

نقش اسیدهای آلی در آزاد سازی عناصر فسفر و روی از یک خاک آهکی

ساره نظامی^{۱*} - محمد جعفر ملکوتی^۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۷/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۱۳

چکیده

مطالعه‌های اخیر نشان می‌دهند که ترشحات ریشه ممکن است به عنوان فاکتور موثری در استخراج مقادیر قابل ملاحظه‌ای از عناصر غذایی مورد نیاز گیاه در خاک‌های آهکی عمل کنند. بدین منظور در آزمایشی اثر اسیدهای آلی در استخراج عناصر فسفر و روی از یک خاک آهکی بررسی شد. در این آزمایش غلظت‌های ۱/۱، ۱ و ۱۰ میلی‌مولار اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک به نمونه‌های خاک افزوده شده و سپس نمونه‌ها در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه با دور ۲۰۰ در دقیقه شیک، و سپس به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (۱۶۰۰g) شدند. در نهایت عصاره‌های به دست آمده از خاک صاف شده و مقادیر عناصر فسفر و روی در آن‌ها تعیین شدند. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی در استخراج عناصر از خاک در سطح یک درصد معنی‌دار بود. بیشترین مقدار فسفر توسط اسید اگزالیک ۱۰ میلی‌مولار و در زمان ۳۶۰ دقیقه شیک کردن حاصل شد. اما غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی در زمان‌های مختلف شیک کردن تاثیر چندانی در استخراج روی از خاک مورد نظر نداشتند و مقدار روی استخراج شده توسط آنها کمتر از مقدار استخراج شده توسط شاهد (آب مقطر) بود. بر اساس نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که غلظت‌های بیش از ۱۰ میلی‌مولار اسیدهای آلی برای استخراج عنصر روی از خاک لازم باشد.

واژه‌های کلیدی: اسید سیتریک، اسید اگزالیک، عناصر غذایی، خاک آهکی

مقدمه

کم هستند که دارای حداقل یک گروه کربوکسیل می‌باشند. معمولاً غلظت کل اسیدهای آلی در ریشه‌ها حدود ۱۰ تا ۲۰ میلی‌مولار (۱ تا ۴ درصد کل وزن خشک) می‌باشد. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم به ویژه سیترات، اگزالات و ملات در بسیاری از فرآیندهای خاک شامل حلالیت و جذب عناصر غذایی توسط گیاهان و ریزجانداران، سمیت زدایی فلزی (آلومینیوم) و رشد و تکثیر میکروبی در ریشه شرکت می‌کنند (۱۱ و ۱۴).

قسمت اعظم خاک‌های ایران را خاک‌های آهکی تشکیل می‌دهند. واکنش کربنات کلسیم در خاک‌های آهکی با تولید یون هیدروکسیل (OH⁻) و مصرف یون هیدرونیوم (H⁺)، سبب افزایش pH خاک در حد ۷/۵ تا ۸/۳ می‌گردد. بدیهی است با افزایش pH، حلالیت عناصر غذایی شامل بسیاری از ریز مغذی‌ها (Fe، Zn، Mn، Cu و ...) و همچنین فسفر کاهش می‌یابد. اسیدهای آلی ترشح شده در خاک می‌توانند دسترسی فسفر را هم به شکل غیر مستقیم از طریق افزایش رشد میکروارگانیسم‌ها و متعاقباً افزایش معدنی شدن و یا مستقیماً توسط کاهش pH ریزوسفر، تغییر تعادلات شیمیایی در محلول خاک و انحلال ترکیبات فسفر نامحلول، تغییرات خصوصیات سطحی ذرات خاک، رقابت با فسفر در جذب روی سطوح و ایجاد کمپلکس و کلات

تثبیت فسفر و روی بر سطح کانی‌های خاک و رسوب آن‌ها به صورت ترکیبات نامحلول یکی از محدودیت‌های تولید محصول در خاک‌های آهکی می‌باشد (۱۲ و ۱۵). ارقام و گونه‌های مختلف گیاهی با مکانیزم‌هایی نظیر تغییر در مرفولوژی ریشه، همزیستی مایکوریزیایی، ترشح آنزیم فسفاتاز، انتقال نسبتاً بالای روی از ریشه به ساقه، ترشح فیتو سیدروفور، تنظیم فرآیندهای فیزیولوژیکی و ترشح اسیدهای آلی توسط ریشه از فسفر و روی غیر قابل دسترس خاک استفاده می‌کنند (۸، ۹، ۱۰، ۱۸ و ۲۲). مطالعه‌های اخیر نشان می‌دهند که در خاک‌های آهکی، ترشحات ریشه ممکن است به عنوان فاکتور موثری در استخراج مقادیر قابل ملاحظه‌ای از عناصر غذایی مورد نیاز گیاه عمل کنند. گیاهان به طور متوسط ۳۰ تا ۶۰ درصد کربن حاصل از فتوسنتز را به صورت ترکیبات آلی مختلف در ریزوسفر خود آزاد می‌سازند. بخشی از این ترکیبات کربنی اسیدهای آلی با وزن مولکولی

۱ و ۲- دانشجوی دکتری و استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

(Email: snezami1981@gmail.com)

* - نویسنده مسئول:

بسیار موثرتر از اسید اگزالیک بود. آنها همچنین مطرح کردند که هر چقدر غلظت اسیدهای آلی در محلول عصاره‌گیر بیشتر باشد، مقدار عنصر بیشتری از خاک استخراج می‌شود. مطالعه‌ای توسط فیشر و همکاران (۶) در زمینه رقابت میکروارگانیزم‌ها و ذرات خاک در جذب مواد آلی با وزن مولکولی کم (LMWOS) Low Molecular Weight Organic Substances که از ریشه ترشح شده بود، انجام شد. نتایج نشان داد که LMWOS در همان ۳۰ دقیقه اول به طور کامل توسط میکروارگانیزم‌ها جذب شدند. مقدار جذب میکروبی خیلی سریع‌تر از جذب فیزیکی شیمیایی بود. از بین ترکیبات فوق جذب استات توسط میکروارگانیزم‌ها خیلی سریع انجام شد. دینامیک فرآیند های جذب و واجذب آنیون سیترات در ۵ خاک زراعی که از نظر مقدار اکسیدهای آهن و آلومینیوم متفاوت بودند، توسط ابرگر و همکاران (۱۷) بررسی شد. نتایج نشان داد که در خاک استریل هر دو فرآیند جذب و واجذب در همه خاک‌ها سریع بودند و تقریباً بعد از یک ساعت به حالت یکنواخت رسیدند. اما برای غلظت کل سیترات افزوده شده به خاک رسیدن به حالت یکنواخت به شدت وابسته به شرایط آزمایش از قبیل غلظت اولیه سیترات موجود در فاز محلول و فاز جامد خاک بود. در مطالعه دیگری، گنگ و همکاران (۹) نشان دادند که اسیدهای آلی تری‌کربوکسیلیک نسبت به دی‌کربوکسیلیک‌ها و دی‌کربوکسیلیک‌ها نسبت به منوکربوکسیلیک اسیدها، کارایی بالاتری در افزایش قابلیت دسترسی فسفر خاک داشتند. افزودن اسیدهای آلی و آنیون‌ها مخصوصاً اسید سیتریک و سیترات به طور چشمگیری مقدار فسفر رزین را افزایش دادند، ولی زمانی که پایداری اجزاء فسفر افزایش یافت کارایی این اسیدها نیز کاهش یافت. آن‌ها بیان کردند که الگوی تحرک فسفر در خاک به شدت توسط وضعیت ذاتی فسفر خاک از قبیل مقدار و توزیع اجزاء فسفر کنترل می‌شود. در نهایت به این نتیجه رسیدند که ترشح اسیدها و آنیون‌های آلی مقدار فسفر رزین را افزایش دادند که احتمالاً به این دلیل است که آنیون‌های آلی بیش از اسیدی شدن ریزوسفر در حلالیت فسفر و افزایش قابلیت دسترسی آن برای رشد گیاه تاثیر دارند. این تحقیقات نشان دادند که اسیدها و آنیون‌های آلی ترشح شده از ریشه می‌توانند حلالیت تعداد ذخایر پایدار بیشتری از فسفر خاک را افزایش دهند، که این امر می‌تواند در افزایش قابلیت دسترسی فسفر خاک و هدررفت فسفر در منابع آبی مهم باشد.

