

## تأثیر اسیدهای سیتریک و اگزالیک بر ویژگی‌های جذب فسفر در برخی خاک‌های آهکی

ندا مرادی<sup>۱</sup>، میرحسن رسولی صدقیانی<sup>۱\*</sup>، ابراهیم سپهر<sup>۱</sup> و بابک عبدالهی<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۹/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۲۴)

### چکیده

اسیدهای آلی می‌توانند بر فراهمی جذب فسفر توسط خاک‌ها تأثیر داشته باشند. به منظور بررسی تأثیر اسید سیتریک و اسید اگزالیک بر ویژگی‌های جذب فسفر پنج نمونه خاک با خواص مختلف از خاک‌های آهکی استان آذربایجان غربی تهیه شد. به ۲/۵ گرم از خاک‌ها غلظت‌های فسفر از صفر تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر (از منبع  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) و ۵ میلی‌مول بر لیتر از اسیدهای آلی اضافه و هم دماهای جذب فسفر ایجاد شد. داده‌های جذب فسفر به مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و خطی برازش داده شدند. نتایج نشان داد داده‌های جذب فسفر با معادله‌های فروندلیچ ( $r^2=0/97$ ,  $P < 0/01$ ) و خطی ( $r^2=0/95$ ,  $P < 0/01$ ) برازش خوبی نشان دادند. متوسط ضریب توزیع،  $n$  معادله فروندلیچ و گنجایش بافری تعادلی در معادله خطی در اثر تیمار با اسید سیتریک به ترتیب ۳۰، ۱۲ و ۱۷ درصد و در اثر تیمار با اسید اگزالیک به ترتیب ۴۳، ۲۷ و ۱۴ درصد کاهش یافت. به‌طور کلی اسید اگزالیک نسبت به اسید سیتریک به‌طور چشمگیری حداکثر جذب و ثابت انرژی پیوند ( $k$ ) در خاک‌ها را کاهش داد و نیاز استاندارد فسفر (SPR) در اثر افزودن اسیدهای آلی به‌طور متوسط ۵۷ درصد نسبت به شاهد کاهش یافت. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اسیدهای آلی سبب کاهش جذب فسفر توسط خاک‌ها می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: ویژگی‌های جذب، اسیدسیتریک، اسید اگزالیک، فسفر، خاک‌های آهکی

۱. گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲. گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.rsadaghiani@urmia.ac.ir

## مقدمه

نوع اسید آلی بستگی داشته باشد (۱ و ۱۲). روند عمومی جذبی معمولاً به صورت فسفات < اگزالات < سیترات < ملات < سولفات < استات است (۱۲، ۱۳ و ۱۴).

واکنش‌های جذب و واجذب فسفر و ظرفیت بافیری فسفر خاک از نقطه نظر کشاورزی و زیست محیطی دارای اهمیت بسیاری است (۲۹). روابط کمیت- شدت که اولین بار توسط اسکوفیلد در سال ۱۹۵۵ معرفی شد (۲۶). فسفر به‌طور گسترده‌ای جهت ارزیابی توان فراهم کردن فسفر خاک‌ها استفاده شده است. زیرا به اعتقاد اسکوفیلد، مقدار فسفر قابل دسترس برای جذب گیاه نمی‌تواند لزوماً وابسته به مقدار ذخایر فسفر لپایل باشد جذب فسفر در خاک‌ها توسط مدل‌های مختلفی توصیف می‌شوند که از معروف‌ترین آنها می‌توان به معادله‌های فروندلیچ (Freundlich)، لانگمویر (Langmuir) و خطی (Liner) اشاره نمود. یکی از نخستین معادلاتی که در خاک‌شناسی مورد استفاده قرار گرفت معادله فروندلیچ بود:

$$q = k_f \cdot c^{1/n}$$

که در این معادله  $q$  مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جذب‌کننده برحسب میلی‌گرم در کیلوگرم،  $c$  غلظت تعادلی فسفر برحسب میلی‌گرم بر لیتر و  $k_f$  (ضریب توزیع برحسب لیتر بر کیلوگرم) و  $1/n$  (شدت جذب).  $n$  و  $k_f$  ثابت‌های تجربی می‌باشند که بسته به خصوصیات شیمیایی خاک مقادیر مختلفی را به خود اختصاص می‌دهند.

