

تأثیر دو اسید آلی مالیک و آگزالیک بر سینیتیک آزادسازی فسفر در ۲ خاک استان گلستان

راحله خم بر^۱، اسماعیل دردی پور^۲، فرهاد خرمالی^۲، علی چراتی^۳
 ۱- دانشجوی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ۲- عضو هیئت علمی گروه خاک شناسی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ۳- عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی ساری

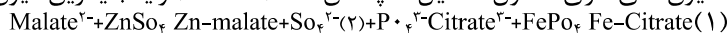
چکیده

در این پژوهش تأثیر دو اسید آلی با وزن ملکولی کم (مالیک و آگزالیک) بر آزاد سازی فسفر در دو خاک استان گلستان در ۵۰۴ ساعت بررسی شد. و بهترین معادله سینیتیکی جهت رها سازی فسفر انتخاب شد. نتایج این پژوهش نشان داد که رها سازی فسفر در ابتدا سریع و سپس کاهش می یابد. بعد از گذشت ۵۰۴ ساعت مقدار فسفر آزاد شده در خاک ها از ۱۹۶.۰۳ تا ۳۰۳.۷۴ میلی گرم در کیلوگرم متغیر بود. آگزالیک اسید بدلیل pH پایین تر نسبت به مالیک اسید تأثیر بیشتری بر آزاد سازی فسفر داشت. معادله های مرتبه اول و تابع توانی به دلیل بالا بودن ضریب تشخیص و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، می توانند در این خاک ها جهت توصیف سرعت آزاد شدن فسفر استفاده شوند.

واژه های کلیدی: فسفر، اسید آگزالیک، اسید مالیک

مقدمه

فسفر یکی از عناصر پر نیاز موجودات زنده است (ایلمر و همکاران ۱۹۹۲) که از نظر اهمیت غذایی در گیاهان پس از نیتروژن در درجه دوم قرار می گیرد. فسفر در خاک واکنش های گوناگونی مانند جذب سطحی، رسوب، تثبیت و رها سازی دارد. از جمله عوامل موثر بر واکنش های فسفر در خاک زمان می باشد. از فواید مطالعات سینیتیک رها سازی فسفر این می باشد که نشان می دهد تمامی فسفر موجود در خاک ممکن است در زمان ژئولوژیکی به محلول خاک راه یابند ولی همین مقدار فسفر در زمان محدودی مانند دوره رشد گیاه قادر به وارد شدن به محلول نمی باشد. بسیاری از خاک های ایران آهکی است و میزان کربنات کلسیم معادل در این خاک ها حتی تا بیش از ۶۵۰ گرم در کیلوگرم خاک نیز گزارش شده است. از طرف دیگر، کودهای فسفوری در سطح وسیعی در این خاک ها استفاده میشوند که به افزایش فسفر در خاک به صورت ترکیبات گوناگون فسفر می انجامد (ادهمی و همکاران ۲۰۰۶). اسید های آلی ترکیباتی با وزن ملکولی کم می باشند که شامل حداقل یک گروه کربوکسیل (R-COOH) می باشند و بدلیل نقش اصلی که در متابولیسم سلولی دارند در تمام ارگانیسم های زنده یافت می شوند (مارشور، ۱۹۹۵). ولی این تحقیق روی اسید های آلی با وزن ملکولی کم مانند آگزالات (Oxalate) و مالات (Malate) تأکید دارد. گروه کربوکسیل باعث ایجاد بار منفی در اسید های آلی می شوند و بسته به تعداد گروه کربوکسیل، اسید های آلی شامل بار های منفی متفاوتی می باشند و به همین دلیل قادر هستند با کاتیون های فلزی محلول تشکیل کمپلکس داده (معادله ۱) و یا جایگزین آنیون ها در خاک گردند (معادله ۲) (مارشور، ۱۹۹۵).



