

## سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب خاک در حضور کمپوست زباله شهری در تعدادی از خاک‌های ایران

حمید جباری<sup>۱</sup>، عبدالامیر بستانی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد خاک‌شناسی دانشگاه شاهد

۲. استادیار گروه خاک‌شناسی دانشگاه شاهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۱۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۴/۴)

### چکیده

این مطالعه با هدف بررسی سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب خاک تحت تیمار کمپوست زباله شهری، کود شیمیایی، و مخلوط این دو در دو سطح ۱ و ۲ درصد در هشت نمونه خاک آهکی و در یک دوره زمانی ۰ تا ۳۶۰۰ ساعت در شرایط اینکوبیشن (رطوبت FC و دمای ۲۵<sup>0C</sup>) انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان مقدار فسفر قابل استخراج به روش اولسن در هر دو سطح ۱ و ۲ درصد در تیمار کود شیمیایی کاهش و در تیمار کمپوست زباله شهری افزایش می‌یابد. شش مدل ریاضی (الووچ ساده‌شده، تابع توانی، دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه صفر، مرتبه اول، و مرتبه دوم) به منظور توصیف سینتیک تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب بررسی و ارزیابی شد. مقایسه مدل‌ها نشان داد، با توجه به ضریب تشخیص و خطای معیار تخمین، معادله مرتبه دوم بهترین معادله جهت توصیف سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب در همه تیمارهاست. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش کربنات کلسیم معادل سرعت تبدیل فسفر، فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب در تیمار کود شیمیایی و تبدیل فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب در تیمار کمپوست زباله شهری افزایش می‌یابد.

کلیدواژگان: خاک‌های آهکی، سینتیک، فسفر، کمپوست زباله شهری

### مقدمه

فسفر یکی از عناصر غذایی پرنیاز گیاه است (Illmer and Schinner, 1992). جذب و آزاد شدن فسفر از فرآیندهای مهمی است که غلظت فسفر را در خاک کنترل می‌کند. برای مطالعه جامع یک واکنش بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی آن ضروری است. چنین بررسی‌هایی مکمل یک‌دیگرند (Parsafar et al, 1995). ترمودینامیک جهت واکنش را توصیف و پیش‌بینی می‌کند که آیا مواد برای رسیدن به پایدارترین حالت خود با هم واکنش خواهند داد یا نه. اما برخی واکنش‌ها بسیار کندند و بلافاصله به پایدارترین حالت خود نمی‌رسند. سینتیک مطالعه سازوکار و سرعت واکنش‌هاست (Biswas and Goshi, 1988).

Atkinson et al (1970) دو دلیل برای مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی ارائه کرد: پیش‌بینی اینکه واکنش‌ها با چه سرعتی به تعادل یا حالت شبه‌تعادل می‌رسند و پیش‌بینی سازوکار واکنش‌ها. از عوامل مؤثر بر واکنش‌های فسفر در خاک زمان است. برای درک اثر متقابل فسفر و ذرات خاک و پیش‌بینی سرنوشت آن اطلاعاتی درباره سرعت واکنش اهمیت دارد (Barrow, 1979; Kuo and Lotse, 1972). بنابراین مطالعه

سینتیکی برای توصیف و پیش‌بینی واکنش‌های جذب و دفع، که در محیط‌های طبیعی رخ می‌دهد، به کار می‌رود (Spark, 1986). به منظور رسیدن به توصیفی بهتر از تغییرات واکنش‌های فسفر در خاک نسبت به زمان نمی‌توان ماهیت سینتیکی چنین واکنش‌هایی را نادیده گرفت (Spark, 1986; Barrow, 1985; Enfield and Ellis, 1983; Mansel et al, 1977). فسفر در خاک واکنش‌های گوناگونی دارد؛ مانند جذب سطحی، رسوب، تثبیت، و رهاسازی. غلظت فسفر در محلول خاک با فرآیندهای جذب-دفع کنترل می‌شود. ویژگی‌های مختلف خاک شامل پهاش سیستم جذب، مقدار اکسیدهای آهن و آلومینیوم، کربنات کلسیم، مواد آلی، رس، و کاتیون‌های موجود در لایه دوگانه از طریق تأثیر بر فرآیندهای جذب و دفع در خاک بر قابلیت جذب فسفر تأثیر دارد (Dhillon et al, 2004). جذب فسفر در خاک را می‌توان به دو بخش جدا از هم تقسیم کرد: یک واکنش سریع اولیه که با واکنشی آرام دنبال می‌شود (Sanyal and Dedatta, 1991). واکنش‌های جذبی، که تبادل (جایگزینی) فسفر توسط آنیون‌ها را روی سطوح اکسیدهای آهن و آلومینیوم دربرمی‌گیرد، بسیار سریع‌اند. واکنش‌های آرام‌تر شامل ۱. حل شدن ترکیبات با حلالیت بالا و رسوب آن به صورت ترکیبات با حلالیت کمتر، که این واکنش آرام شامل جابه‌جایی فسفر از پیوندهای ضعیف‌تر به پیوندهای

\* نویسنده مسئول: Bostani@shahed.ac.ir

کلسیم معادل با روش تیتراسیون برگشتی (Loeppert, 1996)، گنجایش تبادل کاتیونی با روش اسات سدیم در  $pH=8.2$  (Bower *et al*, 1952)، و  $pH$  در عصاره گل اشباع به وسیله دستگاه پهاش متر (Rhoades, 1982) اندازه گیری شد. به منظور بررسی تغییرات فسفر قابل دسترس از بین این نمونه‌ها هشت نمونه به گونه‌ای انتخاب شد که از نظر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مؤثر در قابلیت دسترسی فسفر در خاک دارای گستره تغییرات زیاد باشند.

