

## بررسی سینتیک آزادسازی فسفر در برخی خاک‌های مهم زراعی استان فارس

ابوالفضل آزادی<sup>۱</sup>، مجید باقر نژاد<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکتری علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز-۲- استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

### چکیده

در اکثر مناطق دنیا فسفر بعد از نیتروژن مهم ترین عنصر محدود کننده رشد محصولات کشاورزی می‌باشد. اطلاعات درباره سرعت آزاد شدن فسفر در خاک‌های استان فارس محدود است. هدف از این تحقیق مطالعه سرعت رهاسازی فسفر در پانزده نمونه از خاک‌های استان فارس به وسیله عصاره گیری مرحله ای با استفاده از کلرید کلسیم یک صدم مولار در مدت ۷۲ ساعت و همبستگی ثابت‌های سرعت معادلات سینتیکی با خصوصیات خاک بود. نتایج این پژوهش نشان داد ها سازی فسفر از خاک در ابتدا سریع و سپس به آهستگی ادامه یافت. بعد از گذشت ۷۲ ساعت مقدار فسفر آزاد شده در خاک‌ها بین ۳/۹ تا ۱/۳۰ میلی گرم در کیلوگرم می‌باشد. فسفر تجمیعی آزاد شده بوسیله شش مدل سینتیکی ارزیابی شد. نتایج تجزیه‌های اماری نشان داد که رهاسازی فسفر توسط معادلات ایلوویچ، تابع تووانی و مرتبه اول به خوبی قابل توصیف بود.

### مقدمه

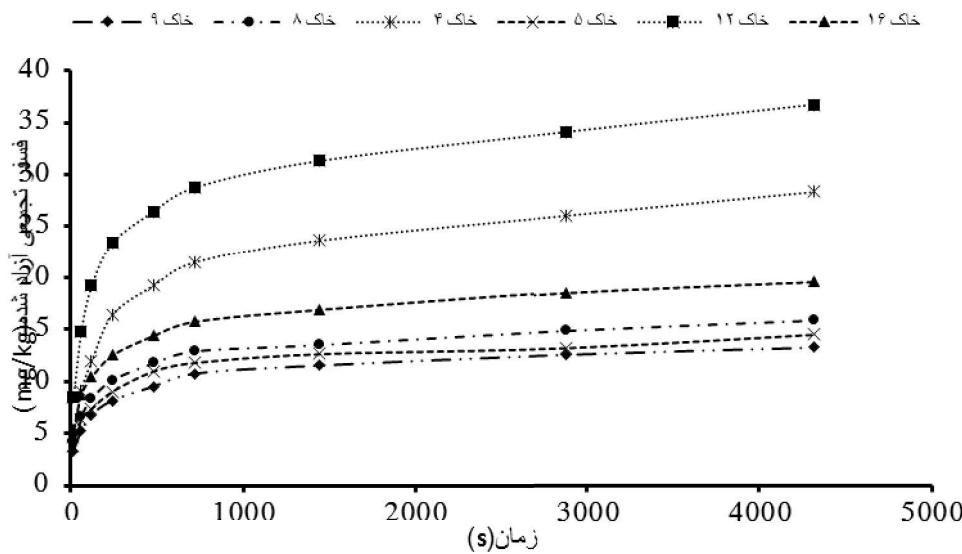
فسفر یکی از عناصر مورد نیاز گیاه بوده و بعد از نیتروژن به عنوان محدود کننده ترین عنصر در تولید محصولات به شمار می‌رود (Dail et al., ۲۰۰۹). کمبود فسفر در خاک‌های آهکی مناطق خشک و نیمه خشک، که از کمبود ماده آلی نیز رنج می‌برند، به وفور گزارش شده است (جالالی و رنجبر، ۲۰۱۰؛ سموانی و حسین پور، ۱۳۹۰). غلظت پایین فسفر خاک به علت واکنش‌های قوی فسفات با تعدادی از فازهای جامد آلی و غیر آلی و کند بودن سرعت بسیاری از واکنش‌های آزادسازی فسفر است. از این رو بررسی واکنش‌های جذب و رهاسازی فسفر در خاک در طی زمان برای تعیین تغییرات فسفر قابل استفاده گیاه در خاک دارای اهمیت است. وجود تعادل بین سطح فسفر خاک برای کشاورزی و سطوح بی خطر فسفر برای محیط زیست الزامی می‌باشد. در این راستا شناخت کشاورز از سرعت و ظرفیت رهاسازی فسفر خاک حائز اهمیت است، چرا که نشان دهنده فسفر قابل دسترس گیاه خواهد بود. (الخطيب، ۱۹۸۸). رهاسازی فسفر از کلوبیدهای خاک یکی از فرایندهای کنترل کننده جذب فسفر توسط ریشه‌ها و موثر در رشد گیاه می‌باشد. بنابراین مطالعه سینتیک رهاسازی فسفر از خاک و بوسیله بسیار خوبی برای یورسی وضعیت فسفر می‌باشد. در بررسی رهاسازی فسفر روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است که عصاره گیری با بی کربنات در سال ۱۹۵۴ پایه گذاری شد (ولسن و همکاران، ۱۹۵۴). روش عصاره گیری با رزین توسط عامر و همکاران (۱۹۵۵) و اگینین و همکاران (۲۰۰۱) مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این روش‌ها چندین مطالعه در سال‌های بعد انجام شد تا این که فریس و همکاران (۱۹۹۵) با استفاده از غشاها دیالیزی لوله ای آغشته به اکسید آهن فریک و اکسید آبدار فری هیدرات به عنوان مخزن جاذب فسفر با قدرت جذب نامحدود استفاده نمودند. روش عصاره گیری با کلرید کلسیم ۱۰۰ مولار نیز توسط یونسی و همکاران (۱۳۸۶)، جعفری و همکاران (۱۳۸۷)، شریعتمداری و همکاران (۲۰۰۶)، جلالی (۲۰۱۳) در ایران مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش نیز سینتیک واجذبی فسفر و تغییرات پارامترهای معادلات سینتیکی در خاک‌های مورد مطالعه بررسی گردید.

