



اثر کاربرد فسفر و زمان تماس اسید آلی با خاک بر شکل‌های شیمیایی فسفر در یک خاک آهکی

زهرا یاحقی¹، نجفعلی کریمیان²، جعفر یثربی³، عبدالمجید رونقی⁴، ابراهیم ادهمی⁵

1- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، 2 و 4- استاد، 3- استادیار بخش علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه
شیراز، 5- استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه یاسوج

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده (zahrayahaghi@yahoo.com)

چکیده

تبدیلات فسفر در خاک‌های آهکی می‌تواند تحت تأثیر اسیدهای آلی قرار گیرد. هدف از این مطالعه بررسی اثر سطوح مختلف اسیدهای آلی، فسفر و زمان خوابانیدن بر توزیع شکل‌های شیمیایی فسفر با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای است. نتایج بدست آمده نشان داد که با گذشت زمان فسفر از شکل‌هایی که قابلیت استفاده بیشتری برای گیاه دارد خارج و به شکل‌هایی با قابلیت استفاده کمتر تبدیل شد. افزودن اسیدهای آلی بویژه اگزالیک اسید از شدت کاهش شکل‌های قابل استفاده گیاه کاسته و فسفر را برای مدت بیشتری در این شکل‌ها نگه می‌دارد.

کلمات کلیدی: اسید آلی، عصاره‌گیری دنباله‌ای، فسفر

مقدمه

مطالعه درباره واکنش‌های فسفر طی زمان کاهش در میزان فسفر قابل استفاده گیاهی را نشان می‌دهد که وجود فعل و انفعالاتی را در خاک بازگو می‌کند که چندین عامل در آن دخالت دارند شامل: ترکیب شیمیایی خاک، واکنش پذیری رس‌های سیلیکاتی، کربنات کلسیم، اکسیدهای آلومینیم و آهن، میزان افزودن فسفر و مدت زمانی که از کود دهی گذشته است (عقیف و همکاران، 1993). تیمارهای آلی افزوده شده ممکن است پویایی فسفر را در خاک تحت تأثیر قرار دهند. به عنوان مثال شواهدی وجود دارد که بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم و فسفات برای جذب سطحی رقابت وجود دارد و در نتیجه سبب به تأخیر انداختن جذب فسفر در سطوح فعال می‌شوند (استنتون و لپرنیس، 1996). ترکیبات آلی همچنین ممکن است میزان و شکلی که فسفر در آن در خاک‌های آهکی رسوب می‌کند را تحت تأثیر قرار دهند (گروسل و اینسکیپ، 1991).

مواد و روشها

مقدار مناسبی خاک از عمق 0 تا 15 سانتی‌متری سری چینگر سروستان استان فارس با نام علمی (Fine-loamy, carbonatic, thermic, Typic Calcixerepts جمع‌آوری شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً



تصادفی، با سه نوع اسید آلی (سیتریک اسید، اگزالیک اسید، و مالیک اسید) هر یک در چهار سطح (0، 20، 40، 80 میلی مول در کیلوگرم خاک)، دو سطح فسفر (0 و 40 میلی گرم در کیلوگرم خاک از منبع منو کلسیم فسفات) و سه زمان خوابانیدن (15، 30 و 45 روز) در سه تکرار اجرا شد. نمونه‌ها در دمای حدود 2 ± 20 درجه سلسیوس و رطوبت حدود ظرفیت مزرعه خوابانیده شدند. یک گرم از خاک مرطوب نمونه‌ها در زمان‌های 15، 30 و 45 روز پس از شروع خوابانیدن برداشته (ضمناً همزمان از یک نمونه نیز جهت اندازه‌گیری رطوبت نمونه‌ها استفاده شد) و شکل‌های معدنی فسفر به روش جیانگ و گو (1989) تعیین شد. داده‌های به‌دست آمده با استفاده از نرم افزارهای Excel، MSTATC، (با آزمون دانکن و سطح احتمال 5 درصد) و SPSS مورد تجزیه قرار گرفتند.

نتایج و بحث

مطالعه حاضر مشخص کرد که میانگین دی کلسیم فسفات ($\text{Ca}_2\text{-P}$) استخراج شده بر اثر افزودن اگزالیک اسید در سطح صفر و 40 میلی گرم فسفر بر کیلوگرم خاک بیشتر از دو اسید دیگر بود و در سطح 40 میلی گرم فسفر در کیلو گرم خاک از ترتیب زیر تبعیت می‌کرد: مالیک اسید > سیتریک اسید > اگزالیک اسید. میزان بازیابی فسفر بر اثر افزودن اگزالیک اسید، سیتریک اسید و مالیک اسید به ترتیب 54/40، 50/92 و 44/35 درصد از فسفر افزوده شده بود. وجود تفاوت معنی‌دار بر اثر افزودن اسید آلی نسبت به سطح صفر اسید و بدون افزودن فسفر، تنها در سطح 80 میلی مول اگزالیک اسید بر کیلوگرم خاک ایجاد شد. به عبارتی برای ایجاد تفاوت معنی‌دار در فسفر بومی سطوح بالایی از اسید آلی لازم است.