بنابراین اسید های آلی در بسیاری از فرایندهای خاک شامل حلالیت و جذب عناصر غذایی سمیت زدایی فلزی به ویژه آلومینیم (Al) و رشد و تکثیر میکروبی در محیط ریشه شرکت می کنند (جونز و همکاران، ۱۹۹۴). بیشتر مطالعات انجام شده درباره نقش اسید های آلی در ارتباط با عناصری مانند فسفر، آهن و آلومینیوم انجام شده است و تا بحال غالب این مطالعات با خاک های اسیدی بوده است (پهلیمند و رکول، ۱۹۸۶) و تحقیقات کمتری در مورد رفتار اسید های آلی در خاک های آهکی انجام شده است. اتکینسون (اتکینسون و هکاران ۱۹۷۰) دو دلیل برای مطالعه سرعت واکنش های شیمیایی ارائه کرده است: پیش بینی اینکه واکنش ها با چه سرعتی به تعادل یا حالت شبه تعادل می رسند و پیش بینی سازوکار واکنش ها. معادله های سرعت هم چنین وسیله ای برای طبقه بندی واکنش ها به مرتبه های مختلف می باشند. معادلات سینیتیکی برآزش شده در این پژوهش شامل: معادله مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی، تابع نمایی، الویج ساده شده است که در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - مدل های سینیتیکی مورد استفاده در این مطالعه

معادله	پارامترها	مدل سینیتیکی
	$a = \ln C$. (mg P kg ⁻¹ at t=t _{eq}) و b ثابت سرعت شبه مرتبه اول	(۱) شبه مرتبه اول
	$a = 1/\ln()$ که در آن $a = 1/\ln()$ سرعت جذب اولیه و $b = 1/$ که در آن $[^{1-}(\text{mg P kg}^{-1})]$ ثابت جذب است	(۲) الویج ساده شده
	$a = C$. (mg P kg ⁻¹ at t=t _{eq}) و b ثابت سرعت پخشیدگی است	(۳) پخشیدگی پارابولیکی
	a (mg P kg ⁻¹ h ⁻¹) ^b ثابت سرعت جذب اولیه و b ضریب	(۴) تابع توانی

مواد و روش‌ها

آنالیز خاک

جهت انجام این پژوهش ۲ نمونه خاک سطحی (۳۰-۰ سانتیمتری) که از نظر فسفر قابل جذب و درصد رس متفاوت بودند از خاک های شرق استان گلستان به روش تصادفی انتخاب شدند. پس از انتقال نمونه ها به آزمایشگاه نمونه ها در هوای آزاد خشک و از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک ها شامل: بافت خاک با روش هیدرومتر (جی و بایود، ۱۹۸۶)، pH در گل اشباع با دستگاه pH متر، Ec در عصاره اشباع توسط Ec متر، ماده آلی به روش والکی بلک (نلسون و سامرز، ۱۹۸۲)، در ۳ تکرار تعیین شد. که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. سینتیک آزادسازی فسفر به روش عصاره گیری متوالی با اسیدهای اگزالیک و مالیک (۱۰mM) انجام می شود. برای این منظور ۱ گرم از هر خاک به همراه ۲۰ میلی لیتر از عصاره گیرهای بالا و دو قطره کلروفورم برای توقف فعالیت میکروبی در لوله سانتیفریوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته می شود. نمونه ها بمدت یک ساعت با ۲۰۰ دور در دقیقه تکان داده می شود سپس برای ۵ تا ۵۰۴ ساعت در انکوباتور قرار داده می شوند. پس از گذشت فواصل زمانی مشخص، نمونه ها به مدت یک ساعت تکان داده و به مدت ۱۵ دقیقه با ۵۰۰ دور در ثانیه سانتیفریوژ می شود و سوسپانسیون صاف و محلول رویی جمع آوری می شود. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول جدید اضافه و تکان دادن نمونه ها تکرار می شود و فسفر نمونه ها به روش رنگ سنجی اندازه گیری می شود. پس از پایان آزمایشات سینتیکی، معادله های سینتیکی مرتبه اول، معادله پخش پارابولیک، معادله تابع نمایی و معادله الویچ را بر مقدار فسفات غیر تبادل پذیر جذب و آزاد شده برآزش و با توجه به ضریب تشخیص و اشتباه استاندارد برآورد، معادله یا معادلاتی که بیشترین ضریب تشخیص و کمترین اشتباه استاندارد برآورد را دارند انتخاب و ثابت های آنها محاسبه می گردد (ویولانت، ۱۹۹۵). خطای استاندارد برآورد با توجه به این فرمول محاسبه می شود: $SE = [(P-P_0) / n - 2]^{0.5}$ ، در این معادله P_0 و P به ترتیب نشان دهنده مقدار فسفر استخراج شده و برآزش شده به وسیله مدل در زمان t و n تعداد نقاط آزمایشی است. هرچه خطای استاندارد برآورد کمتر باشد بهتر است.