مرادی و همکاران (۱۶) نقش اسیدهای آلی را بر جذب سطحی فسفر در خاک‌های آهکی مطالعه کردند. در این آزمایش اثر غلظت‌های ۰، ۲ و ۵ میلی‌مولار اسیدهای سیتریک، مالیک و اگزالیک بر جذب فسفر در خاک‌های آهکی ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در حضور اسیدهای آلی، جذب فسفر توسط خاک‌ها کاهش یافت، تاثیر اسید سیتریک در برخی خاک‌ها نسبت به اسیدهای اگزالیک و مالیک بیشتر بود. در خاک‌های مورد مطالعه، غلظت ۵ میلی‌مولار اسیدهای

با کاتیون‌های رسوب دهنده فسفر افزایش دهند (۱۳، ۱۵ و ۲۱). همچنین از طریق کاهش pH ریزوسفر و ایجاد کمپلکس با عنصر روی نیز در افزایش قابلیت دسترسی این عنصر نقش دارند (۱۰). رها سازی اسیدهای آلی از ریشه در پاسخ به تعدادی از تنش‌های محیطی از قبیل کمبود فسفر و آهن تشخیص داده شده است، که البته گونه گیاهی در این واکنش‌ها نقش دارد. اسید سیتریک (Citric acid) و اسید اگزالیک (Oxalic acid) در شرایط کمبود عناصر غذایی به مقدار نسبتاً زیادی از ریشه گیاهان آزاد شده و در افزایش حلالیت عناصر غذایی مانند P، Zn، Fe، Mn و Cu در ریزوسفر شرکت می‌نمایند (۱۱). لازم به ذکر است که این ترکیبات یکی از بیشترین ذخایر کربن موجود در خاک هستند و زمانی که در خاک آزاد می‌شوند به سرعت توسط میکروارگانیزم‌های خاک جذب یا تجزیه می‌شوند. علاوه بر آن، جذب روی سطوح جامد خاک نیز می‌تواند نیمه عمر و سایر رفتار آن‌ها در خاک را تغییر دهد. بنابراین اهمیت آن‌ها بستگی به مشخصات فاز جامد، فعالیت جوامع میکروبی در ریزوسفر، خصوصیات شیمیایی اسیدهای آلی و ترکیب سایر ترشحات آزاد شده از ریشه بستگی دارد (۱۲ و ۱۷). در مطالعه‌ای یانگ لیانگ و همکاران (۲۴) به این نتیجه رسیدند که میزان حلالیت عناصر از خاک به شدت به مقدار و نوع اسیدهای آلی ترشح شده از ریشه و به خصوصیات فیزیکی شیمیایی و بیوشیمیایی خاک‌های آزمایش شده، بستگی داشت. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که اثر اسید سیتریک در استخراج عناصر Fe، Mn، Cu، Zn در خاک‌های آزمایش شده بیشتر از اسید مالیک بود، لیکن کارایی آن در استخراج عناصر P، K، Ca و Mg کمتر از اسید مالیک بود. غلظت تمامی عناصر در محلول خاک با افزایش مقدار اسید سیتریک افزوده شده، افزایش یافتند. استروم و همکاران (۲۳) نشان دادند که آزادسازی فسفر از خاک به شدت وابسته به نوع اسید آلی، غلظت آن، pH محیط و زمان تماس آن با خاک بود. به طور کلی اگزالات، سیترات و مالات به ترتیب با کارایی بسیار بالایی، فسفر را در خاک‌های با pH بالا استخراج کردند. یک محدودیت جدی در اهمیت اکولوژیکی اسیدهای آلی ترشح شده در پاسخ به کمبود فسفر، کارایی پایین آن‌ها در متحرک کردن فسفر است. به ازاء هر یک مول فسفر متحرک شده، ۱۰۰۰ مول اسید آلی باید به خاک افزوده شود. اما در خاک‌های آهکی با غلظت بی‌نهایت پایین فسفر، هنوز ترشح اسیدهای آلی برای گیاهان مفید است هر چند که هزینه بالایی از نظر کربن برای گیاه در بر دارد. در مطالعه دیگری خادمی و همکاران (۱۳) به این نتایج رسیدند که قابل دسترس کردن عناصر از فاز جامد به غلظت اسید آلی، فرم یونی اسید آلی و زمان واکنش وابسته بود. به طور کلی غلظت‌های بیش از ۱ میلی‌مولار اسیدهای آلی برای افزایش قابلیت دسترسی عناصر در محلول خاک مورد نیاز بودند. غلظت‌های بالای اسید سیتریک در قابل دسترس کردن عناصر غذایی نظیر کلسیم، فسفر، منگنز و روی

نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، خاک مورد نظر آهکی بوده و دارای کمبود هر دو عنصر فسفر و روی نیز می‌باشد. غلظت اسیدهای سیتریک و اگزالیک طبیعی موجود در خاک نیز در جدول آورده شده است.

اثر اسیدهای آلی بر pH عصاره‌ها

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر تیمارهای مختلف اسیدهای آلی بر pH عصاره‌های استخراج شده از خاک در زمان‌های ۱۰، ۶۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه شیک شدن در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار شد (جدول ۲).