معادله دیگر معادله لانگ مویر است که به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$q = k \cdot b \cdot c / (1 + kc)$$

در این معادله نیز  $q$  مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جذب‌کننده برحسب میلی‌گرم در کیلوگرم،  $c$  غلظت تعادلی فسفر بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. ثابت‌های این معادله تنها هنگامی که هدف جذب سطحی گازها روی جامدات باشد، دارای معنای فیزیکی هستند. ثابت  $b$  حداکثر مقدار ماده‌ای است که می‌تواند به‌صورت تک لایه مولکولی جذب

قابلیت دسترسی فسفر به گیاه یکی از محدودیت‌های عمده در رشد گیاهان است. در برخی خاک‌ها، مقادیر فسفر محلول خاک (کمتر از ۵ میکرومولار) در مقایسه با مقدار فسفر دارای قابلیت دسترسی محدود برای گیاه که غالباً به شکل‌های آلی وجود دارند یا با کانی‌های خاک و یا مکان‌های باردار پیوند تشکیل داده‌اند و بسیار کمتر است (۱۸). بنابراین در چنین خاک‌هایی، علی‌رغم وجود فسفر کل در خاک به میزانی بیش از مقدار مورد نیاز گیاه ممکن است گیاه با مشکل کمبود فسفر مواجه شود. قابلیت استفاده فسفر از فاکتورهای محدودکننده رشد گیاهان در اکثر نقاط جهان است. جهت برطرف نمودن کمبود فسفر در اراضی آهکی که به‌طور مستمر تحت کشت و کار قرار می‌گیرند، از کودهای شیمیایی فسفره استفاده می‌شود. کارایی کودهای فسفره در خاک‌های آهکی به‌دلیل کاهش قابلیت استفاده فسفر محدود شده است. گیاهان با به‌کارگیری استراتژی‌های مختلف که منجر به افزایش کارایی معرف فسفر و یا استخراج بیشتر این عنصر از خاک می‌شوند می‌توانند بر کمبود فسفر فائق آیند (۲۵). شامل تغییر در سوخت و ساز سلولی و توسعه ریشه، اسیدی کردن منطقه ریزوسفر، برقراری همزیستی میکوریزی، ترشح آنزیم‌های فسفاتاز و اسیدهای آلی مزایای حاصل از وجود آنیون اسیدهای آلی در ریزوسفر به‌دلیل برتری رقابتی بر گروه‌های فسفات برای مکان‌های جذبی موجود در خاک، با کاتیون‌های  $Ca^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$ ،  $Al^{3+}$  تشکیل کمپلکس‌های قوی‌تر از فسفات می‌دهند و در نتیجه فسفر می‌تواند از کانی‌های (دارای فسفر و کلسیم Ca-P) در اثر تشکیل کمپلکس آنیون‌های آلی با Ca و یا جلوگیری از جذب فسفر به مکان‌های جذب دیگر آزاد شود (۱ و ۱۳).

شواهد قابل توجهی وجود دارد که در حضور اسیدهای آلی، به‌دلیل بار منفی گروه‌های کربوکسیل موجود و اشغال مکان‌های جذب آنیون توسط آنها در خاک جذب فسفر توسط خاک کاهش می‌یابد (۷). چنین به نظر می‌رسد که جذب اسیدهای آلی بر روی ذرات خاک به‌طور وسیعی به نوع خاک و

در غلظت ۵ میلی‌مول بر لیتر به آنها اضافه گردید. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی دو قطره تولوئن به سوسپانسیون‌ها افزوده شد (۲۴) و سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته شدند. بعد از تعادل نمونه‌ها و سانتریفوژ و صاف کردن، غلظت فسفر در محلول به وسیله روش آبی مولیبدات (۱۹) تعیین شد. اختلاف غلظت فسفر در محلول‌های اولیه و تعادلی به عنوان مقدار جذب شده در نظر گرفته شد. برای تعیین ویژگی‌های جذب فسفر از سه مدل فروندلیچ، لانگمویر و خطی استفاده گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای MSTATC و Costate و در سه تکرار انجام و برای مقایسه میانگین از آزمون چند دامنه‌ای دانکن استفاده شد.

### نتایج و بحث

جدول ۱ برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد که دارای خصوصیات متنوعی بوده به طوری که مقدار فسفر قابل استفاده در خاک‌ها از ۱۱ تا ۶۱ با میانگین ۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کربنات کلسیم معادل از ۴ تا ۲۸ درصد (به طور متوسط ۱۳ درصد) متغیر بود. مقادیر pH خاک‌های مورد مطالعه از ۷/۴ تا ۸ (به طور متوسط ۷/۶) به دست آمد. بنابراین خاک‌های مورد مطالعه خاک‌های آهکی با pH قلیایی بودند و بافت متفاوت داشتند (جدول ۱).