### مواد و روش‌ها

این تحقیق در ۱۵ نمونه از خاک‌های استان فارس انجام شد. نمونه‌ها از عمق ۰-۳۰ سانتیمتری برداشت شد که پس از انتقال به آزمایشگاه خصوصیات فیزیکی و شیمیابی خاک‌ها بر طبق روش‌های معمول آزمایشگاهی تعیین کرد. مطالعه سرعت آزاد سازی فسفر به روش عصاره گیری متواالی با کلرید کلسیم ۱۰۰ مولار انجام شد. جهت بررسی سرعت رهاسازی فسفر مقدار ۵/۲ گرم از شانزده نمونه خاک توزین و به داخل یک ظرف پلی اتیلن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و با ۱۰۰ میکروگرم فسفر در یک گرم خاک به شکل KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> تیمار شد، بدین صورت که مقدار پنج میلی لیتر از محلول پنج میلی گرم فسفر در لیتر به هر نمونه اضافه شد و در دمای حدود ۲۰ درجه سانتیگراد در شرایط ظرفیت مزمعه به مدت یک ماه نگهداری شد. آزمایش مذکور در دو تکرار انجام شد. پس از گذشت حدود یک ۴۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰ مولار کلرید کلسیم و چند قطره تولوئن برای جلوگیری از رشد میکرو ارگانیسم‌ها به هر نمونه اضافه شد. سپس نمونه‌ها در دوره‌های زمانی متفاوت ۰-۲۵/۰ تا ۷۲/۰ در فواصل زمانی ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت با یک تکان دهنده الکتریکی تکان داده شدند و سپس تعليق در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و در هر مرحله محلول رویی عصاره گیری شد و مجدداً ۴۰ میلی لیتر دیگر محلول تازه عصاره گیر به نمونه اضافه شده و طی ۹ مرتبه عصاره گیری خاک در مدت زمان ۷۲ ساعت انجام شد، تا جایی که غلظت فسفر در عصاره به مقدار ثابتی برسد. مقدار فسفر موجود در نمونه‌ها به روش مورفی و ریلی (۱۹۶۲) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. آزاد سازی فسفر با زمان با استفاده از معادله‌های مختلف سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های حاصل از مطالعات سینتیکی در هر خاک یا برخی از معادله‌ها مطابقت دارد و در هر خاک مدلی که بتواند به بهترین شکل آزاد سازی پتابسیم را توصیف کند انتخاب می‌گردد. در بین مدل‌های مختلف، مدلی که بیشترین ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) و کمترین خطای استاندارد (SE) را داشته باشد به عنوان مدل برتر انتخاب می‌گردد.