رسم نمودار pHهای قرائت شده در مقابل زمان‌های مختلف نشان داد که روند تغییرات pH با زمان در مورد هر دو اسید و غلظت‌های مختلف آن‌ها تقریباً یکسان است. مقادیر pH در تمامی تیمارها در زمان ۶۰ دقیقه افزایش و سپس با زمان کاهش یافتند (شکل ۱). با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که غلظت‌های بالای اسیدهای آلی سبب کاهش pH نسبت به شاهد شدند در حالی که غلظت‌های پایین تغییری در pH نسبت به شاهد ایجاد نکردند. همچنین، اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالیک باعث کاهش بیشتر pH خاک با زمان شد. از آنجایی که اسید اگزالیک دارای دو گروه کربوکسیل و سیتریک دارای سه گروه کربوکسیل است و هر دو اسید در خاک‌های آهکی به طور کامل یونیزه می‌شوند، اسید سیتریک مقدار H^+ بیشتری نسبت به اگزالیک در محیط وارد کرده و سبب کاهش بیشتر pH می‌شود.

استروم و همکاران (۲۳) نشان دادند که افزودن اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک با pH ۲/۵ تا ۳/۵ به یک خاک آهکی سبب کاهش pH عصاره‌های استخراج شده از خاک به اندازه ۰/۷۷ تا ۱/۷۷ واحد نسبت به شاهد شد. اما با افزایش غلظت اسیدهای آلی از ۱ به ۱۰۰ میلی‌مولار pH عصاره‌ها نیز افزایش یافت.

آلی بطور معنی‌داری بیش از غلظت ۲ میلی‌مولار منجر به کاهش جذب فسفر گردید. از آنجایی که خاک‌های ایران عمدتاً آهکی بوده و در آن‌ها کمبود فسفر (در صورت عدم مصرف کودهای فسفاته) و ریزمغذی‌ها شایع است و در تعدادی از مطالعه‌ها نیز به اثر اسیدهای آلی آزاد شده از ریشه در آزاد سازی عناصر از خاک اشاره شده است، لذا هدف مطالعه حاضر این بود که اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی افزوده شده به خاک را در استخراج عناصر غذایی به ویژه فسفر و روی از یک خاک آهکی مورد مطالعه قرار دهد.

مواد و روش‌ها

خاک مورد آزمایش دارای بافت رسی و رده‌بندی Coarse-loamy, mixed, mesic Typic Calcixerpts A (۳۰-۰ سانتی‌متری) جمع‌آوری شده و پس از عبور از الک ۵ میلی‌متری تا زمان آنالیز در دمای آزمایشگاه نگه داشته شد. به منظور استخراج عناصر غذایی ۳ گرم از نمونه خاک خشک شده در هوا با ۳۰ میلی لیتر محلول اسیدهای آلی (سیتریک و اگزالیک) با غلظت‌های ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی‌مولار آب مقطر (شاهد) در زمان‌های ۱۰، ۶۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه با دور ۲۰۰ در دقیقه شیک شدند. سپس عصاره‌های خاک به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (۱۶۰۰۰g) شده و با کاغذ صافی صاف شدند. در عصاره‌های استخراج شده عنصر فسفر با دستگاه اسپکتروفتومتر و عناصر روی و کلسیم با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. این آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند. لازم به ذکر است که pH عصاره‌های به دست آمده هم پس از استخراج با pH متر اندازه‌گیری شد (۱۲ و ۲۳). از آنجایی که در این تحقیق اثر دو اسید آلی سیتریک و اگزالیک بر قابلیت دسترسی عناصر در خاک بررسی می‌شد، لذا قبل از شروع آزمایش‌ها و اعمال تیمارهای مختلف ابتدا اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک طبیعی از خاک استخراج شده و سپس به روش کروماتوگرافی یونیغلظت آن‌ها تعیین شد (۱). آنالیز آماری با استفاده از نرم افزار SPSS به روش بونفرونی انجام شد. نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1- Physicochemical characteristics of studied soil

pH	کربنات کلسیم معادل T.N.V (%)	EC (dS m ⁻¹)	کربن آلی OC (%)	بافت Texture	فسفر P	کلسیم Ca	پتاسیم K	روی Zn	آهن Fe	منگنز Mn	مس Cu	اسید	اسید
												سیتریک Citric Acid	اگزالیک Oxalic Acid
												(μmol kg ⁻¹)	
7.90	14.70	0.65	0.48	رسی Clay	6	944	474	0.70	8.26	14.50	1.66	3	4

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی بر pH عصاره‌های استخراج شده از خاک در زمان‌های مختلف شیک کردن
 Table 2- Results of the variance analysis of the effect of organic acids different concentrations on the soil extractions pH at various shaking times

زمان Time	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square	آماره F F	Sig	
۱۰ دقیقه 10 minute	بین گروه Between group	3.470	6	0.578	1499.584	0.000**
	داخل گروه Within group	0.005	14	0.000		
	کل Total	3.476	20			
۶۰ دقیقه 60 min	بین گروه Between group	4.332	6	0.722	519.253	0.000**
	داخل گروه Within group	0.019	14	0.001		
	کل Total	4.352	20			
۱۸۰ دقیقه 180 min	بین گروه Between group	2.408	6	0.401	586.417	0.000**
	داخل گروه Within group	0.010	14	0.001		
	کل Total	2.418	20			
۳۶۰ دقیقه 360 min	بین گروه Between group	1.271	6	0.212	390.336	0.000**
	داخل گروه Within group	0.008	14	0.001		
	کل Total	1.279	20			

**اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد

**Significant difference at 1% level

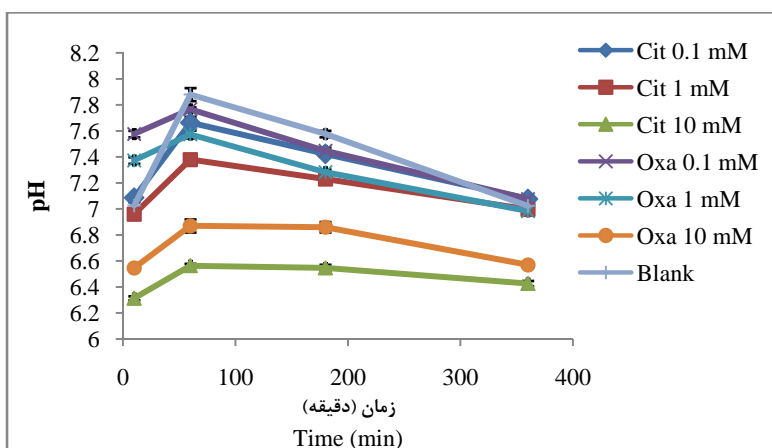
pHها افزایش یافتند. به نظر می‌رسد این افزایش به دلیل بالا بودن درصد کربنات کلسیم و در نتیجه بالا بودن ظرفیت بافری خاک مورد مطالعه باشد. همچنین، تجزیه اسیدهای آلی توسط ریزجانداران موجود در خاک و در نتیجه مصرف یون‌های H^+ ناشی از اسیدها مجدداً سبب افزایش pH حتی بیشتر از شاهد می‌شود (۲، ۱۹ و ۲۵).