روش کار به این صورت بود که پس از اعمال کمپوست زباله شهری در سطح ۱ و ۲ درصد (تیمار اول) نمونه‌های ۵۰۰ گرمی خاک در شرایط اینکوبیشن ( $25^{\circ}C$  و رطوبت FC) به مدت حدود دو ماه نگهداری شدند. نیز از منبع فسفر معدنی ( $KH_2PO_4$ ) معادل فسفر کل موجود در کمپوست زباله شهری به نمونه‌ها اضافه شد (تیمار دوم). تیمار سوم شامل ۵۰ درصد فسفر از منبع  $KH_2PO_4$  و ۵۰ درصد از منبع کود کمپوست اعمال شد. پس از اعمال تیمار همه نمونه‌ها در شرایط اینکوبیشن (دمای  $25^{\circ}C$  و رطوبت FC) نگهداری و در زمان‌های ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، و ۱۵۰ روز از اعمال تیمار مقدار فسفر قابل جذب (Olsen *et al*, 1954) اندازه گیری شد. مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی، الویچ ساده‌شده، و تابع نمایی بر مقادیر فسفر استخراج‌شده برازش و با توجه به ضریب تشخیص<sup>۱</sup> ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد<sup>۲</sup> (SEE) معادله یا معادله‌هایی که بیشترین ضریب تشخیص و کمترین خطای استاندارد را داشتند انتخاب شدند (Havlin, 1985; Carski and Sparks, 1987; Dang *et al*, 1994). خطای استاندارد برآورد با رابطه ۱ محاسبه شد:

$$SEE = \left[ \frac{\sum (P_t - P_0)^2}{(N - 2)} \right]^{0.5} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$P_0$  و  $P_t$  به ترتیب نشان‌دهنده مقدار فسفر استخراج‌شده و برازش‌شده به وسیله مدل در زمان  $t$  و  $N$  تعداد نمونه‌های آزمایشی است.

در پایان ثابت‌های معادله‌های سینتیکی محاسبه و بهترین معادله‌ها جهت توصیف سینتیک تغییرات فسفر قابل استخراج در این خاک‌ها تعیین شد. نیز با استفاده از همبستگی ساده و جزء<sup>۳</sup> تأثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مؤثر بر تبدیل فسفر

قوی‌تری است و قابلیت جذب کمتری برای گیاه دارد؛ ۲. تشکیل پیوندهای کووالانسی Al-P یا Fe-P بر سطوح اکسیدهای آهن و آلومینیوم (Sanyal and Dedatta, 1991). ترکیبات اولیه که طی واکنش کود فسفر در خاک رسوب می‌کنند نسبتاً ناپایدارند و به‌آسانی با تغییر دما و زمان به ترکیباتی با حلالیت کمتر و پایدارتر تبدیل می‌شوند (Sanyal and Dedatta, 1991).

مطالعات زیادی درباره جذب فسفر در خاک‌ها انجام شده است (Agbeninand Tiessen, 1995; Akhtar and Alam, 1999; Dhillon *et al*, 2004; Samadi and Gills, 2001). دلیل اصلی گسترش کمبود فسفر در خاک‌های کشاورزی تثبیت آن عنصر در خاک‌هاست که تبدیل فسفات محلول به شکل غیر قابل دسترس برای گیاهان است (Sanyal and Dedatta, 1991). پژوهش‌ها نشان می‌دهند مواد آلی موجب افزایش فراهمی فسفر در خاک‌های آهکی می‌شود. نتایج یک مطالعه نشان داد پس از ۹ ماه خواباندن خاک با مواد آلی و کودهای شیمیایی دارای مقادیر یکسان فسفر مقدار فسفر قابل جذب (olsen-P) در زمان‌های مختلف در تیمار مواد آلی بیشتر از تیمار کودهای شیمیایی است (Laboski and Lamb, 2003). Allen and Mallarino (2006) نشان دادند با افزودن ماده آلی به خاک ظرفیت خاک برای تثبیت فسفر کاهش و سرعت آزاد شدن فسفر در خاک افزایش می‌یابد. Delgado *et al* (2002) اعلام کردند مواد آلی سرعت تشکیل رسوبات فسفات کلسیم کم‌محلول را در خاک آهکی کاهش می‌دهد. Meek *et al* (1979) گزارش دادند کاربرد  $392 \text{ kg Pha}^{-1}$  به صورت سوپرفسفات تریبل در خاک‌های آهکی در طول دو سال آزمایش فسفر قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم را تا  $11 \text{ mg kg}^{-1}$  افزایش می‌دهد؛ در حالی که استفاده از کود آلی محتوی  $334 \text{ kg Pha}^{-1}$  باعث افزایش ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم در خاک می‌شود. به همین منظور این مطالعه با هدف بررسی سینتیک تغییرات فسفر در حضور کمپوست زباله شهری در تعدادی از خاک‌های ایران انجام شد.

## مواد و روش‌ها

برای انجام دادن این پژوهش از خاک‌های مناطق مختلف استان تهران تعداد ۴۸ نمونه انتخاب شد و پس از انتقال به آزمایشگاه و هواخشک کردن و کوبیدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک، از قبیل بافت خاک، با روش هیدرومتر (Bowyoucos, 1962)، ماده آلی با روش اکسایش تر (Nelson and Summers, 1996)، کربنات

1. Coefficient of determination  
2. Standard error of the estimate  
3. Coefficient correlation

گنجایش تبادل کاتیونی ۱۱/۵۲ تا ۲۳/۰۶ سانتی مول بار بر کیلوگرم است که نشان می‌دهد گستره تغییرات این ویژگی‌ها در نمونه‌ها بالاست. قبل از اعمال تیمارها مقدار فسفر قابل جذب خاک‌ها نیز اندازه‌گیری شد. به جز خاک‌های شماره ۱ و ۷، که مقدار فسفر اولسن آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۴۴ و ۱/۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود، در تمامی خاک‌ها مقدار فسفر اولسن زیر حد تشخیص دستگاه بود.

قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب در تیمارهای مختلف بررسی شد. کلیه محاسبات آماری با نرم‌افزار SPSS و گراف‌ها با نرم‌افزار Excel ترسیم شد.