## نتایج و بحث

روندها سازی پتانسیم غیر تبادلی با زمان در شکل ۱ نشان داده شده است، در تمامی خاکها در مراحل اولیه، سرعت آزاد شدن پتانسیم زیاد و سپس به تدریج با زمان کاهش می‌یابد. ایونس و ژوریناک واجذبی سریع، متوسط و آهسته فسفر را به ترتیب به واکنش‌های انحلال فسفات‌های کلسیم ناپایدار و تبدیل به هیدروکسی آپاتیت، واجذبی فسفر از کانی‌های رسی و کربنات‌ها و نهایتاً انحلال هیدروکسی آپاتیت نسبت می‌دهند (ایونس و ژوریناک، ۱۹۷۶). بیشترین و کمترین آزادسازی فسفر به ترتیب مربوط به خاک شماره ۱۵ (ورتی سولز) و خاک شماره ۹ (اریدیسوولز) می‌باشد. به نظر می‌رسد که تفاوت در مقدار فسفر آزاد شده در مناطق مورد مطالعه بدلیل تفاوت در نوع و مقدار رس، آهک و ماده الی در این خاک‌ها می‌باشد. و خاک راسته ورتی سولز بدلیل داشتن کانی اسماکتیت بیشتر نسبت به سایر راسته‌های مورد مطالعه مقدار آزاد سازی بیشتری را داشته است. مقدار کانی‌های رسی انسپاس پذیر و غیر انسپاس پذیر تأثیر متفاوتی بر سرعت واجذبی فسفر دارد. وجود کانی‌های سطحی گروه‌های عاملی سطحی کمر، الگوی واجذبی فسفر با زمان را تحت تأثیر قرار داده و سرعت آزاد شدن فسفر را افزایش می‌دهند (اسپارکس، ۱۹۹۸ و ۱۹۸۹). مقادیر ضریب تبیین برای کلرید کلسیم ۱۰/۰ مولار در معادلات مرتبه صفر از ۶۲۳/۰-۸۴۷/۰ (میانگین ۶۹۱/۰)، در معادلات مرتبه اول از ۷۸/۰-۹۹۰/۰ (میانگین ۹۱۸/۰)، در معادلات ایلوویچ از ۹۸۷/۰-۹۹۸/۰ (میانگین ۹۹۸/۰)، در معادلات پخشیدگی پارابولیک از ۸۷۰/۰-۹۷۲/۰ (میانگین ۸۲۱/۰) و در معادلات تابع توانی از ۹۳۹/۰-۹۹۶/۰ (میانگین ۹۶۱/۰) متغیر می‌باشد. از بین معادلات سینتیکی مورد مطالعه، معادله ایلوویچ و تابع توانی و مرتبه اول به ترتیب بعلت بالا بودن ضریب تشخیص و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، به عنوان بهترین معادله در تشریح روابط بین آزاد شدن فسفر و زمان در خاک‌های مورد مطالعه انتخاب شدند. درنهایت نتایج نشان داد که در حضور کلرید کلسیم معادلات ایلوویچ، تابع توانی و مرتبه اول جهت توصیف فرآیند آزادسازی فسفر در خاک‌های مورد مطالعه مناسب می‌باشند و نسبت به بقیه معادلات تناسب بیشتری دارند. در بررسی که شریعتمداری و همکاران (۲۰۰۶) در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک انجام دادند گزارش کردند که داده‌های سینتیکی از آزاد شدن فسفر توسط معادله ایلوویچ ساده شده بهتر توضیح داده شدند و پس از آن معادلات تابع توان، انتشار پارابولیک و مرتبه اول با داده‌های آزادشدن فسفر وابسته به زمان برآش داده شده بودند. ثابت b، K<sub>1</sub> و K<sub>2</sub> که شاخصی از آهنگ آزادسازی فسفر در معادلات ایلوویچ، توانی و مرتبه اول می‌باشد، چون این معادلات همبستگی بیشتری را با سینتیک آزادسازی فسفر نشان می‌دهند حائز اهمیت است. میانگین مقادیر ثابت ۱/ در معادله ایلوویچ برای خاک‌های مورد مطالعه با عصاره گیر کلرید کلسیم ۶۷۷/۳، در معادله توانی ۲۵۵/۰ و در مرتبه اول ۵۲۷/۲ میلی گرم بر کیلوگرم در ساعت می‌باشد. و همچنین مقدار پارامتر a (عرض از مبدأ معادله) که نشان دهنده آهنگ اولیه آزاد سازی فسفر بوده و می‌تواند به عنوان مقدار فسفر اولیه قابل استفاده برای گیاه در نظر گرفته شود در معادله ایلوویچ (c) برای خاک‌های مورد مطالعه با عصاره گیر کلرید کلسیم ۴۸۶/۵ و در معادله توانی (f) برابر ۸۲۴/۳ و برای معادله مرتبه اول ۰/۰۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشد. همچنین بیشترین و کمترین ضریب آزادسازی معادلات ایلوویچ و مرتبه اول نیز به ترتیب مربوط به این خاک‌ها می‌باشد.