نتایج برآزش داده‌های جذب به معادلات جذب فسفر برای خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسیدهای آلی در جداول ۲ تا ۴ نشان داده شده است. مقادیر ضریب تبیین ( $r^2$ ) نشان داد که مدل فروندلیچ و خطی در تمام خاک‌ها جذب فسفر را به خوبی توصیف نمودند، ولی معادله لانگمویر در برخی از نمونه‌ها قادر به توصیف جذب فسفر نبود. علت کارایی کمتر مدل لانگمویر در توصیف جذب فسفر در برخی از خاک‌های تیمار شده مشخص نیست و در این رابطه نیاز به تحقیقات بیشتری است. محققان دیگری نیز نشان دادند که جذب فسفر توسط خاک‌ها با معادله فروندلیچ و خطی بهتر توصیف می‌شود (۸، ۲۳ و ۳۶).

سطحی شود و ثابت دیگر یعنی k مربوط به انرژی جذب سطحی است (۶).

معادله خطی نیز به شکل زیر است:

$$q = a + b.c$$

در این معادله q و c همان تعاریف قبلی را دارند. شیب معادله خط نشان دهنده ظرفیت بافاری تعادلی خاک (Equilibrium Buffering Capacity) است (۵).

این پژوهش با هدف مطالعه تأثیر اسید سیتریک و اسید اگزالیک بر ویژگی‌های جذب فسفر در تعدادی از خاک‌های آهکی انجام گردید.

### مواد و روش‌ها

به منظور انجام این مطالعه، تعداد ۱۳ نمونه خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متری) از خاک‌های زراعی در استان آذربایجان غربی جمع‌آوری شدند. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه و هوا خشک شدن، به منظور انجام مراحل آزمایشگاهی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس براساس میزان فسفر قابل استفاده، کربنات کلسیم، کربن آلی و درصد رس، تعداد پنج نمونه خاک مختلف از بین آنها انتخاب شد.

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک به وسیله روش‌های معمول آزمایشگاهی تعیین شدند. بافت به روش هیدرومتری (۹)، pH در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم، کربن آلی به روش والکی و بلک (۳۴)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش ختشی‌سازی با اسید کلریدریک (۲۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم نرمال (۲۱) و فسفر قابل جذب به روش اولسن (۲۰) اندازه‌گیری شدند.

به منظور ایجاد هم دماهای جذب فسفر بر روی ۲/۵ گرم از نمونه‌های خاک، ۲۵ میلی‌لیتر محلول کلرید پتاسیم (KCl) ۰/۰۱ مولار حاوی غلظت‌های فسفر از ۰ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر (از منبع  $KH_2PO_4$ ) ریخته و اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک‌های مطالعه شده

شماره خاک	محل نمونه‌برداری	pH	CCE	OC	فسفر قابل استفاده		رس	سیلت	بافت
					cmolc kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>			
					CEC			%	
S <sub>1</sub>	خلیفان	۷/۴	۴/۹	۱/۲	۳۰	۲۳	۵۰	۴۰	رسی
S <sub>2</sub>	صوفی چای	۷/۶	۹/۳	۱/۲	۲۹	۲۲	۴۷	۴۱	رس سیلتی
S <sub>3</sub>	روضه چای	۸/۰	۲۲	۰/۹	۲۷	۱۹	۳۳	۴۴	لوم رسی
S <sub>4</sub>	پسوه	۷/۵	۲۸	۱/۶	۳۸	۱۱	۵۶	۳۴	رسی
S <sub>5</sub>	راهدانه	۷/۵	۴/۲	۰/۳	۲۱	۶۱	۱۰	۲۰	لوم شنی

CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ OC: کربن آلی

جدول ۲. پارامترهای معادله فروندلیچ در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک

شماره خاک	K <sub>f</sub> (L kg <sup>-1</sup> )			n			r <sup>2</sup>		
	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک
۱	۶۷	۶۰	۵۵	۱/۵	۱/۴	۱/۲	۰/۹۴**	۰/۹۸**	۰/۹۷**
۲	۶۹	۳۹	۳۲	۱/۴	۱/۱	۰/۹۷	۰/۹۶**	۰/۹۹**	۰/۹۸**
۳	۶۵	۴۱	۲۴	۱/۳	۱/۱	۰/۸۶	۰/۹۵**	۰/۹۹**	۰/۹۹**
۴	۸۳	۵۴	۵۵	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۰/۹۷**	۰/۹۶**	۰/۹۸**
۵	۲۷	۲۴	۱۲	۱/۱	۱/۱	۰/۷۱	۰/۹۳**	۰/۹۴**	۰/۹۷**
میانگین	۶۲ <sup>a</sup>	۴۴ <sup>b</sup>	۳۵ <sup>b</sup>	۱/۳ <sup>a</sup>	۱/۲ <sup>b</sup>	۱/۰ <sup>c</sup>			

ns، \* و \*\*: به ترتیب غیرمعنی‌دار، معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، معنی‌دار در سطح ۰/۰۱  
میانگین هر پارامتر با آزمون دانکن مقایسه شده است.