### یافته‌ها و بحث

جدول ۲ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های منتخب را نشان می‌دهد. تغییرات رس ۱۰ تا ۶۰، کربن آلی ۰ تا ۱/۰۷، کربنات کلسیم معادل ۱ تا ۶۱/۵ درصد و دامنه تغییرات

جدول ۱. مدل‌های سینتیکی استفاده‌شده برای توصیف تغییرات فسفر قابل جذب در تیمارهای مختلف

منابع	فرم خطی مدل	مدل سینتیکی
Martin and Sparks, 1983	$Y = a + b \ln t$	الوویج ساده‌شده
Sparks and Huang, 1985	$Y = a + bt^{1/2}$	دیفیوژن پارابولیکی
Kuo and Lotse, 1973	$\ln Y = \ln a + b \ln t$	تابع توانی
Sparks, 1989	$(Y_{\max} - Y) = a - bt$	مرتبه صفر
Martin and Sparks, 1983	$\ln(Y_{\max} - Y) = a - bt$	مرتبه اول
Lu et al, 2002	$t/Y = t/Y_{\max} + t^{1/2}/Y_{\max}$	مرتبه دوم

Y مقدار فسفر قابل دسترس در زمان t (mg kg<sup>-1</sup>)  
 Ymax مقدار فسفر قابل دسترس در زمان صفر (mg kg<sup>-1</sup>)  
 a و b ثابت‌های معادله

جدول ۲. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مطالعه‌شده

Soil No.	بافت خاک	pH	SP	OC	CCE*	Clay	Silt	Sand	CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )
۱	رسی	۸/۶۸	۶۰/۸	۰/۴	۶۱/۵	۶۰	۳۵/۲	۴/۸	۱۹/۵۲
۲	رسی	۸/۵۱	۶۲/۶	۱/۰۷	۳۷	۴۵	۳۷/۹	۱۷/۱	۲۳/۰۶
۳	رس سیلتی	۸/۰۵	۵۶/۷	۱/۰۱	۲۹/۵	۵۰	۴۳/۱	۶/۹	۱۷/۷۴
۴	لوم رسی سیلتی	۷/۴۷	۴۷/۷	۰/۲۹	۲۷	۳۵	۵۰/۳	۱۴/۷	۱۶/۸۴
۵	لوم شنی	۷/۹	۴۵/۹	۰/۴۳	۲۲	۲۰	۲۰/۶	۵۹/۴	۱۸/۶۲
۶	لوم سیلتی	۷/۳	۳۸/۲	۰/۳۹	۱۶/۵	۲۵	۵۵/۶	۱۹/۴	۱۷/۷۴
۷	شن لومی	۷/۴۶	۳۰	-	۹/۵	۱۰	۵/۷	۸۴/۳	۱۱/۵۲
۸	لوم شنی	۸/۰۵	۳۷/۶	-	۱	۱۵	۱۰/۲	۷۴/۸	۲۰/۸۴
میانگین	-	۷/۹۵	۴۷/۴۶	۰/۴۵	۲۵/۵۰	۳۲/۵	۳۲/۳۲۵	۳۵/۱۷۵	۱۸/۲۳

\* کربنات کلسیم معادل

بهداشت جهانی) و EPA (آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا)، به جز قابلیت هدایت الکتریکی، سایر پارامترها در شرایط مطلوبی قرار دارند (Ebrahimi et al, 2008).

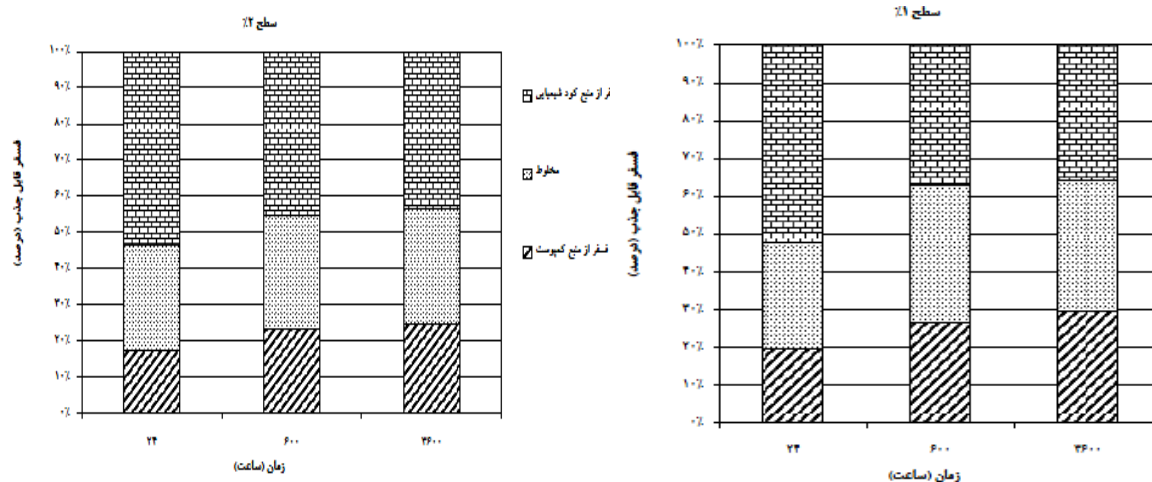
جدول ۳ برخی ویژگی‌های کمپوست زباله شهری استفاده‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به استانداردهای ارائه‌شده برای کمپوست از سوی مراجعی همچون WHO (سازمان

جدول ۳. برخی ویژگی‌های کمپوست زباله شهری استفاده شده

مس	روی	منگنز	آهن	K	P	N	C/N	OC	EC (1:2)	pH (1:2)
Total (mg kg <sup>-1</sup> )				درصد				dS m <sup>-1</sup>	-	
۳۱۲٫۷	۶۰۹٫۵	۴۲۶٫۶۵	۱۶۲۰۰	۰٫۵۸	۰٫۴۰۱۶	۲٫۰۵	۱۲٫۱	۲۵	۱۰	۷٫۲

برای هر سه تیمار کمپوست زباله شهری و مخلوط و کود شیمیایی برای خاک شماره ۲ به صورت نمونه نشان داده می‌شود. نتایج برای این خاک نشان داد میزان فسفر قابل جذب در تیمار کمپوست زباله شهری (سطح ۱ درصد) در زمان‌های ۲۴ و ۶۰۰ و ۳۶۰۰ ساعت به ترتیب ۲۶٫۹ و ۳۹٫۳ و ۴۲٫۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در تیمار کود شیمیایی (سطح ۱ درصد) در زمان‌های ۲۴ و ۶۰۰ و ۳۶۰۰ ساعت به ترتیب ۷۱٫۵ و ۵۴٫۵ و ۵۱٫۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست می‌آید. الگوی تغییرات در سطح ۲ درصد نیز مشابه سطح ۱ درصد به دست آمد. این در حالی است که برای دو خاک ۷ و ۸ در تیمار کمپوست زباله شهری فرآیند شبیه تیمار کود شیمیایی است. به نظر می‌رسد شنی بودن این خاک‌ها اکسیداسیون مواد آلی را سرعت می‌بخشد و باعث حذف ماده آلی از خاک و در نتیجه واکنش فسفر با اجزای معدنی خاک می‌شود.

