پتاسیم قابل استخراج با اسید نیتریک جوشان که شامل پتاسیم محلول، تبدالی و غیرتبدالی می باشد دارای میانگین ۶/۹۴۷ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد. محدوده شکل تبدالی پتاسیم ۹/۱۰۲ تا ۶/۴۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد که حدود ۹/۱ تا ۳/۶ درصد از کل پتاسیم خاک را تشکیل می دهد.

به طور کلی مقدار تجمع پتاسیم غیرتبدالی آزاد شده بوسیله هر دو اسید در همه خاک ها در مراحل اولیه عصاره گیری با شیب بیشتر افزایش یافته و با گذشت زمان با آهنگ کندتری دنبال شده و در نهایت این شیب به مقدار ثابتی می رسد که در خاک های مختلف متفاوت است. حسین پور (۱۳۷۸)، مقدار پتاسیم غیرتبدالی آزاد شده به وسیله عصاره گیری متوالی با اسید سیتریک را به عنوان تابعی از زمان از رسهای خالص مطالعه و مشاهده کرد که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی در همه رس ها در مراحل اولیه زیاد، سپس کند شده و با سرعت نسبتاً ثابتی ادامه می یابد. رهاسازی سریع اولیه را می توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه ای و گوه ای شکل کانیهای پتاسیم دار نسبت داد. با پیشروی رهاسازی، لبه های کانی از هم جدا شده و پتاسیم های بین لایه ای موجود در ساختمان کانی رها می شوند، به علت افزایش فاصله پتاسیم های درونی از لبه ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می گیرد.

مقدار پتاسیم غیرتبدالی آزاد شده طی ۷ مرتبه عصاره گیری خاک در مدت زمان ۲۱۶ ساعت به طور میانگین برای اسید اگزالیک ۲/۰ مولار ۳/۱۶۵ میلی گرم بر کیلوگرم (محدوده ۲/۸۳ تا ۹/۲۹۵ میلی گرم بر کیلوگرم) برای اسید سیتریک ۲/۰ مولار ۸/۲۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم (محدوده ۹/۱۳۳ تا ۳۵۸ میلی گرم بر کیلوگرم) تعیین شد. در هر دو عصاره گیر خاک راسته هیستوسول به دلیل داشتن ماده آلی زیاد، کمترین و راسته های الفی سول و ورتی سول به دلیل داشتن درصد رس بیشتر و همچنین کانی های حاوی پتاسیم بیشتر، بیشترین میزان آزادسازی را داشته است. نتایج، آزادسازی بیشتر اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالیک را در خاک های مورد آزمایش نشان می دهد. سرینوآسارائو و همکاران (۱۹۹۷)، نشان دادند که میزان آزادسازی پتاسیم غیرتبدالی و سازوکار آزادسازی آن به وسیله شرایط، میزان، نوع کانی های رسی و درصد اسید آلی خاک کنترل میشود. نوروزی و خادمی (۱۳۸۸)، در بررسی آزادسازی پتاسیم از کانی های میکابی نشان دادند که اسید سیتریک نسبت به اگزالیک و مالیک مقدار پتاسیم بیشتری را آزاد نموده و با افزایش غلظت اسیدها، مقدار آزادسازی افزایش یافت. سونگ و هوانگ (۱۹۸۸)، در مطالعات خود دلیل تفاوت در توانایی اسید سیتریک و اگزالیک در آزادسازی پتاسیم غیرتبدالی در چهار جزء بیوتیت، مسکوویت، میکروکلین و ارتوکلاز را به مقادیر متفاوت لیگاند های آلی، یون هیدروژن تولید شده توسط اسیدها و قدرت تشکیل کمپلکس توسط لیگاندها نسبت دادند. به نظر می رسد اسیدهای آلی از طریق کئوردیناسیون گروه های کربوکسیلیک و هیدروکسیل با کاتیون های فلزی جذب کانی ها شده و کئوردیناسیون قوی اسیدهای آلی، آزادسازی پتاسیم به محلول را افزایش می دهد.

به منظور بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبدالی و تعیین بهترین معادله سینتیکی، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) پنج معادله سینتیکی شامل مرتبه صفر، مرتبه یک، تابع توانی، ایلوویج ساده شده، و پخشیدگی پارابولیک محاسبه شد. مقادیر ضریب تبیین برای اسید اگزالیک ۲/۰ مولار در معادله های مرتبه صفر از ۲۸۶/۰-۲۰۲/۰ (میانگین ۲۳۶/۰)، مرتبه اول از ۷۸۳/۰-۶۸۶/۰ (میانگین ۷۳۲/۰)، ایلوویج از ۷۰۷/۰-۵۶۰/۰ (میانگین ۶۱۷/۰)، پخشیدگی پارابولیک از ۴۴۶/۰-



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

۳۲۵/۰ (میانگین ۳۷۲/۰) و در تابع توانی از ۶۶۰/۰-۵۱۵/۰ (میانگین ۵۸۱/۰) متغیر می باشد. این مقادیر برای اسید سیتریک ۲/۰ مولار در معادله های مرتبه صفر از ۲۸۴/۰-۲۱۵/۰ (میانگین ۲۵۹/۰)، مرتبه اول از ۸۱۵/۰-۷۰۴/۰ (میانگین ۷۵۳/۰)، ایلوویج از ۶۹۸/۰-۵۸۳/۰ (میانگین ۶۵۴/۰)، پخشیدگی پارابولیک از ۴۳۹/۰-۳۴۳/۰ (میانگین ۴۰۴/۰) و در تابع توانی از ۶۵۹/۰-۵۴۲/۰ (میانگین ۶۱۳/۰) متغیر می باشد.