جدول ۳. پارامترهای معادله لانگمویر در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک

شماره خاک	b (mg kg <sup>-1</sup> )			k (L mg <sup>-1</sup> )			r <sup>2</sup>		
	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک
۱	۲۴۶	۲۱۸	۲۱۹	۰/۴۴	۰/۴۴	۰/۱۹	۰/۸**	۰/۸۲**	۰/۷۹*
۲	۲۹۸	-	-	۰/۴۶	-	-	۰/۸۸**	۰/۲۲ <sup>ns</sup>	۰/۱ <sup>ns</sup>
۳	۳۰۹	۳۰۰	-	۰/۳۰	۰/۱۶	-	۰/۶۶*	۰/۵۵*	۰/۴۹ <sup>ns</sup>
۴	۳۳۸	۲۴۸	۲۴۹	۰/۶۷	۰/۴۵	۰/۳۱	۰/۹۷**	۰/۷۵*	۰/۸۶**
۵	-	-	-	-	-	-	۰/۴۱ <sup>ns</sup>	۰/۱ <sup>ns</sup>	۰/۲۵ <sup>ns</sup>
میانگین	۳۰۱ <sup>a</sup>	۲۶۰ <sup>a</sup>	۲۳۴ <sup>a</sup>	۰/۴۷ <sup>a</sup>	۰/۳۶ <sup>b</sup>	۰/۲۵ <sup>c</sup>			

ns، \* و \*\*: به ترتیب غیرمعنی‌دار، معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، معنی‌دار در سطح ۰/۰۱  
میانگین هر پارامتر با آزمون دانکن مقایسه شده است.  
(-): r<sup>2</sup> در این تیمارها غیرمعنی‌دار شده است.

جدول ۴. پارامترهای معادله خطی در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک

شماره خاک	EBC (L kg <sup>-1</sup> )			SPR (mg kg <sup>-1</sup> )			r <sup>2</sup>		
	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک	شاهد	سیتریک	اگزالیک
۱	۴۱	۳۶	۴۰	۳۱	۲۴	۲۳	۰/۹۵**	۰/۹۷**	۰/۹۴**
۲	۴۲	۳۱	۳۴	۳۲	۱۳	۸/۷	۰/۹۵**	۰/۹۸**	۰/۹۸**
۳	۴۳	۳۷	۳۳	۳۰	۱۲	۱/۳	۰/۹۵**	۰/۹۸**	۰/۹۹**
۴	۴۹	۳۵	۳۹	۴۰	۲۲	۲۳	۰/۹۳**	۰/۹۵**	۰/۹۷**
۵	۲۹	۲۶	۳۰	۴/۷	۲/۴	-۱۲	۰/۹۱**	۰/۹۲**	۰/۹۴**
میانگین	۴۱ <sup>a</sup>	۳۳ <sup>b</sup>	۳۵ <sup>b</sup>	۲۸ <sup>a</sup>	۱۵ <sup>b</sup>	۸/۹ <sup>b</sup>			

ns، \* و \*\*: به ترتیب غیرمعنی‌دار، معنی‌دار در سطح ۰/۰۵، معنی‌دار در سطح ۰/۰۱ میانگین هر پارامتر با آزمون دانکن مقایسه شده است.

است ( $P < 0/01$ ). مقدار  $k_f$  در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک به ترتیب در دامنه ۲۷ تا ۸۳، ۲۴ تا ۶۰ و ۱۲ تا ۵۵ لیتر بر کیلوگرم قرار داشت. ضریب توزیع کوچک‌تر نشان‌دهنده آن است بخش بیشتری از فسفر در محلول خاک موجود است و در نتیجه به مقدار بیشتری برای جذب گیاه در دسترس است، اما مقادیر بزرگ  $k_f$  نشان‌دهنده تحرک کمتر و جذب بیشتر فسفر در خاک است. این ضریب در خاک‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک نسبت به خاک‌های شاهد به ترتیب ۳۰ و ۴۳ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد اسید اگزالیک در مقایسه با اسید سیتریک به طور مؤثری مقدار  $k_f$  را کاهش داد. بیشترین مقدار  $k_f$  در خاک ۴ و کمترین مقدار در خاک ۵ دیده شد. خاک ۴ دارای مقادیر بالایی رس و کربنات کلسیم و CEC بود و با توجه به بالا بودن  $k_f$  پتانسیل بالایی برای جذب فسفر داشت، درحالی‌که خاک ۵ با مقادیر رس، کربنات کلسیم و CEC مقدار  $k_f$  کمتر و ظرفیت جذب کمتری برای فسفر داشت. سولیس و تورنت (۲۸)، با به‌کارگیری مدل فروندلیچ در توصیف همدماهای جذب فسفر، به رابطه نزدیکی بین ضریب  $k_f$  این معادله و درصد رس و CEC خاک‌ها دست یافتند.