جدول ۴ مقایسه فسفر قابل استخراج را به روش اولسن در دو زمان ۰ و ۱۵۰ روز در تیمارهای مختلف نشان می‌دهد. در هر دو سطح ۱ و ۲ درصد برای تیمار کود شیمیایی در همه خاک‌ها مقدار فسفر قابل جذب (قابل استخراج به روش اولسن) در زمان ۱۵۰ روز کمتر از زمان ۰ است. این موضوع با درصد تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب نشان داده شده است. این در حالی است که برای تیمار کمپوست زباله شهری (در هر دو سطح ۱ و ۲ درصد) با افزایش زمان مقدار فسفر قابل استخراج به روش اولسن افزایش می‌یابد. این موضوع از طریق منفی شدن درصد تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب به خوبی مشخص است. بنابراین به نظر می‌رسد در تیمار کود شیمیایی با افزایش زمان فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب و در تیمار کمپوست زباله شهری فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب تبدیل می‌شود. این روند در شکل ۱



شکل ۱. تغییرات فسفر قابل جذب نسبت به زمان در دو سطح ۱ و ۲ درصد برای سه تیمار کودی مختلف در خاک شماره ۲

میزان ۱۰ درصد کاهش می‌دهد و حتی قادر به جداسازی فسفر از بلورهای تازه تشکیل شده آپاتیت است. کاهش موضعی pH خاک به دلیل تولید اسیدهای آلی و معدنی (McGeorge, 1945)، ایجاد ترکیبات فسفات‌های آلی (Sharif et al, 1974)، و نیز تولید آنیون‌های آلی و در نتیجه رقابت آن با یون‌های فسفات جذب شده روی سطوح ذرات خاک (Lopes - Hernandez et al, 1986) از مکانیزم‌های بسیار مهم و مؤثر مواد آلی در بازیابی فسفر غیر قابل جذب گزارش شده است.

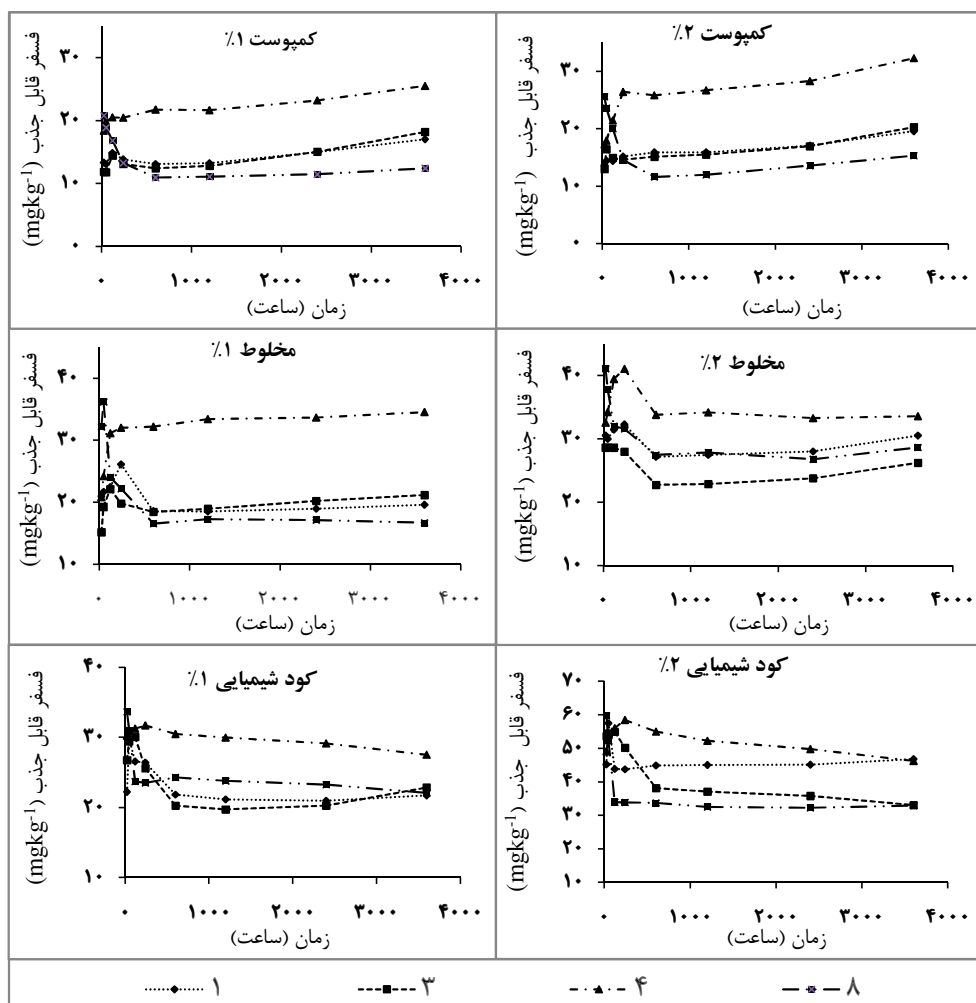
تأثیر کمپوست بر افزایش فراهمی فسفر قابل جذب می‌تواند به دلیل تجزیه آن در طول زمان به وسیله میکروارگانیسم‌ها باشد. با توجه به آهکی بودن خاک‌ها به نظر می‌رسد در این میان تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی با فسفر به ویژه کمپلکس‌های آلی بر سطوح کربنات‌های کلسیم و اکسیدهای آهن و آلومینیوم را می‌توان یکی از دلایل اصلی عدم کاهش فسفر قابل جذب با گذشت زمان دانست. Larsen and Wilson (1970) گزارش دادند ماده آلی تشکیل آپاتیت را به