اثر اسیدهای آلی بر استخراج کلسیم از خاک

تجزیه واریانس داده‌های مربوط به کلسیم نشان داد که اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی در زمان‌های متفاوت شیک کردن در استخراج کلسیم از خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. به این معنی که اسیدهای آلی باعث استخراج کلسیم از خاک آهکی شده‌اند (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تقریباً همه تیمارها با یکدیگر و با آب مقطر در این سطح تفاوت معنی‌دار داشتند. در تمامی زمان‌ها تیمار شاهد با تیمارهای اسید سیتریک ۱ و ۱۰ و اسید اگزالیک ۱ و ۱۰ میلی‌مولار تفاوت معنی‌دار آماری داشت.

پالومو و همکاران (۱۸) اظهار داشتند که افزودن اسید سیتریک به خاک سبب کاهش pH عصاره‌های خاک در حد ۱/۵ تا ۲ واحد شد، در حالی که افزودن نمک آن‌ها میزان pH را افزایش داد. بر اساس مطالعه ژلی-آن و همکاران (۲۵) افزودن اسیدهای آلی به خاک منجر به کاهش سریع pH خاک شد، این کاهش حدود ۲/۵ واحد برای یک خاک شالیزاری و اسید سیتریک بود. مقدار این کاهش به نوع خاک و نوع اسید آلی بستگی داشت. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار کاهش در خاک اسیدی با pH اولیه کم، کم و در خاک شالیزاری با pH اولیه بالا، زیاد بود. همچنین، مقدار کاهش pH توسط اسید سیتریک بیشتر از اسید سوکسینیک بود که این امر به دلیل ثابت دیسوسییه شدن متفاوت این اسیدها بود. آن‌ها نشان دادند که ۵ روز بعد از افزودن اسیدهای آلی مقدار pH افزایش یافته و به بیش از مقدار اولیه رسید. در نهایت مطرح کردند که هر چه تعداد گروه‌های کربوکسیل اسید بیشتر باشد، سبب کاهش بیشتر pH شده و بازیابی آن به حالت اولیه نیز بیشتر طول می‌کشد.

قرائت pH عصاره‌ها یک روز بعد از عصاره‌گیری نشان داد که



شکل ۱- اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی بر pH عصاره‌های استخراج شده از خاک
 Figure 1- Effect of different concentrations of organic acids on the pH of soil extractions

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی بر کلسیم استخراج شده در زمان‌های مختلف شیک کردن

Table 3- Results of the variance analysis of the effect of organic acids different concentrations on the extracted Ca at various shaking times

زمان Time	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square	آماره F F	Sig	
۱۰ دقیقه 10 minute	بین گروه Between group	82.025	6	13.671	36948.648	0.000**
	داخل گروه Within group	0.005	14	0.00037		
	کل Total	82.030	20			
۶۰ دقیقه 60 min	بین گروه Between group	78.005	6	13.001	13001.000	0.000**
	داخل گروه Within group	0.007	14	0.001		
	کل Total		20			
۱۸۰ دقیقه 180 min	بین گروه Between group	81.610	6	13.602	104630.769	0.000**
	داخل گروه Within group	0.002	14	0.00013		
	کل Total	81.612	20			
۳۶۰ دقیقه 360 min	بین گروه Between group	70.232	6	11.705	45019.230	0.000**
	داخل گروه Within group	0.004	14	0.00026		
	کل Total	70.236	20			

**اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد

**Significant difference at 1% level

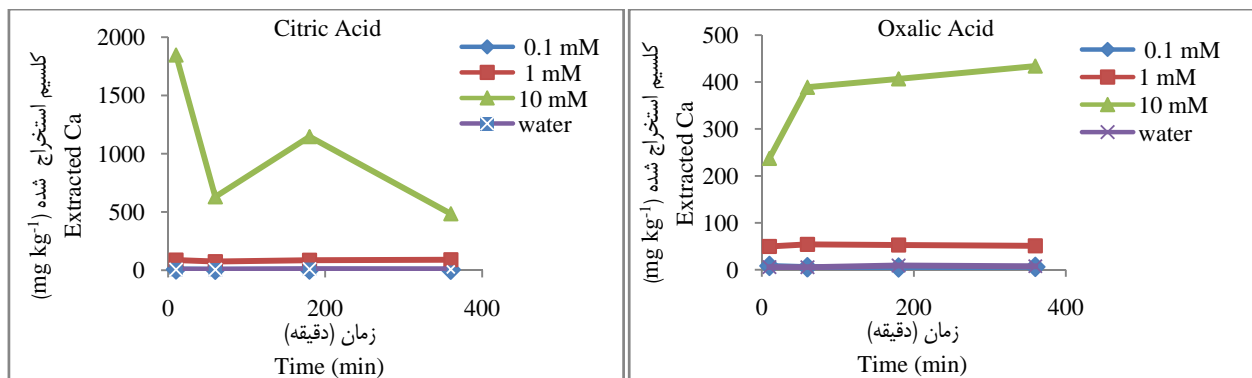
بیشتری از خاک استخراج کرد (تقریباً ۴ برابر). بیشترین مقدار کلسیم

به طور کلی اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالیک میزان کلسیم

می‌کند، در حالی که اگزالات مدت زمان بیشتری در خاک می‌ماند و بنابراین ممکن است مقدار عنصر بیشتری با گذشت زمان از خاک استخراج کند (۶، ۱۲ و ۲۱). بطور کلی بر اساس مطالعات، جذب و استفاده سریع اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم توسط ریزجانداران منجر به بازگشت سریع و نیمه عمر کم آن‌ها در خاک می‌شود. رنج نیمه عمر آنها از کمتر از یک تا ۴۰ دقیقه در محلول خاک و از یک ساعت تا چند روز در ساختار بدنی ریزجانداران متفاوت است. اما نیمه عمر اسیدهای آلی جذب شده بر سطح ذرات خاک طولانی‌تر (حدود ۱۰۰ روز) می‌باشد (۶، ۱۱ و ۲۰). فیشر و همکاران (۶) اظهار داشتند که شیک کردن باعث افزایش تماس ریزجانداران با اسیدهای آلی شده و در نتیجه معدنی شدن حتی در مدت زمان کمتری رخ می‌دهد. بر اساس مطالعه استروم و همکاران (۲۱) معدنی شدن سیترات پس از افزودن به خاک بلافاصله با سرعت زیاد شروع شده تا زمان ۶ ساعت و سپس با سرعت خیلی کمتری ادامه یافته تا زمان ۱۸ تا ۲۰ ساعت و بعد از آن تقریباً ثابت می‌شود. اما در مورد اگزالات بعد از ۶ ساعت تقریباً ثابت می‌شود. بر اساس این مطالعه سرعت معدنی شدن سیترات بین ۰ تا ۰/۵ میلی‌مول در کیلوگرم خاک بر ساعت است، که مقدار زیادی می‌باشد. از آنجایی که اگزالات با کلسیم موجود در خاک آهنکی واکنش داده و رسوب می‌کند، در نتیجه از تجزیه میکروبی بیشتر در امانی‌ماند. بر اساس مطالعه فوجی و همکاران (۷) نیز زمان ماندگاری اسید سیتریک در خاک ۰/۸ تا ۱/۶ و برای اگزالاتیک ۲/۳ تا ۱۳/۱ ساعت بود که نشان می‌دهد اسید اگزالاتیک مدت زمان بیشتری در خاک می‌ماند و نقش آن در آزادسازی عناصر از اسید سیتریک بیشتر است.