جدول ۲- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه

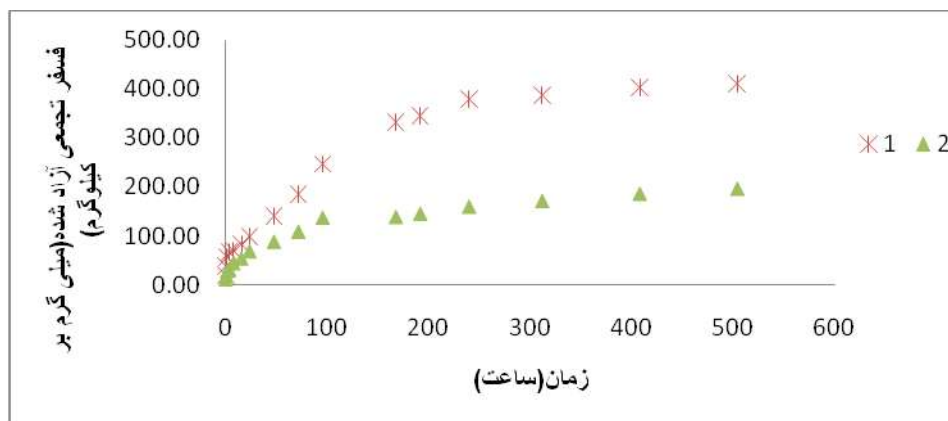
شماره خاک	کربن آلی (%)	EC (Ds/m)	pH	رس %	سیلت %	شن %	کلاس بافت خاک	کانی شناسی
۱	۱.۶۹	۱۰.۴۴	۷.۸۷	۳۵.۵	۳۶.۵	۲۸	کلی لوم	اسمکتایت
۲	۱.۱۳	۰.۷۴۴	۷.۹۴	۱۹.۵	۵۴.۲۵	۲۶.۲۵	سیلت لوم	ایلات

نتایج و بحث

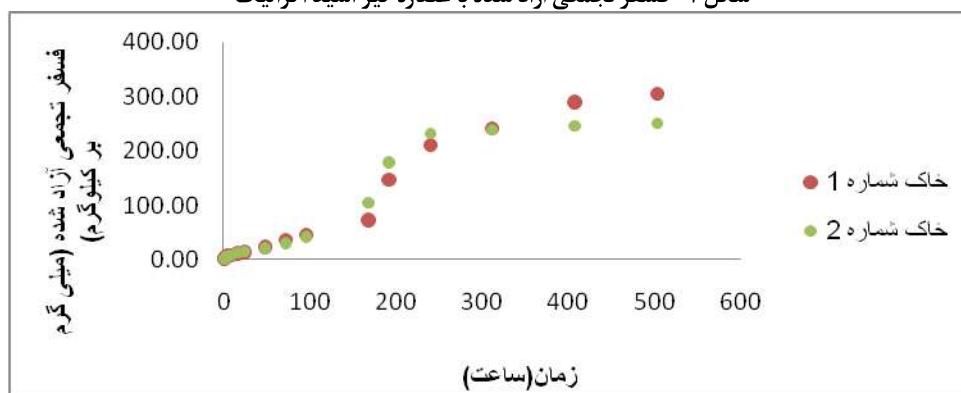
برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. همچنین مقدار فسفر استخراج شده در زمان های مختلف در هر دو عصاره گیر در جدول ۳ نشان داده شده است. جذب فسفر فرایندی است که فسفات محلول در اثر واکنش با ترکیبات آلی و معدنی خاک به شکل کمتر محلول تبدیل و در نتیجه فسفر قابل جذب گیاه کاهش می یابد (اختر و آلم، ۲۰۰۱). فسفر در خاک توسط اجزای مختلف خاک از جمله: کانی های رسی، کربنات کلسیم، اکسید های آهن و آلومینیوم و مواد آلی، تثبیت شده و از دسترس گیاه خارج می شود. تثبیت فسفر بستگی به سرعتی دارد که فسفر محلول می تواند به شکل های تثبیت شده تبدیل شود. الگوی آزاد شدن فسفر به عنوان تابعی از زمان برای عصاره گیر اسید اگزالیک و مالیک به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است. با توجه به این جدول ها سرعت جذب فسفر در هر دو عصاره گیر در ابتدا سریع است و سپس کاهش یافته و به مقدار ثابتی می رسد. آگنین و تیسن (۱۹۹۵) در مطالعه خود دریافتند که جذب فسفر در ابتدا سریع و سپس کاهش و بعد از ۵۰ روز جذب فسفر به حالت پایداری رسید. همچنین بارو (۵ طهماسبی) نیز در بررسی های خود نشان داد که جذب فسفر از ۱ الی ۳ روز شدیداً افزایش اما از ۳ تا ۹۱ روز تغییرات چندانی نداده است. اختلاف مقادیر عصاره گیری شده توسط دو عصاره گیر مربوط به سازو کار های متفاوت در استخراج فسفر توسط این دو روش عصاره گیری می باشد. کمپلکس کردن در استخراج فسفر از خاک به وسیله اسید های آلی نقش دارد. برای تشریح سرعت رها سازی فسفر از ۴ مدل سینتیکی استفاده شد (جدول ۱). ضرایب تشخیص و خطای استاندارد برآورد معادله های سینتیکی در توصیف سرعت رها سازی فسفر توسط دو عصاره گیر اسید اگزالیک و اسید مالیک در جدول های ۴ و ۵ آورده شده است. معادله یا معادله هایی که ضریب تشخیص بالا و خطای استاندارد برآورد پایینی دارند به عنوان معادله یا معادله هایی که سرعت آزاد شدن فسفر را بهتر توصیف می کنند انتخاب شدند. با توجه به نتایج، معادله های مرتبه اول و تابع توانی به دلیل بالا بودن ضریب تشخیص و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، می توانند در این خاک ها جهت توصیف سرعت آزاد شدن فسفر استفاده شوند. کاربرد معادله تابع نمایی در برآزش واجذبی فسفر موفقیت آمیز بود. این مدل در مطالعه مک داوول و شارپلی و راون و هوسنر واجذبی فسفر با زمان را با موفقیت تشریح کرده است (مسداول و شارپلی، ۲۰۰۳). بیابانکی و حسین پور (۱۳۸۶) نیز در مطالعات خود گزارش کردند که معادله مرتبه اول سرعت آزاد سازی فسفر را با