جدول ۴. تغییرات فسفر قابل جذب به روش اولسن در تیمارهای مختلف کودی در دو سطح ۱ و ۲ درصد

شماره خاک	فسفر قابل جذب (mg kg <sup>-1</sup> ) در سطح ۱ درصد						فسفر قابل جذب (mg kg <sup>-1</sup> ) در سطح ۲ درصد						
	تیمار کود کمپوست		تیمار کود مخلوط		تیمار کود شیمیایی		تیمار کود کمپوست		تیمار کود مخلوط		تیمار کود شیمیایی		
زمان (روز)	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	زمان (روز)	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	
۱	۱۳,۳۴	۱۷,۰۳	-۲۷,۷۲	۲۰,۹۵	۱۹,۶۳	۶,۳۳	۱۳,۶۵	۱۹,۵۹	-۴۳,۵۴	۳۰,۵۴	۳۰,۵۴	۰,۰۰	۴۵,۱۹
۲	۱۰,۸۱	۱۷,۰۶	-۵۷,۸۰	۱۵,۳۱	۱۹,۶۳	-۲۸,۱۷	۱۷,۶۳	۱۸,۳۸	-۴,۲۶	۲۹,۵۹	۲۳,۶۷	۲۰,۰	۵۴,۶۹
۳	۱۱,۸۷	۱۸,۲۲	-۵۳,۴۹	۱۵,۱۸	۲۱,۱۶	-۳۹,۳۷	۱۲,۹۷	۲۸,۶۴	-۵۶,۶۳	۲۸,۶۴	۲۶,۲۵	۸,۳۶	۵۳,۵۹
۴	۱۸,۴۲	۲۵,۵۳	-۲۸,۶۱	۲۰,۸۲	۳۴,۵۳	-۶۵,۹۰	۱۷,۲۹	۳۲,۲۸	-۸۶,۷۰	۳۲,۲۸	۳۳,۶۲	۳۳,۵۹	۴۹,۱۵
۵	۱۱,۳۸	۱۳,۷۷	-۲۱,۰۵	۱۱,۲۹	۱۶	-۴۱,۷۴	۹,۱۷	۱۶,۲۹	-۷۷,۵۶	۱۶,۲۹	۲۲,۶۷	۱۶,۵۴	۲۹,۷۱
۶	۱۹,۵۷	۲۲,۸۵	-۱۶,۸۰	۲۰,۸۴	۲۰,۰۹	۳,۵۸	۱۴,۹۰	۲۸,۹۲	-۱۵,۴۰	۲۸,۹۲	۲۴,۸۳	۲۴,۸۳	۵۰,۱۲
۷	۲۰,۸۱	۱۲,۴۱	۴۰,۳۷	۳۲,۱۳	۱۶,۶۸	۴۸,۰۷	۲۵,۵۹	۴۱,۱۴	۴۰,۱۹	۱۵,۳۱	۲۸,۶۸	۳۰,۲۹	۵۹,۷۵
۸	۱۶,۶۹	۱۰,۷۳	۳۵,۷۳	۲۵,۶۶	۱۴,۶۳	۴۲,۹۸	۲۰,۹۱	۱۳,۹۵	۳۳,۲۹	۲۸,۳۸	۲۰,۸۰	۲۶,۷۱	۳۲,۱۶

(1988) مشاهده کردند در یک خاک الویال قلیایی با افزایش زمان و دمای خوابانیدن بازیافت فسفر اضافه شده کاهش یافت. این در حالی است که در تیمار کمپوست زباله شهری نه تنها روند نزولی نبود، بلکه با گذشت زمان فسفر قابل جذب روند صعودی پیدا کرد.

سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب برای تیمارها و سطوح مختلف در چهار نمونه خاک در شکل ۲ می‌آید. همان‌گونه که مشخص است الگوی تغییرات فسفر قابل استخراج در همه خاک‌ها مشابه است؛ لیکن این الگو در تیمارهای مختلف روند متفاوتی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد در تیمار کود شیمیایی فسفر قابل جذب با زمان روند نزولی دارد. Biswas and Ghoshi



شکل ۲. سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب برای چهار خاک ۱، ۲، ۴، و ۸ در طول زمان برای سه تیمار کودی مختلف در سطح ۱ و ۲ درصد

آنیونی را افزایش می‌دهند (Havlin *et al*, 1999). افزون بر این مواد آلی فرآیند تشکیل رسوب فسفات‌های کلسیم نامحلول یا کم‌محلول را کند می‌کند. روند بازیابی فسفر در تیمار کود مخلوط به خوبی می‌تواند گویای این مطلب باشد. همچنین دلیل افزایش فسفر قابل جذب در زمان‌های طولانی در تیمار کمپوست را می‌توان به علت آزاد شدن تدریجی فسفر آلی بر اثر تجزیه کمپوست دانست. Laboski and Lamb (2003) نشان دادند در کاربرد کودهای حیوانی فراهمی فسفر با زمان تغییر نمی‌کند؛ در حالی که در استفاده از کودهای شیمیایی فراهمی فسفر با زمان کاهش پیدا کرد.

میانگین ضرایب تشخیص و خطای استاندارد تخمین شش مدل سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، الوویج ساده، دیفیوژن پارابولیکی، تابع توانی استفاده شده برای توصیف سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب در جدول ۵ می‌آید.