با استفاده از معادله لانگمویر می‌توان حداکثر جذب فسفر و ثابت مربوط به انرژی پیوند فسفر جذب‌شده را برآورد نمود

ولی مزیت اصلی معادله لانگمویر بر سایر معادلات آن است که می‌تواند حداکثر جذب فسفر را تخمین بزند. معادله فروندلیچ قدیمی‌ترین معادله مورد استفاده در بررسی جذب فسفر در خاک است (۳)، که براساس آن، با افزایش پوشش سطح انرژی پیوند به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد (۲۷). نتایج برازش داده‌های جذب فسفر به معادله فروندلیچ در خاک‌های شاهد و خاک‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک در جدول ۲ نشان داده شده است. افزودن اسید سیتریک و اسید اگزالیک به‌طور معنی‌دار ( $P < 0/01$ ) پارامتر  $n$  را که نشان‌دهنده شدت جذب فسفر می‌باشد (۱۱)، کاهش داد. پارامتر  $n$  در خاک‌های شاهد در دامنه ۱/۱ تا ۱/۶ (به‌طور متوسط ۱/۴)، در خاک‌های تیمار شده با اسید سیتریک در دامنه ۱/۱ تا ۱/۴ (به‌طور متوسط ۱/۲) و اسید اگزالیک در دامنه ۰/۷۱ تا ۱/۳ (به‌طور متوسط ۱/۰۱) به‌دست آمد. نتایج جدول نشان می‌دهد که ۲ اسید سیتریک و اسید اگزالیک دارای اثر یکسان بر پارامتر  $n$  در خاک‌های مطالعه شده داشتند. بیشترین مقدار  $n$  در خاک ۴ و کمترین مقدار در خاک ۵ دیده شد. خاک ۴ در مقایسه با بقیه خاک‌ها بیشترین مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی را دارا بود.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که تأثیر اسید سیتریک و اسید اگزالیک بر ضریب توزیع ( $k_f$ ) نیز معنی‌دار

(۲۷). پارامترهای برآورد شده معادله لانگمویر در خاک‌های مطالعه شده در جدول ۳ نشان داده شده است. حداکثر جذب فسفر (b) به طور معنی دار ( $P < 0/01$ ) در خاک‌های تیمار شده با اسید اگزالیك نسبت به خاک‌های شاهد کاهش یافت. اما در خاک‌های تیمار شده با اسید سیتريک نسبت به خاک‌های شاهد اختلاف معنی دار دیده نشد. حداکثر جذب فسفر در خاک‌های تیمار شده با اسید اگزالیك در مقایسه با خاک‌های شاهد به میزان ۲۲ درصد کاهش یافت.

پارامتر وابسته به انرژی پیوند (k) که نشان‌دهنده قدرت نگهداری فسفر به وسیله ذرات خاک است، نیز در اثر کاربرد اسید سیتريک و اسید اگزالیك کاهش معنی دار ( $P < 0/01$ ) نسبت به تیمارهای شاهد نشان داد. نکته قابل توجه این است که تأثیر اسید اگزالیك در کاهش پارامتر k بیشتر از اسید سیتريک بود که نشانگر کاهش قدرت جذب فسفر توسط خاک می‌باشد. پارامتر k بیانگر ویژگی‌های جذب فسفر توسط خاک می‌باشد و هر عاملی که بر جذب فسفر توسط خاک تأثیر گذارد، این پارامتر را نیز تغییر خواهد داد. خادمی و همکاران (۱۵) نیز بیان کردند که در خاک‌های آهکی تأثیر اسید اگزالیك روی حلالیت فسفر به طور معنی دار بیشتر از اسید سیتريک بود. این امر را می‌توان چنین توجیه نمود که در خاک‌های آهکی  $\text{CaCO}_3$  محل مناسبی برای پیوند اسیدهای آلی می‌باشد، و از این رو اسید اگزالیك فوراً در حضور  $\text{Ca}^{+2}$  تمایل به رسوب می‌نماید. بنابراین می‌توان اظهار نمود که جذب اسید اگزالیك بر روی  $\text{CaCO}_3$  قوی‌تر و بیشتر از اسید سیتريک است (۱۵).