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

موفقیت تشریح کرده است. تاثیر اسید اگزالیک بر سرعت آزاد سازی فسفر بیشتر از اسید مالیک بود (تقی پور و جلالی، ۲۰۱۳). بلون و همکاران (۱۹۹۴) نشان دادند که اسید های آلی فسفر قابل استفاده را از طریق کاهش جذب سطحی فسفر افزایش می دهند. تاثیر تعداد گروه های کربوکسیل بر فسفر قابل استفاده اینگونه است که تری کربوکسیل بیشتر از دی کربوکسیل (اگزالیک و مالیک) و آن هم بیشتر از مونوکربوکسیل می باشد. نتایج نشان می دهد که در اسید هایی با تعداد گروه های کربوکسیل مساوی نیز، تاثیر بر آزاد سازی فسفر متفاوت است مانند اگزالیک و مالیک. تاثیر بیشتر اسید اگزالیک بر آزاد سازی فسفر می تواند مربوط به اسیدیته قویتر آن باشد. اگزالیک اسید pH پاینتری (۲.۶) نسبت به مالیک اسید (۳.۷) دارد. بعد از آزاد سازی فسفر بوسیله اسید های آلی pH در محلول خاک کاهش می یابد. وو و همکاران (۲۰۰۳). گزارش کردند که اسید های آلی بر pH محلول خاک تاثیر داشته است.



شکل ۱- فسفر تجمعی آزاد شده با عصاره گیر اسید اگزالیک



شکل ۲- فسفر تجمعی آزاد شده با عصاره گیر اسید مالیک



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

جدول ۳- مقدار تجمعی فسفر آزاد شده (میلی گرم در کیلو گرم) با استفاده از عصاره گیر های اسید اگزالیک و اسید مالیک