تأثیر کمپوست افزوده شده به خاک بر فراهمی فسفر می‌تواند به دلیل تجزیه آن در طول زمان به وسیله میکروارگانیسم‌ها باشد. با توجه به آهکی بودن خاک‌ها به نظر می‌رسد می‌توان تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی با فسفر به ویژه کمپلکس‌های آلی روی سطوح کربنات‌های کلسیم و اکسیدهای آهن و آلومینیوم را یکی از دلایل اصلی عدم کاهش فسفر قابل جذب با گذشت زمان دانست. در نخستین مرحله تجزیه ترکیب‌های آلی محلول، مانند قندها و اسیدهای آلی، در محلول خاک افزایش می‌یابد (Ress *et al*, 2001). این ترکیب‌ها می‌توانند در افزایش فراهمی فسفر به وسیله جایگزینی آنیونی با یون‌های ارتوفسفات روی مکان‌های جذب، ایجاد پوشش روی سطوح جذب‌کننده اکسیدهای آهن و آلومینیوم و کربنات‌ها، و ایجاد کمپلکس با یون‌های آهن و آلومینیوم و کلسیم مؤثر باشند. از طرف دیگر اسیدهای آلی با جذب روی سطوح جذب‌کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات می‌شوند و دفع

جدول ۵. ضرایب تشخیص ( $R^2$ ) و خطای معیار تخمین (SEE) مدل‌های سینتیکی مختلف

سطح فسفر	تیمار	مرتبه صفر		مرتبه اول		مرتبه دوم		الوویج ساده شده		دیفیوژن پارابولیکی		تابع توانی	
		SEE	R <sup>2</sup>	SEE	R <sup>2</sup>	SEE	R <sup>2</sup>	SEE	R <sup>2</sup>	SEE	R <sup>2</sup>	SEE	R <sup>2</sup>
۱٪	کمپوست	۱۲۰	۰٫۵۰	۱۰۷	۰٫۵۰	۳۳۱	۰٫۹۹	۹۱	۰٫۵۳	۹۹	۰٫۵۲	۹۰	۰٫۵۳
	مخلوط	۲۹۴	۰٫۲۰	۳۰۹	۰٫۲۰	۸۸۴	۱٫۰۰	۳۴۴	۰٫۴۳	۲۶۷	۰٫۲۹	۳۳۲	۰٫۴۶
	شیمیایی	۳۰۷	۰٫۴۷	۲۹۹	۰٫۴۱	۲۸۸۳	۱٫۰۰	۲۵۲	۰٫۶۲	۲۷۲	۰٫۵۷	۲۵۰	۰٫۶۵
۲٪	کمپوست	۱۹۵	۰٫۴۰	۱۸۵	۰٫۴۰	۳۶۷	۰٫۹۹	۱۴۶	۰٫۵۷	۱۶۹	۰٫۴۸	۱۷۵	۰٫۵۸
	مخلوط	۲۵۹	۰٫۲۷	۲۴۷	۰٫۲۷	۸۶۷	۱٫۰۰	۲۱۰	۰٫۴۷	۲۳۱	۰٫۳۸	۲۱۱	۰٫۴۹
	شیمیایی	۴۰۰	۰٫۴۵	۴۲۶	۰٫۴۲	۹۶۴۸۷	۱٫۰۰	۳۲۵	۰٫۵۷	۳۶۴	۰٫۵۲	۳۲۴	۰٫۵۹

مرتبه دوم استفاده کردند. Samadi and Gills (1999) در ۱۴ خاک آهکی و قلیایی از شمال غربی استرالیا تغییرات فسفر اضافه شده به خاک را، تحت تأثیر ویژگی‌های خاک، بررسی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند کاهش فسفر عصاره‌گیری شده با بی‌کربنات سدیم (روش اولسن) با زمان از یک معادله سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند. Helfferich (1983) اظهار می‌دارد واکنش‌هایی که تحت کنترل پدیده پخشیدگی هستند ممکن است با یک معادله مرتبه دوم نیز توصیف شوند.

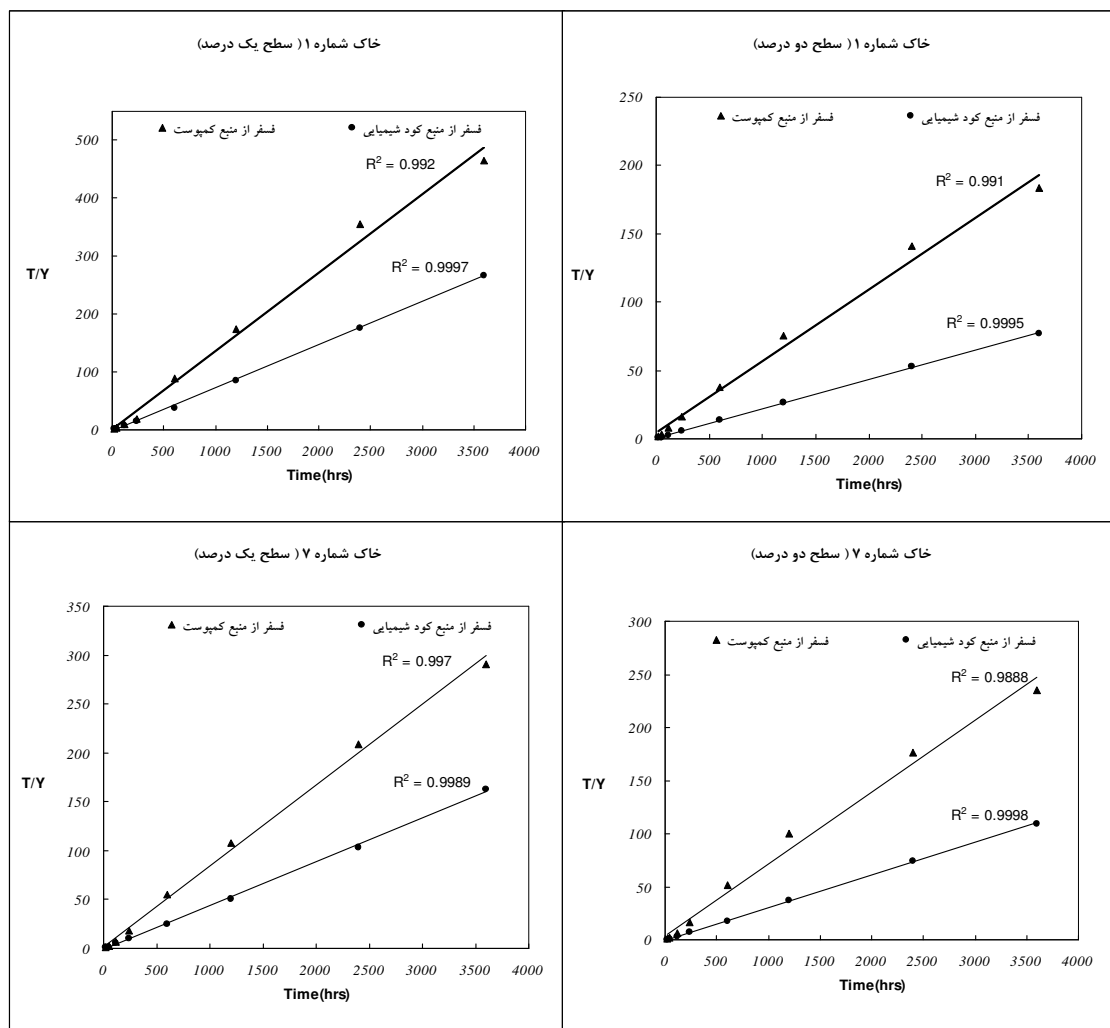
شکل ۳ سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب بر اساس معادله مرتبه دوم را در دو خاک ۱ و ۷ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، در هر دو سطح ۱ و ۲ درصد در تیمار