مدل خطی یک مدل جایگزین برای معادله لانگمویر است که تعادل فسفر را با مدل کمیت به شدت (Q/I) توضیح می‌دهد. روابط کمیت به شدت می‌تواند اطلاعاتی درباره توانایی جذب و آزاد شدن فسفر خاک‌ها در اختیار قرار دهد (۱۶). نتایج برازش داده‌ها بر مدل خطی در جدول ۴ نشان داده شده است. در مدل خطی شیب خطوط به دست آمده که سنجشی از توانایی خاک در حفظ شدت فسفر در

محلول خاک است، ظرفیت بافری تعادلی (EBC) نامیده می‌شود (۱۶). این کمیت نشان‌دهنده تغییر فاکتور کمیت به ازای هر واحد تغییر در فاکتور شدت است. به عبارت دیگر در خاک‌هایی با فسفر قابل دسترس یکسان و با EBC کم، شدت فسفر در محلول بیشتر است. ظرفیت بافری تعادلی در خاک‌های تیمار شده با اسید سیتريک و اسید اگزالیك نسبت به خاک‌های شاهد کاهش معنی داری ( $P < 0/01$ ) نشان داد (جدول ۴). این پارامتر در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتريک و اسید اگزالیك به ترتیب در دامنه ۲۹ تا ۴۹ (به طور متوسط ۴۱)، ۲۶ تا ۳۷ (به طور متوسط ۳۳) و ۳۰ تا ۴۰ (به طور متوسط ۳۵) لیتر بر کیلوگرم قرار داشت. بیشترین مقدار EBC در خاک ۴ (با مقدار بالای رس، کربنات کلسیم و CEC) و کمترین مقدار در خاک ۵ (حاوی کمترین مقدار رس، کربنات کلسیم و CEC) مشاهده شد. شيروانی و شریعتمداری (۲) نشان دادند که ظرفیت بافری تعادلی (EBC) با میزان رس و CEC خاک ارتباط داشت ولی با درصد CCE همبستگی معنی دار نداشت.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد یکی از موارد کاربرد هم دماهای جذب، برآورد نیاز کودی خاک‌ها می‌باشد که برای اولین بار بکویت (۴) غلظت ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر را برای رشد اغلب گونه‌های زراعی کافی دانست. صمدی (۲۴) نیز براساس مطالعات در خاک‌های آهکی شمال غرب ایران غلظت تعادلی فسفر محلول به میزان ۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر را مناسب‌ترین غلظت فسفر محلول برای رشد گیاهان گزارش کرد. در پژوهش حاضر نیز غلظت ۰/۴ میلی‌گرم فسفر بر لیتر به عنوان شدت مناسب فسفر در محلول خاک در نظر گرفته شد و محاسبه شاخص SPR (نیاز استاندارد فسفر) بر پایه آن و با استفاده از معادله خطی صورت گرفت (جدول ۴). نیاز استاندارد محاسبه شده توسط مدل خطی با افزودن اسید سیتريک و اسید اگزالیك به طور معنی داری ( $P < 0/01$ ) کاهش یافت. نیاز استاندارد فسفر به طور متوسط در خاک‌های شاهد و تیمار شده با اسید سیتريک و اسید

است که رس نقش مهمی در نگهداشت فسفر توسط خاک‌ها دارد (۳۵). به طوری که خاک‌های دارای مقدار رس بیشتر قادر به تثبیت مقادیر بیشتری از فسفر در مقایسه با خاک‌های دارای رس کمتر می‌باشند (۳۱)، بنابراین با توجه به داده‌های جدول ۱، انتظار می‌رود خاک ۴ مقادیر بیشتری فسفر را جذب و نگهداری نماید. در خاک ۴ میزان CCE نیز بالاست که همانند رس سبب افزایش خاصیت بافری خاک می‌شود. البته برخی بر این اعتقادند که اصولاً کلسیم تشدیدکننده جذب فسفر در سطح رس‌ها است و یا این‌که این دو عنصر همراه با یکدیگر جذب می‌شوند (۱۷ و ۳۲).