استخراج شده مربوط به غلظت ۱۰ میلی‌مولار اسید سیتریک و زمان ۱۰ دقیقه بود (شکل‌های ۲ و ۳). با توجه به نمودارها میزان کلسیم استخراج شده با افزایش غلظت اسیدهای آلی افزایش یافته است. همچنین غلظت ۰/۱ میلی‌مولار اسید اگزالاتیک و اسید سیتریک در استخراج کلسیم شبیه آب مقطر بوده‌اند. این نتایج با نتایج استروم و همکاران (۲۳) و خادمی (۱۲) مطابقت داشت. بنابراین با توجه به نتایج، غلظت‌های بیش از ۰/۱ میلی‌مولار اسیدهای آلی منجر به انحلال کربنات کلسیم می‌گردند. از آنجایی که اگزالات تمایل زیادی برای تشکیل رسوب با کلسیم دارد، در نتیجه مقداری از کلسیم ناشی از انحلال کربنات‌ها در خاک‌های آهنکی مجدداً به صورت اگزالات کلسیم رسوب می‌کند. که این امر با نتایج به دست آمده تأیید می‌شود که سیترات مقدار کلسیم بیشتری از خاک استخراج کرده اگر چه اگزالات ثابت پایداری بالاتری با کلسیم دارد. زمانی که اگزالات با کلسیم رسوب می‌کند، این رسوب در عصاره‌ها بازیابی نشده و در حین فرآیند جداسازی فاز محلول خاک از بین می‌رود (۲، ۱۲ و ۲۱). لازم به ذکر است که مقادیر اندازه‌گیری شده pH محلول‌های اسید آلی قبل از عصاره‌گیری، برای اسید سیتریک ۱۰ میلی‌مولار ۲/۵۴ و اسید اگزالاتیک ۱۰ میلی‌مولار ۲/۰۷ بود.

با توجه به نتایج مقدار کلسیم استخراج شده در غلظت‌های ۰/۱ و ۱ میلی‌مولار هر دو اسید تقریباً در تمامی زمانها یکسان بود. بیشترین کلسیم استخراج شده در غلظت ۱۰ میلی‌مولار اسید سیتریک در زمان ۱۰ دقیقه بود و با زمان کاهش یافت. اما در مورد اگزالات کارایی استخراج با زمان افزایش یافت (۱۲). که این امر احتمالاً به این خاطر است که سیترات سریع‌تر توسط میکروارگانیسم‌های خاک تجزیه شده بنابراین در همان دقایق اولیه افزوده شدن بیشترین عنصر را استخراج



شکل‌های ۲ و ۳- اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی سیتریک و اگزالاتیک بر استخراج کلسیم
Figure 2 and 3- Effect of different concentrations of organic acids on the extracted Ca

خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۴). مقایسه میانگین‌ها به روش بونفرونی نشان داد که در زمان‌های ۱۰، ۶۰ و ۳۶۰ دقیقه تیمار شاهد با تیمار اسید سیتریک ۱۰ میلی‌مولار تفاوت

اثر اسیدهای آلی بر استخراج فسفر از خاک

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر تیمارهای مختلف اسیدهای آلی در زمان‌های متفاوت شیک کردن بر مقدار فسفر استخراج شده از

معنی‌دار آماری داشت. به این دلیل که این تیمار بیشترین مقدار فسفر را در همه زمان‌ها استخراج کرده بود. بقیه تیمارها تقریباً معادل آب مقطر فسفر از خاک استخراج کرده بودند.

معنی‌دار آماری داشت به دلیل اینکه مقدار فسفر استخراج شده در این غلظت کمتر از آب مقطر بود. در زمان ۱۸۰ دقیقه تیمار شاهد با بقیه تیمارها اختلاف معنی‌دار آماری نداشت. در مورد اسید اگزالیک در همه زمان‌ها تیمار شاهد فقط با تیمار اسید اگزالیک ۱۰ میلی‌مولار تفاوت

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی بر فسفر استخراج شده از خاک در زمان‌های مختلف شیک کردن

Table 4- Results of the variance analysis of the effect of organic acids different concentrations on the extracted P at various shaking times

زمان Time	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square	آماره F F	Sig	
۱۰ دقیقه 10 minute	بین گروه Between group	1.083	3	0.361	51.571	0.000**
	داخل گروه Within group	0.058	8			
	کل Total	1.141	11			
۶۰ دقیقه 60 min	بین گروه Between group	2.841	3	0.947	94.700	0.000**
	داخل گروه Within group	0.080	8			
	کل Total	2.920	11			
۱۸۰ دقیقه 180 min	بین گروه Between group	0.020	3	0.007	23.333	0.000**
	داخل گروه Within group	0.003	8			
	کل Total	0.023	11			
۳۶۰ دقیقه 360 min	بین گروه Between group	0.080	3	0.027	27.000	0.000**
	داخل گروه Within group	0.009	8			
	کل Total	0.088	11			

** معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد

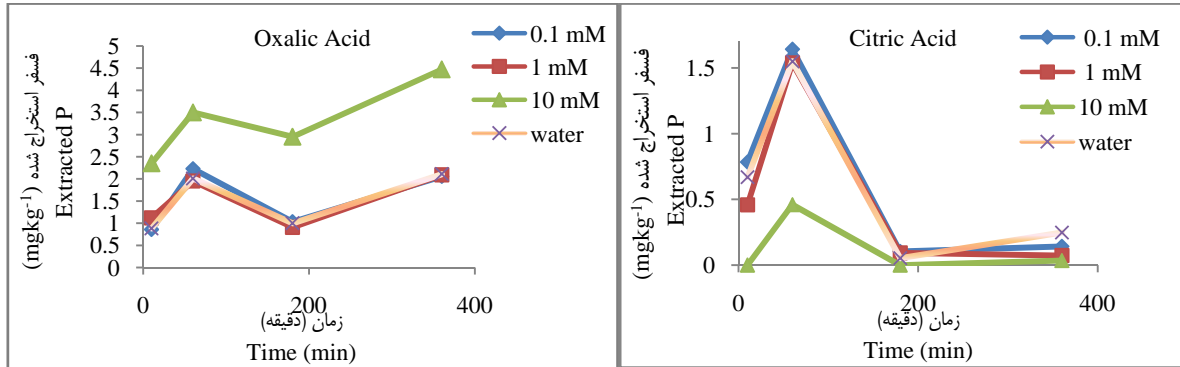
**Significant difference at 1% level

که اسیدهای آلی نقش مهمی در آزادسازی فسفر از خاک‌های آهکی دارند. به نظر می‌رسد که آزادسازی بیشتر فسفر توسط اگزالات نسبت به سترات به این دلیل باشد که، در خاک‌های آهکی اگزالات با یون کلسیم موجود در ترکیب فسفات کلسیم رسوب کرده و در نتیجه آن مقدار فسفر بیشتری از این خاک‌ها آزاد شده و وارد فاز محلول می‌گردد (۱۰، ۱۲، ۱۸ و ۲۱). در آزمایش انجام شده غلظت ۱۰ میلی‌مولار اسید سیتریک مقدار فسفر کمتری نسبت به سایر غلظت‌ها و حتی آب مقطر استخراج کرد. با توجه به نتایج استروم و همکاران (۲۳) زمانی که اسیدهای با pH حدود ۳/۵ به خاک اضافه می‌شوند، کربنات کلسیم خاک شروع به حل شدن می‌کند و کلسیم ناشی از انحلال آن ممکن است با فسفری که توسط اسیدهای آلی آزاد شده،

به طور کلی نتایج نشان داد که اسید اگزالیک نسبت به اسید سیتریک مقدار فسفر بیشتری از خاک استخراج کرد (تقریباً ۳ برابر). بیشترین مقدار فسفر استخراج شده در غلظت ۱۰ میلی‌مولار اسید اگزالیک و زمان ۳۶۰ دقیقه بود. این نتیجه با نتیجه خادمی (۱۲) مغایرت داشت که بیان کرد با افزایش زمان مقدار فسفر آزاد شده کاهش می‌یابد. شاید به این دلیل باشد که اگزالات با توجه به مطالعات انجام شده کمتر توسط میکروارگانیسم‌های خاک تخریب شده و مدت زمان بیشتری در خاک پایدار می‌ماند و اثر آن با زمان در آزاد سازی فسفر بیشتر است. نتایج نشان دادند که مقادیر فسفر استخراج شده در غلظت‌های ۰/۱ و ۱ میلی‌مولار هر دو اسید شبیه به آب مقطر بودند (شکل‌های ۴ و ۵). به طور کلی نتایج به دست آمده نشان دادند

بیش از ۱ میلی مولار اسیدهای آلی آن هم در مورد اسید اگزالیک برای استخراج فسفر از خاک لازم است.

مجددا رسوب کند. بنابراین این فرض مطرح می شود که در شرایط مورد نظر فسفر آزاد شده مجددا به شکل فسفات کلسیم رسوب می کند و در نتیجه آن استخراج نمی شود. بر اساس نتایج غلظت های



شکل های ۴ و ۵- اثر غلظت های مختلف اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر استخراج فسفر
 Figures 4 and 5- Effect of different concentrations of organic acids on the extracted P

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت های مختلف اسیدهای آلی بر روی استخراج شده از خاک در زمان های مختلف شیک کردن
 Table 5- Results of the variance analysis of the effect of organic acids different concentrations on the extracted Zn at various shaking times

زمان Time	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square	آماره F F	Sig	
۱۰ دقیقه 10 minute	بین گروه Between group	0.127	4	0.032	2.461	0.116 ^{n.s}
	داخل گروه Within group	0.130	10	0.013		
	کل Total	0.257	14			
۶۰ دقیقه 60 min	بین گروه Between group	1.111	6	0.185	37.000	0.000**
	داخل گروه Within group	0.066	14	0.005		
	کل Total	1.176	20			
۱۸۰ دقیقه 180 min	بین گروه Between group	3.843	5	0.768	17.066	0.000**
	داخل گروه Within group	0.544	12	0.045		
	کل Total	4.386	17			
۳۶۰ دقیقه 360 min	بین گروه Between group	2.480	6	0.413	137.666	0.000**
	داخل گروه Within group	0.039	14	0.003		
	کل Total	2.520	20			

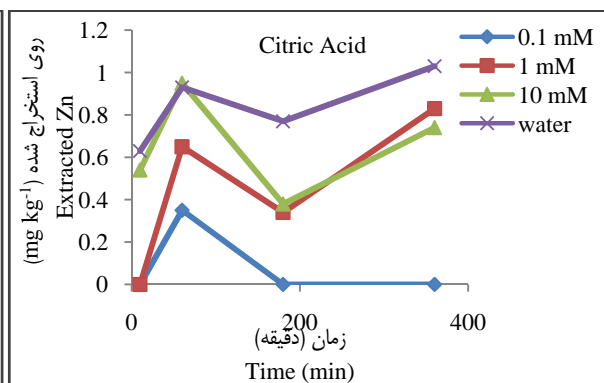
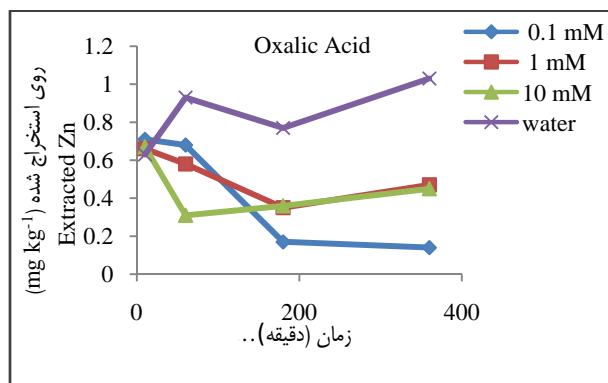
**معنی دار در سطح احتمال یک درصد، n.s غیر معنی دار
 **Significant difference at 1% level, ^{n.s} No significant difference

عناصر، گونه‌های یونی و مقادیر آن‌هاست که به pH و ترکیب شیمیایی ترشحات ریشه از قبیل اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم بستگی دارند. همچنین نتایج دسورثولت رومپری و همکاران (۴) در محلول ریزوسفری گیاه لوپن سفید با غلظت بالای سیترات نشان داد که سهم کمپلکس‌های سیترات با عناصر به ترتیب ۱۰ درصد Mg، ۸۰ درصد Al، ۶۰ درصد Ca، ۷۰ درصد Mn، ۴۰ درصد Fe و ۳۰ درصد Zn بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود سیترات کمترین میزان تشکیل کمپلکس را با یون روی دارد. بنابراین، در صورتی که غلظت سایر یون‌ها در محیط بالا باشد به علت تشکیل کمپلکس بیشتر سیترات با آنها، نقش چندانی در آزادسازی روی و جذب آن توسط گیاه نخواهد داشت. با توجه به نتایج تجزیه خاک مورد مطالعه در این تحقیق مقدار کلسیم و منگنز قابل تبادل نیز به ترتیب ۹۴۴ و ۱۴/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. دافنر و همکاران (۵) علت عدم استخراج روی با سیترات را در یکی از خاک‌های آهکی مورد مطالعه، زیاد بودن آهن قابل استخراج با DTPA (یا آهن قابل دسترس) موجود در محیط و رقابت آن با روی دانستند. در صورت وجود آهن بیشتر در محیط به علت ثابت پایداری بیشتر سیترات با آهن (۱۳/۱) نسبت به سیترات با روی (۶/۲۱)، کمپلکس بیشتری با آهن تشکیل شده و قابلیت دسترسی آن را بیشتر از روی افزایش می‌دهد. بنابراین، در ارزیابی تحرک روی با آنیون‌های اسید آلی حتماً باید رقابت فلزی را در محلول خاک در نظر گرفت.