شکل ۱: مقادیر تجمعی فسفر آزاد شده نسبت به زمان با عصاره گیر کلرید کلسیم ۱۰/۰ مولار در مدت زمان ۵۰۰۰ ثانیه

### منابع

سمواتی، م. و حسین‌پور، ع.، ۱۳۹۰. اجزای مختلف فسفر معدنی و قابلیت فراهمی آن در تعدادی از خاک‌های استان. همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی، علوم آب و خاک. صفحه‌های ۱۲۷ تا ۱۳۷.



يونسی، ن.، م. کلباسی. وح. شریعتمداری. ۱۳۸۶. تأثیر تجمعی و باقیمانده کودهای آلی بر پارامترهای سینتیکی رهاسازی فسفر. خلاصه مقالات دهمین کنگره علوم خاک ایران. کرج، ایران. صفحه ۱۴۸۲.

Agbenin, J. O., and B. van Raij. ۲۰۰۱. Kinetics and energetics of phosphate release from tropical soils determined by ion-exchange resins. *Soil Sci. Soc. Am. J.* ۶۵: ۱۱۰۸-۱۱۱۴.

Amer, F. D., D. R. Bouldin., C. A. Black., and F. R. Duke. ۱۹۵۵. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and  $^{32}P$  equilibration. *Plant. Soil.* ۶: ۳۹۱-۴۰۸.

Freese, D., R. Lookman., R. Merckx, and W.H Van Riemsdijk, ۱۹۹۵. New method for assessment of long-term phosphate desorption from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, ۵۹: ۱۲۹۵-۱۳۰۰.

Jalali M and Ranjbar F, ۲۰۱۰. Aging effect on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils. *Geoderma* ۱۵۵: ۱۰۱-۱۰۶.

Dail HW, He Z, Erich SM and Honeycutt C, ۲۰۰۹. Soil phosphorus dynamics in response to poultry manure amendment. *Soil Science* ۱۷۴: ۱۹۵-۲۰۱.

Elkhatib, E.A., J.L. Hern. ۱۹۸۸. Kinetics of phosphorus desorption from Appalachian soils. *Soil Sci* ۱۴۵: ۲۲۲-۲۲۹.

Evans, R. L., and J. J. Jurinak. ۱۹۷۶. Kinetics of phosphorus release from a desert soil. *Soil Sci.* ۱۲۱: ۲۰۵-۲۱۱.

Murphy, J. and J. P. Riley. ۱۹۶۲. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta.* ۲۷: ۳۱-۳۶.

Olsen,S.R., C.V. Cole., F.S. Watanabe., and L.A. Dean. ۱۹۵۴. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circular ۹۳۹: ۱-۱۹*. Gov. Printing Office Washington D.C.

Shariatmadari, H., M. Shirvani., and A. Jafari. ۲۰۰۶. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequences. *Geoderma* ۱۳۲: ۲۶۱-۲۷۲.

Sparks, D. L. ۱۹۸۹. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego, CA.

Sparks, D. L. ۱۹۹۸. Kinetics of sorption/release processes on natural surfaces. In: P. M. huang, N. Senesi and J.Buffle (Ed.), *Structure and Surface of Soil Particles*. Vol ۴. John Wiley and Sons, New York, NY.

## Abstract

Phosphorus after nitrogen limits agricultural production in most region of the world. Information about P release rate is limited in Fars soils. The aim of this investigation was to study P release in ۱۵ soils from Fars province by successive extraction with  $0.01\text{ M CaCl}_2$  over a period of ۷۲ h and the correlation of P release characteristics with soil properties indices. The results showed that soil P release began with a fast initial reaction, followed by a slow secondary reaction until ۷۲ h. The amounts of soil P released after ۷۲ h ranged from ۹.۳ to ۳۰.۱  $\text{mg kg}^{-1}$ . The cumulative P release was evaluated by six kinetics equations. Statistical analysis showed that phosphorus release kinetics were described by Elovich, power function and first order equations.