این شکل فسفر همبستگی معنی‌داری با فسفر قابل استفاده گیاه دارد (ادهمی، 1385) و از آنجا که اگزالیک اسید نسبت به دو اسید دیگر هم از نظر تأثیر بر فسفر بومی و هم از نظر بازیابی کود فسفره در این خاک آهکی کارایی بیشتری دارد، بنابراین بیشتر از دو اسید آلی دیگر سبب بهبود قابلیت استفاده فسفر برای گیاه می‌شود. استروم و همکاران (2005) نیز در بررسی کارایی اسیدهای آلی در استخراج فسفر در یک خاک آهکی نتایج مشابهی بدست آوردند.

در تمام زمان‌های آزمایش اکثر فسفر کاربردی وارد این شکل شده که قابلیت استفاده بالایی برای گیاه دارد. میزان دی کلسیم فسفات استخراج شده در فسفر کاربردی با گذشت زمان از 15 به 45 روز کاهش یافت. به عبارتی فسفر کاربردی با گذشت زمان به شکل‌های دیگر تبدیل شده است. همچنین در تیمار اگزالیک اسید با گذشت زمان تغییری در میانگین دی کلسیم فسفات مشاهده نگردید، اما برای سیتریک اسید و مالیک اسید بین زمان‌های 15 و 45 روز کاهش مشاهده شد که نشان از تجزیه این دو اسید (استروم و همکاران، 2002) و عدم توانایی آن‌ها در نگهداری فسفر کاربردی به صورت دی کلسیم فسفات دارد.

در سطح صفر فسفر در تیمار اگزالیک اسید و سپس سیتریک اسید میزان بیشتری اکتا کلسیم فسفات ($\text{Ca}_8\text{-P}$) استخراج شد و تفاوت بین سیتریک اسید و مالیک اسید معنی‌دار نبود. در مورد فسفر کاربردی نیز اگزالیک اسید بطور معنی‌داری نسبت به دو اسید دیگر میزان بیشتری اکتا کلسیم فسفات را استخراج کرد و بر اثر افزودن اگزالیک اسید، سیتریک اسید و مالیک اسید به ترتیب 27/950، 25/37 و 24/97 درصد از فسفر کاربردی در شکل اکتا کلسیم فسفات بازیابی گردید. در تیمار اگزالیک اسید، در سطوح 40 و 80 میلی مول بر کیلوگرم نسبت به سطح صفر اسید افزایش معنی‌دار در استخراج اکتا کلسیم فسفات هم در سطح صفر فسفر و هم فسفر کاربردی مشاهده گردید. اما تفاوت معنی‌دار با سطح صفر اسید در تیمار سیتریک اسید در سطح 80 میلی مول بر کیلوگرم و تنها در صورت افزودن



فسفر بدست آمد و در مورد مالیک اسید تفاوت معنی داری مشاهده نشد. به عبارتی اگزالیک اسید احتمالاً به دلیل تشکیل فرم انحصاری اگزالات کلسیم سبب جلوگیری از رسوب اکتا کلسیم فسفات شده (کائو و همکاران، 2007) و از آنجا که این شکل فسفر جزء ثابتی از فسفر به روش اولسن را شامل می شود (دلگادو و همکاران، 2000) بنابراین می توان انتظار داشت که اگزالیک اسید به دلیل افزایش اکتا کلسیم فسفات استخراج شده در فسفر بومی و افزایش بازیابی فسفر کاربردی سبب افزایش بیشتری در فسفر قابل استفاده گیاه شود.

با گذشت زمان میانگین اکتا کلسیم فسفات کاهش یافت و بین زمان 15 با 30 و 45 روز اختلاف معنی دار شد. نتایج تحقیق نشان داد که علاوه بر کاهش فسفر بومی طی زمان و تبدیل آن به سایر شکلها، فسفر کاربردی نیز بیشترین میزان کاهش را در زمان 30 روز نسبت به 15 روز داشت. همچنین میانگین اکتا کلسیم فسفات بدست آمده بر اثر افزودن اگزالیک اسید به خاک، در زمان های مورد آزمایش تفاوت معنی داری با یکدیگر نداشتند. اما در مورد تیمار سیتریک اسید بین دو زمان 15 و 45 روز اختلاف معنی دار شد. بر اثر افزودن مالیک اسید به خاک میانگین اکتا کلسیم فسفات در زمان های 30 و 45 روز نسبت به زمان 15 روز کاهش معنی دار بود. بر اساس نتایج بدست آمده می توان استنباط نمود که اگزالیک اسید تا مدت زمان طولانی بر اکتا کلسیم فسفات تأثیر گذاشته و از کاهش آن جلوگیری کرده و از تأثیر سیتریک اسید در زمان 45 روز به علت تجزیه کاسته شده است.