به طور کلی معادله ای مناسب است که ضریب تبیین بالاتر و خطای استاندارد کمتری داشته باشد (هاولین و همکاران، ۱۹۸۵). نتایج نشان داد که از بین مدل های سینتیکی استفاده شده، مدل های مرتبه اول و تابع توانی با داشتن بیشترین مقدار ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد مناسب ترین مدل برای توصیف آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی بوسیله دو اسید آلی در خاک های مورد آزمایش می باشند. به علت تایید داده ها با معادله های مرتبه اول و توانی این امکان وجود دارد که فرایند رهاسازی در خاک ها متأثر از پدیده پخشیدگی باشد. به عبارتی این معادله ها، رهاسازی پتاسیم را بهتر توجیه می نمایند. جلالی (۲۰۰۵ و ۲۰۰۶)، با بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم در خاک های آهکی نشان داد که در صورت حذف پتاسیم محلول و تبادلی قبل از شروع عصاره گیری معادله های تابع توانی، مرتبه اول، و پخشیدگی پارابولیک و در صورت عدم حذف پتاسیم محلول و تبادلی خاک قبل از شروع عصاره گیری معادله های ایلوویج، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک بهتر سینتیک آزادسازی پتاسیم را توصیف می کنند. از آنجا که قبل از شروع آزمایش، خاک های مورد مطالعه با کلرید کلسیم ۱ نرمال در حالت تعادل قرار داده شده و پتاسیم محلول و تبادلی حذف گردیدند؛ نتایج به دست آمده با نتایج ایشان مطابقت دارد. حسین پور و کاووسی (۱۳۸۳)، نیز با مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم در برخی از خاک های استان گیلان بوسیله عصاره گیر اسید سیتریک نشان دادند که سرعت آزاد سازی پتاسیم با معادله های مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک، و تابع توانی تشریح شد. معادله توانی نیز یکی از معادله های نشان دهنده کنترل فرایندها با پخشیدگی است (هاولین و همکاران، ۱۹۸۵).

منابع

- حسین پور، ع. ۱۳۷۸. مطالعه تثبیت پتاسیم، کمیت به شدت و سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در تعدادی از خاکهای ایران. پایان نامه دکتری خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- حسین پور، ع. و کاووسی، م. ۱۳۸۳. سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی و پاسخ گیاه در تعدادی از خاکهای گیلان. مجله علوم کشاورزی ایران، جلد ۳۵، صفحه های ۳۴۷ تا ۳۵۵.
- نوروزی، س. و خادمی، ح. ۱۳۸۸. آزاد سازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۳، صفحه های ۲۶۳ تا ۲۷۳.
- Havlin, J.L., Westfall D.G., and Olsen S.R. ۱۹۸۵. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. ۴۹: ۳۷۱-۳۷۶.
- Havlin, J.L., Beaton J.D., Tisdale S.L., and Nelson W.L. ۲۰۰۵. Soil fertility and fertilizers: ۶th ed. An introduction to nutrient management. 7th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, NJ. ۵۱۵ pp.
- Jalali, M. ۲۰۰۵. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. ۳۶: ۱۹۰۳-۱۹۱۷.
- Jalali, M. ۲۰۰۶. Kinetics of nonexchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. Geoderma ۱۳۵: ۶۳-۷۱.
- Khademi, H. and Arocena, J.M. ۲۰۰۸. Kaolinite formation from palygorskite and sepiolite in rhizosphere soils. Clays Clay Miner. ۵۶: ۴۲۹-۴۳۶.
- Marschner, H. ۱۹۹۵. Mineral Nutrition of Higher Plants. ۲nd ed. Academic Press., London, San Diego, CA. ۸۸۹pp.
- gaard, A.F. and Krogstad, T. ۲۰۰۵. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. J. Plant Nutr. Soil Sci. ۱۶۸: ۸۰-۸۸.
- Song, S.K., and Huang P.M. ۱۹۸۸. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Sci. Soc. Am. J. ۵۲: ۳۸۳-۳۹۰.
- Srinivasarao, C., Datta S.P., Subba Rao A., Sing S.P., and Takkar P.N. ۱۹۹۷. Kinetics of non-exchangeable potassium release by organic acids from mineralogically different soils. J. Ind. Soc. Soil Sci. ۴۵: ۷۲۸-۷۳۴.
- Strobel, W. ۲۰۰۱. Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review. Geoderma ۹۹: ۱۶۹-۱۹۸.
- Ulman W.J., and Welch S.A. ۲۰۰۲. Organic ligands and feldspar dissolution. The Geochem. Soc. ۷: ۳-۳۵.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

Abstract

Many researches has been conducted to study K release in soils as influenced by different extractants, however limited information is available about the effect of organic acids on K release from soils. Therefore, this experiment was conducted to study the effect of organic acids (citric and oxalic acids) on the kinetics of non-exchangeable potassium (NEK) release in ۱۷ different soils of Fars province. Cumulative K released by citric acid was higher than oxalic. In all soils, the rate of potassium release was initially high but gradually decreased to a constant rate. Among five equations evaluated, first order and power function equations best described NEK release as indicated by high values for coefficient of determination (R^2) and low values standard error of estimate (SE).