شماره خاک ساعت	عصاره گیر		اگزالیک اسید		مالیک اسید	
	۱	۲	۱	۲	۱	۲
۰.۵	۱۹.۵	۱۰.۲۰	۱۰.۳	۱۰.۳	۱۰.۳	۱۰.۳
۱	۳۸.۱۴	۱۸.۱۳	۲.۲۱	۲.۲۱	۲.۲۱	۲.۲۱
۲	۵۶.۸۸	۲۷.۴۸	۳.۹۷	۳.۹۷	۳.۹۷	۳.۹۷
۴	۶۶.۹۰	۲۹.۶۲	۵.۹۵	۵.۹۵	۵.۹۵	۵.۹۵
۸	۷۱.۶۴	۴۳.۱۵	۷.۰۱	۷.۰۱	۷.۰۱	۷.۰۱
۱۶	۸۳.۷۱	۵۳.۰۲	۱۰.۸۶	۱۰.۸۶	۱۰.۸۶	۱۰.۸۶
۲۴	۹۹.۴۱	۶۷.۸۰	۱۳.۵۷	۱۳.۵۷	۱۳.۵۷	۱۳.۵۷
۴۸	۱۴۰.۶۵	۸۷.۴۴	۲۳.۱۴	۲۳.۱۴	۲۳.۱۴	۲۳.۱۴
۷۲	۱۸۵.۲۴	۱۰۸.۱۷	۳۶.۴۵	۳۶.۴۵	۳۶.۴۵	۳۶.۴۵
۹۶	۲۴۵.۹۹	۱۳۶.۶۵	۴۵.۱۹	۴۵.۱۹	۴۵.۱۹	۴۵.۱۹
۱۶۸	۳۳۱.۳۶	۱۳۸.۲۹	۷۲.۶۱	۷۲.۶۱	۷۲.۶۱	۷۲.۶۱
۱۹۲	۳۴۴.۴۹	۱۴۴.۶۰	۱۴۷.۱۴	۱۴۷.۱۴	۱۴۷.۱۴	۱۴۷.۱۴
۲۴۰	۳۷۷.۶۵	۱۵۹.۵۱	۲۱۰.۵۹	۲۱۰.۵۹	۲۱۰.۵۹	۲۱۰.۵۹
۳۱۲	۳۸۶.۰۵	۱۷۱.۱۱	۲۴۰.۰۵	۲۴۰.۰۵	۲۴۰.۰۵	۲۴۰.۰۵
۴۰۸	۴۰۱.۱۱	۱۸۵.۶۲	۲۸۸.۸۷	۲۸۸.۸۷	۲۸۸.۸۷	۲۸۸.۸۷
۵۰۴	۴۱۰.۲۴	۱۹۶.۰۳	۳۰۳.۷۴	۳۰۳.۷۴	۳۰۳.۷۴	۳۰۳.۷۴

معادلات مختلف مورد استفاده در توصیف فسفر آزاد شده در محلول اسید (SE) و خطای استاندارد تخمین (R^2) جدول ۴- ضریب تشخیص اگزالیک ۱۰ میلی مولار

شماره	مرتبه اول		الووچ ساده شده		انتشار پارابولیکی		تابع توانی	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
۱	۰.۱۰	۰.۹۹۴	۰.۸۶۷	۰.۸۶۷	۰.۹۵۹	۰.۹۵۹	۰.۹۷۲	۰.۹۷۲
۲	۰.۱۶	۰.۹۷۳	۰.۹۳۱	۰.۹۳۱	۰.۹۶۳	۰.۹۶۳	۰.۹۸۵	۰.۹۸۵

معادلات مختلف مورد استفاده در توصیف فسفر آزاد شده در محلول اسید مالیک (SE) و خطای استاندارد تخمین (R^2) جدول ۵- ضریب تشخیص ۱۰ میلی مولار

شماره	مرتبه اول		الووچ ساده شده		انتشار پارابولیکی		تابع توانی	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
۱	۰.۳۰۷	۰.۸۷۸	۰.۷۹۳	۰.۷۹۳	۰.۹۰	۰.۹۰	۰.۹۶۲	۰.۹۶۲
۲	۰.۴۰۰	۰.۹۱۹	۰.۶۵۲	۰.۶۵۲	۰.۸۹۸	۰.۸۹۸	۰.۹۵۰	۰.۹۵۰