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی باعث تغییر در ویژگی‌های جذب فسفر شد. در اثر کاربرد اسید سیتریک و اسید اگزالیک پارامترهای هم‌دمای جذب کاهش یافت. اسید اگزالیک در مقایسه با اسید سیتریک به‌طور مؤثرتری حداکثر جذب و انرژی پیوند را کاهش داد. بنابراین کاربرد اسیدهای آلی به همراه کودهای فسفوره می‌تواند سبب افزایش کارایی مصرف این کودها شود و نیاز به کودهای فسفوره را کاهش دهد. با این حال ممکن است کاربرد اسیدهای آلی خطر ورود فسفر به آب‌های سطحی و زیرزمینی را افزایش دهد. به نظر می‌رسد تشکیل کمپلکس‌های آلی بر روی سطوح کربنات‌های کلسیم یکی از دلایل افزایش فراهمی فسفر در نتیجه کاربرد اسید سیتریک و اسید اگزالیک در خاک‌های آهکی باشد. هم‌چنین گیاهان با ترشح اسیدهای آلی از ریشه‌های خود به محیط ریزوسفر به تنش‌های محیطی واکنش نشان می‌دهند که در این بین اسیدهای سیتریک و اگزالیک با تغییر خصوصیات فیزیکوشیمیایی ریزوسفر، کارایی بیشتری در افزایش جذب فسفر برای گیاهان دارند.

اگزالیک به ترتیب ۲۸، ۱۵ و ۸/۹ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک بود که این پارامتر در خاک‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک نسبت به خاک‌های شاهد به ترتیب ۶۰ و ۷۷ درصد کاهش یافت. بیشترین و کمترین مقدار SPR به ترتیب در خاک ۴ (با مقدار بالای رس، کربنات کلسیم و CEC) و خاک ۵ (حاوی کمترین مقدار رس، کربنات کلسیم و CEC) مشاهده شد. شیروانی و شریعتمداری (۲)، بیان کردند که مقدار شاخص SPR به شدت تحت تأثیر میزان رس، آهک و ظرفیت بافری خاک است. به عبارت دیگر، خاک‌های دارای درصد رس و CCE زیادتر، به منظور نگهداشت غلظت فسفر در محلول به میزان مطلوب برای تغذیه گیاهی نیاز به افزودن فسفر بیشتری به ازای واحد وزن خاک دارند و چنین خاک‌هایی دارای توانایی جذب فسفر زیاد هستند.

با توجه به نتایج گزارش شده و بررسی پارامترهای معادلات و منحنی‌های جذب فسفر، کاربرد اسیدهای سیتریک و اگزالیک نسبت به خاک‌های شاهد منجر به کاهش جذب فسفر در خاک نسبت به خاک‌های شاهد شده است. نتایج تأکید می‌کند که اسیدهای آلی و فسفر جهت جذب بر روی سطوح تبادل‌ی خاک با یکدیگر رقابت می‌نمایند. اسیدهای آلی با جذب بر روی سطوح جذب‌کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات و افزایش دفع آنیونی می‌شوند. مکانیسم جذب فسفر روی خاک‌های دارای بار متغیر عمدتاً از نوع واکنش‌های تبادل لیگاندی می‌باشد (۱۰ و ۳۰)، که این مکانیسم شبیه مکانیسم جذب اسیدهای آلی می‌باشد (۳۳).

هم‌چنین بیشترین و کمترین مقدار پارامترهای محاسبه شده توسط معادلات فروندلیچ و خطی، به ترتیب در خاک شماره ۴ و ۵ دیده شد. پارامترهای این معادلات بیانگر ویژگی‌های جذب فسفر توسط خاک می‌باشند و در نتیجه هر عاملی که بر جذب فسفر توسط خاک تأثیر بگذارد، این پارامترها را نیز تغییر خواهد داد. مطالعات زیادی نشان داده