با توجه به نتایج ضریب تشخیص و خطای استاندارد تخمین، به نظر می‌رسد معادله مرتبه دوم بهترین معادله جهت توصیف سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب در سطح ۱ و ۲ درصد در هر سه تیمار کمپوست زباله شهری و کود شیمیایی و مخلوط است. سایر معادله‌ها به دلیل پایین بودن ضریب تشخیص مناسب نیستند. Novak and Adriano (1975) چهار مدل مکانیکی را برای توصیف واکنش سینتیکی فسفات آزمودند و به این نتیجه رسیدند که معادله سرعت مرتبه دوم برای داده‌های آزمایش برآزش بهتری دارد. Griffin and Jurinak (1973) سینتیک واکنش کلسیت با فسفات را مطالعه و برای برآزش داده‌های خود در ۱۰ دقیقه اول واکنش از یک معادله سرعت

گرفت که سرعت تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب در تیمار کود شیمیایی بیشتر از سرعت تبدیل فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب در تیمار کمپوست زباله شهری است.

جدول ۶ نتایج مطالعات همبستگی بین ویژگی‌های خاک با ثابت‌های سرعت معادله مرتبه دوم را نشان می‌دهد

کمپوست زباله شهری شیب خط بیشتر از تیمار کود شیمیایی است. مفهوم شیب خط (a) در مدل‌های مختلف متفاوت است. در معادله مرتبه دوم a با عکس مقدار فسفر قابل جذب ارتباط دارد. به عبارت دیگر، عکس a بیان‌کننده سرعت تبدیل فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب (در تیمار کمپوست) یا فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب (در تیمار کود شیمیایی) است. بنابراین، با توجه به شیب خط می‌توان نتیجه



شکل ۳. سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب در دو تیمار کمپوست و منبع شیمیایی برای دو خاک ۱ و ۷

جدول ۶. ضرایب همبستگی بین ویژگی‌های خاک با ثابت سرعت معادله مرتبه دوم برای سه تیمار کودی سطح ۱ و ۲ درصد

ثابت سرعت معادله (a)						ویژگی خاک‌ها
کمپوست		مخلوط		کود شیمیایی		
٪۲	٪۱	٪۲	٪۱	٪۲	٪۱	
-۰٫۰۶۴ <sup>ns</sup>	-۰٫۰۷۳ <sup>ns</sup>	-۰٫۳۱۳ <sup>ns</sup>	-۰٫۳۵۰ <sup>ns</sup>	-۰٫۴۲۷*	-۰٫۲۷۶ <sup>ns</sup>	رس
-۰٫۳۸۴*	-۰٫۵۴۴**	-۰٫۳۸۵*	-۰٫۷۲۶**	-۰٫۶۰۴**	-۰٫۵۲۱*	سیلت
-۰٫۴۲۳*	-۰٫۴۰۸*	-۰٫۴۹۴**	-۰٫۴۷۱*	-۰٫۶۹۱**	-۰٫۴۷۳*	کربنات کلسیم معادل
-۰٫۴۴۸*	۰٫۰۰۹ <sup>ns</sup>	۰٫۰۰۸ <sup>ns</sup>	۰٫۰۱۰ <sup>ns</sup>	-۰٫۳۱۴ <sup>ns</sup>	-۰٫۱۶۰ <sup>ns</sup>	کربن آلی
۰٫۰۶۱۳**	۰٫۵۷۵**	۰٫۴۶۸*	۰٫۳۱۲ <sup>ns</sup>	۰٫۴۴۹*	۰٫۴۸۱*	گنجایش تبادل کاتیونی

فسفات رسوب می‌کند. Lindsay *et al.* (1962) نیز نخستین محصول واکنش منوکلسیم فسفات با کربنات کلسیم را دی‌کلسیم فسفات معرفی کردند.

#### نتیجه‌گیری

نتایج سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب در تیمارهای مختلف پس از گذشت ۳۶۰۰ ساعت نشان داد برای تیمار کود شیمیایی در دو سطح ۱ و ۲ درصد فسفر قابل جذب به طور میانگین ۲۱٫۷۶ و ۲۳٫۹۵ درصد کاهش ولی برای تیمار کمپوست زباله شهری ۱۷٫۴۲ و ۲۶٫۳۲ درصد افزایش می‌یابد. با توجه به ضریب تعیین ( $r^2$ ) و خطای معیار تخمین (SEE)، معادله مرتبه دوم بهترین معادله جهت توصیف سینتیک تغییرات فسفر قابل جذب برای همه تیمارها انتخاب شد. نتایج نشان داد سرعت تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب در تیمار کود شیمیایی بیشتر از سرعت تبدیل فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب در تیمار کمپوست زباله شهری است. همچنین نتایج نشان داد همبستگی منفی و معناداری بین کربنات کلسیم معادل با ثابت سرعت معادله مرتبه دوم در تیمارهای مختلف وجود دارد.