منابع
مقاله‌ی مندرج در مجله‌های علمی

- بیابانکی ف. و حسین پور ع. ر. ۱۳۸۶. سینیتیک آزاد شدن فسفر و همبستگی ضرایب مدل های سینیتیک با برخی ویژگی های خاک و شاخص های گیاهی در تعدادی از خاک های همدان. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۱: ۴۹۱-۵۰۳.
- Adhami, E., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N., Yasrebi, J., and Asad, MT. (۲۰۰۶). Inorganic phosphorus fractionation of highly calcareous soil of Iran, Communication of highly calcareous soil of Iran, Communication in soil Science and Plant Analysis, ۳۷, ۱۸۷۷-۱۸۸۸.
- Agbenin, J. O. and H. Tiessen. ۱۹۹۵. Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength: Kinetics and transformation., Soil Sci. Soc. Amer. J. ۵۹: ۹۹۸-۱۰۰۵.
- Akhtar, M. and S.M. Alam. ۲۰۰۱. Effect of Incubation periode on phosphate sorption from two P sources. Bio. Sci. ۳: ۱۲۴-۱۲۵
- Atkinson, R.J., F.J. Hingston, A.M. Posner and J.P. Quirk. ۱۹۷۰. Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reaction at solid-liquid interfaces. Nature ۲۲۶: ۱۴۸-۱۴۹.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

- Barrow, N.J. ۱۹۷۹. The effects of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. *J. Soil Sci.* ۳۰: ۲۷۱-۲۷۹.
- Bolan, N. S., Naidu, R., Mahimairaja, S., & Baskaran, S. (۱۹۹۴). Influence of Low-molecular-weight organic acid on the solubilization of phosphates. *Biology and fertility of Soil*, ۱۸: ۳۱۱-۳۱۹.
- Gee G.H., and Bauder J. W. ۱۹۸۶. Particle size analysis. P. ۳۸۳-۴۰۹. In A. Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis. Parte ۲ physical properties*. SSSA, Madison, WI.
- Illmer, p. and F. Schinner. ۱۹۹۲. Solubilization of inorganic phosphates by microorganisms isolated from forest soil. *Soil. Soc. Amer. J.* ۴۷: ۳۹-۴۵.
- Jones, D. L., P. R. Darrah, and L. V. Kochian. (۱۹۹۶). Critical-evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant and Soil*, ۱۸۰: ۵۷-۶۶.
- Raven, K. P. and L. R. Hosner. ۱۹۹۴. Soil phosphorus desorption kinetics and its relationship with plant growth. *Soil sci. Soc. Am. J.* ۵۸: ۴۱۶-۴۲۳.
- McDowell, R. W. and A. N. Sharpley. ۲۰۰۳. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma* ۱۱۲: ۱۴۳-۱۵۴.
- Pohlman, A. A. and J. G. McColl. (۱۹۸۶). Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *J. Environ. Qual.*, ۱۵: ۸۶-۹۲.
- Shahabinejad H. ۲۰۱۳. Assessing the residual effects of fire on water infiltration, soil erodibility and shear strength in Fereydan rangelands. MSC thesis for Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology.
- Taghipour, M., & Jalali, M. (۲۰۱۳). Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fraction of phosphorus in some calcareous soils of western Iran. *Environ Monit Assess*, ۱۸۵: ۵۴۷۱-۵۴۸۲.
- Wu, L. H., Luo, y. M., Christie, P., & Wong, M. H. (۲۰۰۳). Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere*, ۵۰, ۸۱۹-۸۲۲.
- Violante, A. and L. Gianfreda. ۱۹۹۵. Adsorption of phosphate on variable charge mineral: competitive effect of organic ligands. PP. ۲۹- ۳۸. In: Huang, P.M. and Berthelin J. *et al.* -(Eds.), *Environmental Impact of Soil Component Interactions vol. ۲*. Boca Roton, Florida: CRC Press.
- Marschner, h. ۱۹۹۵. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London.
- Nelson D.W., and Sommers L.E. ۱۹۸۲. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. ۵۳۹-۵۷۷. In A.L. ..Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part ۲*. ۲nd ed. Agron. Monogr. ۹. ASA, Madison, WI. USA

Abstract

this study, we examined the effect of low-molecular-weight organic acids (malic and oxalic acids) on P release of two soil in golestan province, for ۵۰۴ hours and chose the best kinetic equation for the release phosphorus. The results showed that phosphorus release in the first fast and then reduced. After over ۵۰۴ hours of release phosphorus in soils ranged from ۱۹۶.۰۳ to ۳۰۳.۷۴ mg per kg. Oxalic acid because of low pH than malic acid had a greater impact on the release of phosphorus. The equation of the first order and power function due to its high detection rates and low standard error of the estimate, the soil can be used to describe the P release rate.