اثر اسیدهای آلی بر استخراج روی از خاک

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر تیمارهای مختلف اسیدهای آلی در زمان ۱۰ دقیقه در استخراج روی از خاک معنی‌دار نبوده اما در بقیه زمان‌ها در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۵). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که در سطح احتمال یک درصد در زمان ۱۰ دقیقه تیمار شاهد با تیمارهای اسید سیتریک ۰/۱ و ۱ میلی‌مولار تفاوت معنی‌دار آماری داشت. در زمان ۶۰ دقیقه این تیمار با تیمارهای اسید سیتریک ۰/۱ و ۱ و اسید اگزالیک ۱ و ۱۰ میلی‌مولار تفاوت داشت. در زمان ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه نیز این تیمار با همه تیمارها تفاوت داشت.

به طور کلی مقدار روی استخراج شده توسط آب مقطر بیشتر از روی استخراج شده توسط غلظت‌های مختلف هر دو اسید در زمان‌های مختلف بود. با این حال مقدار روی استخراج شده توسط اسید سیتریک به مقدار بسیار کمی بیشتر از اسید اگزالیک بود (شکل‌های ۶ و ۷). این نتایج با نتایج خادمی (۱۲) مطابقت داشت. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که اسیدهای آلی در استخراج روی از این خاک تاثیر چندانی نداشته و با توجه به اینکه این اثر در زمان‌های مختلف همچنان ادامه داشته است، نشان دهنده اینست که این اثر موقتی هم نبوده است. بر اساس نتایج چایانگ و همکاران (۳) در صورتی که مقدار اکسیدهای آهن و منگنز خاک بالا باشد به علت جذب روی توسط این ترکیبات، مانع از استخراج آن می‌شوند. در ضمن بر اساس این مطالعه مهم‌ترین عوامل در استخراج



شکل‌های ۶ و ۷- اثر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر استخراج روی
Figure 6 and 7- Effect of different concentrations of organic acids on the extracted Zn

افزایش استخراج عناصر از خاک باشند (۱۳). بر اساس نتایج ژی- آن و همکاران (۲۵)، پس از افزودن اسیدهای آلی ممکن است مجدداً فرآیندهایی همزمان در خاک رخ داده باشند (مثل حلالیت کربنات کلسیم و تولید یون بیکربنات و یا بی اثر بودن به دلیل بالا بودن ظرفیت بافری خاک) که اثر این ترکیبات را بر حلالیت و استخراج

بطور کلی کم اثر بودن اسیدهای آلی در حلالیت عناصر در مطالعه مورد نظر علاوه بر اینکه به معدنی شدن سریع آن‌ها توسط ریزجانداران در خاک بستگی داشته، واکنش‌های رسوب مجدد و جذب مجدد عناصر آزاد شده توسط اسیدهای آلی بر سطح ذرات خاک نیز ممکن است از عوامل اصلی در نا کارآمد بودن این ترکیبات در

سیتریک ۱۰ میلی مولار در زمان ۱۰ دقیقه شیک کردن و بیشترین مقدار فسفر توسط اسید اگزالیک ۱۰ میلی مولار و در زمان ۳۶۰ دقیقه شیک کردن حاصل شد. اما غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی در زمان‌های مختلف شیک کردن تاثیر چندانی در استخراج روی از خاک مورد نظر نداشتند و مقدار روی استخراج شده توسط آن‌ها کمتر از مقدار استخراج شده توسط آب مقطر بود. بر اساس نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که غلظت‌های بیش از ۱۰ میلی مولار اسیدهای آلی برای استخراج روی از خاک لازم باشد.

عناصر خنثی و بی‌تاثیر کرده باشند. بطور کلی اسیدهای آلی نظیر سیترات و اگزالات در تحرک عناصر در خاک غیر موثر هستند، مگر اینکه در غلظت‌های بالا در محیط وجود داشته باشند و از آنجایی که غلظت واقعی اسیدهای آلی در محیط ریزوسفر دقیقاً مشخص نیست، مطالعات بیشتری در این زمینه نیاز است.