تفاوتی بین اسیدهای آلی در استخراج فسفات آلومینیم (Al-P) مشاهده نشد. بر اثر افزودن اگزالیک اسید، سیتریک اسید و مالیک اسید به ترتیب 4/77، 5/35 و 5/95 درصد از فسفر کاربردی در این شکل بازیابی گردید. کاربرد فسفر سبب افزایش معنی دار در استخراج فسفات آلومینیم گردید. این مسأله نشان می دهد که قسمتی از فسفر افزوده شده تا پایان این مدت آزمایش وارد این شکل شده است. ژو و لی (2001) نیز نشان دادند که اکسیدهای آهن و آلومینیم یکی از مهم ترین اجزاء خاک در ابقای فسفر محلول در خاک های آهکی هستند. با گذشت زمان تغییری در استخراج این شکل فسفر مشاهده نگردید.

افزودن فسفر تغییری در میانگین فسفات آهن (Fe-P) استخراج شده ایجاد نکرد. با گذشت زمان از 15 به 30 و 45 روز میانگین فسفات آهن استخراج شده افزایش پیدا کرد. میانگین فسفات آهن بر اثر افزودن سیتریک اسید نسبت به اگزالیک اسید و مالیک اسید در زمان های 15 و 30 روز به طور معنی داری کمتر بود که نشان از تأثیر بیشتر سیتریک اسید در کاهش فسفات آهن نسبت به دو اسید دیگر دارد اما در زمان 45 روز تفاوت معنی داری با دو اسید دیگر نداشت. این مسأله می تواند به دلیل تجزیه این اسید طی زمان و عدم کارایی آن برای ایجاد کاهش معنی دار در فسفات های آهن باشد. جانسون و لویپرت (2006) نیز به نقش مؤثر سیتریک اسید بر رها سازی فسفر از اکسیدهای آهن اشاره کردند.

افزودن اسیدهای آلی، فسفر و گذشت زمان تغییری در میزان استخراج فسفر محبوس شده (O-P) ایجاد نکرد. در بین سه اسید آلی اگزالیک اسید مقدار کمتری آپاتیت (Ca₁₀-P) استخراج نمود و افزودن فسفر و گذشت زمان تأثیری بر این شکل فسفر نداشت.

بررسی معادله های رگرسیون خطی به روش گام به گام نیز نشان داد که اگزالیک اسید با افزایش بیشتر در شکل هایی مانند دی کلسیم فسفات و اکتا کلسیم فسفات و کاهش بیشتر در شکل های فسفات آلومینیم و آپاتیت کارآمدتر از سیتریک اسید و مالیک اسید عمل کرد. همچنین اکثر فسفر اضافه شده طی این زمان وارد شکل دی کلسیم فسفات و اکتا کلسیم فسفات و مقدار کمی وارد شکل فسفات آلومینیم شد. گذشت زمان سبب کاهش برخی از شکلها مانند دی کلسیم فسفات، اکتا کلسیم فسفات و افزایش در شکل هایی مثل فسفات آهن شد. به عبارتی با گذشت زمان فسفر به بخش هایی با قابلیت استفاده کمتر برای گیاه تبدیل می شود. افزودن اسیدهای آلی مثل اگزالیک اسید از شدت کاهش شکل های قابل استفاده گیاه کاسته و فسفر را برای مدت بیشتری در این شکلها نگه می دارد.



منابع

- ادهمی ا، 1385. بررسی تأثیر کاربرد فسفر بر سینتیک واجذبی و شکل‌های شمیایی فسفر در برخی از خاک‌های آهکی در شرایط اکسایش و کاهش. پایان نامه دوره دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز.
- Affif E, Matar A and Torrent J, 1993. Availability of phosphate applied to calcareous soils of West Asia and North Africa. *Soil Sci Soc Am J* 57: 756-760.
- Cao X, Willie G, Harris N, Manohardeep S, Josan V and Nair D, 2007. Inhibition of calcium phosphate precipitation under environmentally relevant conditions. *Sci Total Environ* 383: 205-215.
- Delgado A, Ruiz RJ, Delcampillo MC, Kassem S and Andreu L, 2000. Calcium- and iron-related phosphorus in calcareous and calcareous marsh soil: Sequential chemical fractionation and ^{31}P nuclear magnetic resonance study. *Commun Soil Sci Plant Anal* 31: 2483-2499.
- Grossl PR and Inskip WP, 1991. Precipitation of dicalcium phosphate dihydrate in the presence of organic acids. *Soil Sci Soc Am J* 55: 670-675.
- Jiang B and Gu Y, 1989. A suggested fractionation scheme for inorganic phosphorus in calcareous soils. *Fertilizer Res* 20: 159-165.
- Johnson SE and Loeppert HL, 2006. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. *Soil Sci Soc Am J* 70: 222-234.
- Staunton S and Leprince F, 1996. Effect of pH and some organic anions on the solubility of soil phosphate: implications for P bioavailability. *Eur J Soil Sci* 47: 231-239.
- Ström L, Owen AG, Godbold DL and Jones DL, 2002. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biol Biochem* 34: 703-710.
- Ström L, Owen AG, Godbold DL and Jones DL, 2005. Organic acid behaviour in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling. *Soil Biol Biochem* 37: 2046-2054.
- Zhou M and Li Y, 2001. Phosphorus sorption characteristics of calcareous soils and limestones from southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Sci Soc Am J* 65: 1404-1412.