## منابع مورد استفاده

۱. خادمی، ز.، م. ملکوتی و د. جونز. ۱۳۸۶. اثر اسیدهای آلی در قابلیت جذب عناصر غذایی در ریزوسفر، مجله علوم خاک و آب (۲)۲۱: ۱۸۰-۱۸۹.
۲. شیروانی، م. و ح. شریعتمداری. ۱۳۸۱. استفاده از هم دماهای جذب سطحی در تعیین شاخص‌های ظرفیت بافری و نیاز استاندارد فسفر برخی خاک‌های آهکی استان اصفهان، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۶(۱): ۱۲۹-۱۲۱.
3. Barrow, N. J. 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29: 447-462.
4. Bechwith, R. S. 1965. Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate needs of soils. *Aust. J. Exp. Agric. and Anim. Husb.* 5: 52-58.
5. Bertrand, I., R. E. Holloway, R. D. Armstrong and. M. J. McLaughlin. 2003. Chemical Characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. *Aust. J. Soil Res.* 41: 61-76.
6. Brady, N. C. and R. R. Weil. 1996. *The Nature and Properties of Soils.* 11<sup>th</sup> ed. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
7. Earl, K. D., J. K. Syers and J. R. McLaughlin. 1979. Origin of the effect of citrate, tartrate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 43: 674- 678.
8. Fitter, A. H. and C. D. Sutton. 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *J. Soil Sci.* 26:241-246.
9. Gee, G. H. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. In: A. Klute, (Ed.), *Methods of soil Analysis. Physical Properties.* SSSA, Madison, WI. 9: 383-411.
10. Haynes, R. J. and R. S. Swift. 1989. The effect of pH and drying on adsorption of phosphate by aluminum-organic matter associations. *J. Soil Sci.* 40:773- 781.
11. Holford, I. C. R. 1979. Evaluation of soil phosphorus buffering indices. *Aust. J. Soil Res.* 17: 495-54.
12. Jones, D. L. and D. S. Brassington. 1998. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Eur. J. Soil Sci.* 49: 447-55.
13. Jones, D. L. and P. R. Darrah. 1994a. Amino-acid influx at the soil-root interface of *Zea mays* L. and its implications in the rhizosphere. *Plant Soil* 163: 1-12.
14. Jones, D. L., P. R. Darrah and L. V. Kochian. 1996. Critical-evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant Soil* 180: 57-66.
15. Khademi, Z., D. L. Jones, M. J. Malakouti, F. Asadi and M. Ardebili. 2009. Organic acid mediated nutrient extraction efficiency in three calcareous soils. *Aust. J. Soil Res.* 47: 213-220.
16. Kpombrekou-A, K. and M. A. Tabatabai. 1997. Effect of cropping system on quantity-intensity relationships of soil phosphorus. *Soil Sci.* 162: 56- 68.
17. Kurtz, L. T. 1953. Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. PP. 59-88. In: W. H. Pierre and A. G. Norman (Eds.), *Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition.* Agronomy 4.
18. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants.* Academic Press, London. 889.
19. Murphy, J. and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta.* 27: 31-36.
20. Olsen, S. R., C. V. Cole, F. S. Watanable and L. A. Dean. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Cir. No 939. USDA, U.S. Government Printing office, Washington, DC.
21. Page, A. L., R. H. Miller and D. R. Keeney. 1982. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Methods.* Agron. Amer. Soil Sci. Pub., Madison, WI. U.S.A.
22. Rayment, G. E. and F. R. Higginson. 1992. Oxalat – extractable Fe and Al. In: *Australian Laboratory Hand book of soil and water chemical methods.* Kata Press, 22: 137-151.
23. Said, M. B. and A. Dakermanji. 1993. Phosphate adsorption and desorption by calcareous soils of Syria. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 24:197-210.
24. Samadi, A. 2006. Phosphorus Sorption Characteristics in Relation to Soil Properties in Calcareous Soils of Western Azarbaijan Province, Iran. *J. Agric. Sci. Technol.* 8: 251-264.
25. Schachtman, D. P., R. J. Reid and S. M. Ayling. 1998. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. *Plant Physiol.* 116:447-453.
26. Schofield, R. K. 1955. Can a precise meaning be given to available soil phosphorus. *Soil Fert.* 18:373-375.
27. Sibbesen, E. 1981. Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 32: 67-74.
28. Soils, P. and J. Torrent. 1989. Phosphorus sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 53: 456-450.
29. Sui, Y. and M. L. Thompson. 2000. Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a biosolids-amended Mollisol. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 64: 164-169.



30. Prafitt, R. L. 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* 30: 1- 50.
31. Tisdale, S. L., W. L. Nelson and J. D. Beaton. 1985. *Soil Fertility and Fertilizers*. Macmillan Inc.,
32. Velayuthman, M. 1980. The problem of phosphate fixation by minerals and colloids. *Phosphorus Agric.* 77: 1-8.
33. Violante, A. and L. Gianfreda. 1995. Adsorption of phosphate on variable charge mineral: competitive effect of organic ligands. PP. 29- 38. *In: Huang, P.M. and Berthelin J. et al. (Eds.), Environmental Impact of Soil Component Interactions vol. 2. Boca Roton, Florida: CRC Press.*
34. Walky, A. and I. A. Black. 1934. An examination of Degtareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. 1. Experimental. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 79: 459-465.
35. White, R. E. 1981. Retention and release of phosphate by soil and soil constituents. *Soil and Agric.* 2: 71-114.
36. Zhou, M., R. D. Rhue and W. G. Harries. 1997. Phosphorus sorption characteristics of Bh and Bt horizons from sandy coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61: 1364-1369.