نتیجه‌گیری کلی

بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین مقدار کلسیم توسط اسید

منابع

- 1- Baziramakenga R., Simard R.R., and Leroux G.D. 1995. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography, *Soil Biology and Biochemistry Journal*, 27 (3): 349-356.
- 2- Bissani C.A. 2000. Effects of root derived organic acids on metal speciation in soil solution and bioavailability. Ph.D dissertation of soil science. University of Wisconsin-Madison.
- 3- Chiang K., Wang Y., Wang M., and Chiang P. 2006. Low molecular weight organic acids and metal speciation in rhizosphere and bulk soils of a temperate rain forest in Chitou, Taiwan, *Taiwan Journal for Science*, 21 (3): 327-337.
- 4- Dessureault- Rompre J., Nowack B., Schulin R., Tercier- Weber M.L., and Luster J. 2008. Metal solubility and speciation in the rhizosphere of *Lupinus albus* cluster roots, *Environmental Science and Technology*, 42: 7146- 7151.
- 5- Duffner A., Hoffland E., and Temminghof E.J.M. 2012. Bioavailability of zinc and phosphorus in calcareous soils as affected by citrate exudation, *Plant and Soil Journal*, 361: 165-175.
- 6- Fischer H., Ingwersen J., and Kuzyakove Y. 2010. Microbial uptake of low- molecular- weight organic substances out-compete sorption in soil, *European Journal of Soil Science*, 61: 504-513.
- 7- Fujii K., Aoki M., and Kitayama K. 2012. Biodegradation of low molecular weight organic acids in rhizosphere from a tropical montane rain forest, *Soil Biology and Biochemistry Journal*, 47: 142-148.
- 8- Gahoonia T.S., Asmar F., Giese H., Gissel- Nielsen G., and Nielsen N.E. 2000. Root-release organic acids and phosphorus uptake of two barely cultivars in laboratory and field experiments, *European Journal of Agronomy*, 12: 281-289.
- 9- Gang X., Hongbo S., Rongfu X., Nie Y., Pei Y., Sun Z., and Blackwell M.S.A. 2012. The role of root-released organic acids and anions in phosphorus transformations in a sandy loam soil from Yantai, China, *African Journal of Microbiology Research*, 6 (3): 674- 679.
- 10- Hoffland E., Wei C., and Wissuwa M. 2006. Organic anion exudation by lowland rice (*Oryza sativa* L.) at zinc and phosphorus deficiency, *Plant and Soil Journal*, 283: 155-162.
- 11- Jones D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review, *Plant and Soil Journal*, 205: 25-44.
- 12- Khademi Z. 2006. Organic acids behaviour in calcareous soils. Ph.D dissertation of soil science. School of agriculture and forest sciences, University of Wales, Bangor, Gwynedd.
- 13- Khademi Z., Jones D.L., Malakouti M.J., Asadi F., and Ardebili M. 2009. Organic acid mediated nutrient extraction efficiency in three calcareous soils, *Australian Journal of Soil Research*, 47: 213-220.
- 14- Khademi Z., Malakouti M.J., and Jones, D.L. 2007. Effect of root organic acids on nutrients uptake in rhizosphere, *Water and Soil Sciences Journal*, 21 (2): 179-189.
- 15- Malakouti M.J., Keshavarz P., and Karimian N.A. 2008. A comprehensive approach towards identification of nutrients deficiencies and optimal fertilization for sustainable agriculture, Tarbiat Modares University Press, Tehran.
- 16- Moradi N., Rasouli-Sadaghiani M.H., Sepehr E., and Abdollahi B. 2011. Effect of low molecular weight organic acid on phosphorus adsorption in calcareous soils, *Iranian journal of Soil and Water Research*, 42(2): 233-239.
- 17- Oburger E., Kirk G.J.D., Wanzel W.W., Puschenreiter M., and Jones D.L. 2009. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere, *Soil Biology and Biochemistry Journal*, 41: 449-457.
- 18- 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.
- 19- 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.
- 20- Ryan P.R., Delhaize E., and Jones D.L. 2001. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 52: 527-560.
- 21- 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 and Biochemistry Journal*, 33: 2125- 2133.
- 22- Strom L., Owen A.G., Godbold D.L., and Jones D.L. 2002. Organic acids mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots, *Soil Biology and Biochemistry Journal*, 34: 703- 710.
- 23- 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 and Biochemistry Journal*, 37: 2046- 2054.
- 24- Yong-Liang C., Yu-Qiang G., Shi-jie H., Chung-jing Z., Yu-mei Z., and Guo-ling C. 2002. Effect of root organic acids on the activation of nutrients in the rhizospheresoil, *Journal of Forestry Research*, 13(2) 115-118.
- 25- Zhi-An L., Bi Z., Hang-Ping X., Yong-Zhen D., Wan-Neng T., and Sheng-Lei F. 2008. Role of low-molecular-weight organic acid and their salt in regulating soil pH, *Pedosphere*, 18(2): 137-148.

The Role of Organic Acids on the Release of Phosphorus and Zinc in a Calcareous Soil

S. Nezami^{1*} - M. J. Malakouti²

Received: 21-10-2014

Accepted: 05-10-2015

Introduction: Phosphorus (P) and zinc (Zn) fixation by soil minerals and their precipitation is one of the major constraints for crop production in calcareous soils. Recent Studies show that root exudates are effective for the extraction of the large amounts of nutrients in calcareous soils. A part of the root exudates are Low Molecular Weight Organic Acids (LMWOAs). LMWOAs are involved in the nutrients availability and uptake by plants, nutrients detoxification, minerals weathering and microbial proliferation in the soil. At nutrients deficiency conditions citric and oxalic acids are released by plants root in large quantities and increase nutrient solubility like P, Zn, Fe, Mn and Cu in the rhizosphere. These components are the large portion of the carbon source in the soil after exudations are mineralized by microorganisms, quickly. In addition, soil surface sorption can affect their half-life and other behaviors in the soil. In order to study the effect of oxalic and citric organic acids on the extraction of phosphorus and zinc from a calcareous soil, an experiment was conducted.

Materials and Methods: Studied soil was calcareous and had P and Zn deficiency. Soil sample was collected from A horizon (0-30 cm) of Damavand region. 3 g of dried soil sample was extracted with 30 ml of oxalic and citric acids extraction solutions at different concentrations (0.1, 1 and 10 mM) and different time periods (10, 60, 180 and 360 minutes) on an orbital shaker at 200 rev min⁻¹. The soil extracts then centrifuged for 10 minutes (16000g). After filtering, the pH of the extractions was recorded and then phosphorus, calcium and zinc amounts were determined. Soil extraction with distilled water was used as control. Each treatment was performed in 3 replications. Statistical analysis was performed with ANOVA test followed by the Bonferroni method significant level adjustments due to multiple comparisons.

Results and Discussion: The results of variance analysis showed that the effect of different concentrations of organic acids at various times on the pH of extractions was significant at 1% level. Low concentrations of organic acids at various times had no effect on the pH of soil extractions compared to control, but organic acids at 10 mM concentration increased the pH of extractions. This high pH amount was related to the organic acid mineralization and consumption of H⁺ by microorganisms in the soil. The results of variance analysis also showed that the effect of different concentrations of organic acids at various times in the extraction of Ca from the soil was significant at 1% level. Citric acid extracted higher Ca from the soil compared to oxalic acid. The maximum extracted Ca was observed at 10 mM concentration of citric acid at 10 minutes of shaking time. Extracted Ca at 0.1 and 1 mM concentrations of both organic acids was almost the same at all the times. The higher extraction of Ca with citric acid was due to the Ca precipitation as oxalate. The analysis of variance for P showed that the effect of different concentrations of organic acids at various times was significant at the 1% level. Extracted P by oxalic acid was more than citric acid. The highest amount of P was obtained by 10 mM concentration of oxalic acid at 360 minutes. The amounts of extracted P by both organic acids at 0.1 and 1 mM concentrations were similar to control. Citric acid at 10 mM concentration also released lower P compared to other concentrations and control. More P extraction of oxalate than citrate was due to the Ca-oxalate formation and P release from calcium phosphate in calcareous soil. Different concentrations of organic acids at different time periods had no effect on Zn extraction from the soil and the amount of extracted Zn by organic acids was lower than control.

Conclusion: Organic acids at 10 mM concentration were effective in Ca and P extraction from the soil but had no significant effect on the Zn extraction. It seems that organic acid more than 10 mM concentrations is required for Zn extraction from the calcareous soils. The type and concentration of Organic acids, soil type, shaking time and experimental conditions are important factors that affect the obtained results.

Keywords: Calcareous Soil, Citric Acid, Nutrients, Oxalic Acid

1, 2- PhD Student and Professor of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University
(*- Corresponding Author Email: snezami1981@gmail.com)