در همه تیمارها در هر دو سطح ۱ و ۲ درصد رابطه بین ثابت سرعت معادله مرتبه دوم با کربنات کلسیم معادل به صورت معنادار و منفی مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش کربنات کلسیم معادل سرعت تبدیل فسفر قابل جذب به فسفر غیر قابل جذب در تیمار کود شیمیایی و فسفر غیر قابل جذب به فسفر قابل جذب در تیمار کمپوست زباله شهری افزایش می‌یابد. برای تیمار کود شیمیایی به نظر می‌رسد پدیده‌هایی مثل رسوب فسفر روی سطح کربنات کلسیم یا واکنش کلسیم با فسفات موجود در فاز محلول و تولید انواع فسفات‌های کلسیم نامحلول باعث بروز چنین پدیده‌ای شده است. Griffin and Jurinak (1973 & 1974) سینتیک برهم‌کنش فسفر با کلسایت را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که دو واکنش اتفاق می‌افتد؛ واکنش اول جذب سطحی فسفات توسط سطح کلسیت و واکنش دوم فرآیند هسته‌زایی بلورهای فسفات کلسیم است. همچنین مطالعات مبتنی بر حلالیت نشان داد محصول واکنش فسفات با کربنات کلسیم در غلظت‌های کم فسفر هیدروکسی آپاتیت و در غلظت‌های بالاتر اکتاکلسیم فسفات است. در غلظت‌های خیلی بالاتر دی‌کلسیم

## REFERENCES

- Agbenin, J. O. and Tiessen, V. (1995). Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength: kinetics and transformation. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 59, 998-1005.
- Akhtar, M. and Alam, S. M. (2001). Effect of Incubation periode on phosphate sorption from two P sources. *Bio. Sci.* 3, 124-125.
- Allen, B. L. and Mallarino, A. P. (2006). Relationships between extractable soil phosphorus and phosphorus saturation after long-term fertilizer or manure application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 454-463.
- Atkinson, R. J., Hingston, F. J., Posner, A. M., and Quirk, J. P. (1970). Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reaction at solid-liquid interfaces. *Nature*, 226, 148-149.
- Barrow, N. J. (1979). The effects of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. *J. Soil Sci.* 30, 271-279.
- Barrow, N. J. (1985). Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agron.* 38, 183-230.
- Biswas, P. P. and Ghoshi, G. (1988). Temperature effect on kinetics of P availability from partially water soluble and citrate soluble P fraction on nitrophosphate in alkaline alluvial soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 36, 48-52. Bower, C. A., R. F.
- Bowyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 56, 464-465.
- Carski, T. H. and Sparks, D. L. (1987). Differentiation of soil nitrogen fractions using a kinetic approach. *Soil Sci. Am. J.* 51, 314-317.
- Dang, Y. P., Dalal, R. C., Edwards, D. G., and Tiller, K. G. (1994). Kinetics of Zinc Desorption from Vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1392-1399.
- Delgado, A., Madrid, A., Kassem, S., Andreu, L., and Campillo, M. C. (2002). Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. *Plant and Soil.* 245, 277-286.
- Dhillon, N. S., Dhesi, T. S., and Brar, B. S. (2004). Phosphate Sorption-desorption Characteristics of some Ustifluents of Punjab. *Soil Sci. Soc. India.* 52, 17-22.
- Ebrahimi, A. H., Pouralagebandan, H., Khazayely, Sh., Shahsavari, A., and Salehi, A. (2008). The first full reference quality organic fertilizer production, the recycling and conversion of municipal waste organization of Isfahan Municipality. 102p. (In Farsi).
- Enfield, C. G. and Ellis, Jr. R. (1983). *The movement of phosphorus in soil.* In: Nelson *et al.* (Eds.), Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems. SSSA. Special Publication No. 11, Madison, WI.
- Enfield, C. G., C. C. Hardin, Jr. and B. E. Beldose. (1976). Comparison of five Kinetic models for



- orthophosphate reactions in mineral soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 210, 243-249.
- Griffin, R. A. and Jurinak, J. J. (1973). Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38, 75-79.
- Griffin, R. A. and Jurinak, J. J. (1974). Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, 75-79.
- Havlin, J. L., Westfall, D. G., and Olsen, S. R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 371-376.
- Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L., and Nelson, W. L. (1999). *Soil fertility and fertilizer an introduction to nutrient management*. 6<sup>th</sup> eds., Macmillan pub. Co., New York, USA.
- Helfferich, F. G. (1983). *Ion exchange kinetics-Evolution of a theory*. 157-159. In: L. Liberti and F. G. Helfferich (ed.). Mass transfer and kinetics of iron exchange. Martinus Nijhoff publ., Boston.
- Illmer, P. and Schinner, F. (1992). Solubilization of inorganic phosphates by microorganisms isolated from forest soil. *Soil Biol. Biochem.* 24, 389-395.
- Kuo, S. and Lotse, E. G. (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 725-729.
- Laboski, C. A. M. and Lamb, J. A. (2003). Changes in soil test phosphorus concentration after application of manure or fertilizer. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 67, 544-554.
- Larsen, S. and Wilson, A. E. (1970). Evidence of dicalcium phosphate precipitation in a calcareous soil. *J. SoilSci.* 21(2), 364-367.
- Leoppert, R. H. (1996). *Iron*. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Chemical Methods*. SSSA. Madison, WI.
- Lindsay, W. L., Frazier, A. W., and Stephenson, H. F. (1962). Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26, 446-452.
- Lopes – Hernandez, D., Siegert, G. and Rodringen, J. V. (1986). Competitive adsorption of phosphate with malat and oxalate by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1460-1462.
- Lopes – Hernandez, D., Siegert, G., and Rodringen, J. V. (1986). Competitive adsorption of phosphate with malat and oxalate by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1460-1462.
- Mansel, R. S., Selim, H. M., and Fiskell, J. G. A. (1977). Simulated transformations and transport of phosphorus in soil. *Soil Sci.* 124, 102-109.
- Mc George, W. T. (1945). Factors influencing the availability of native soil phosphate and phosphate fertilizers in Arizona soils. *Ariz. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull.* 82, 295-331.
- Meek, B. D., Graham, L. E., Donovan, T. J., and Mayberry, K. S. (1979). Phosphorus availability in a calcareous soil after high loading rates of animal manure. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 43, 741-744.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1996). *Total carbon, organic carbon and organic matter*. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Chemical Methods*. SSSA. Madison, WI.
- Novak, L. T. and D. C. Adriano (1975). Phosphorus movement in soils: soil-orthophosphate reaction kinetics. *J. Environ. Qual.* 4, 261-266.
- Olsen, S. R., Cole, C. N., Watanabe, F. S., and Dean, L. A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circular 939. U. S. Government printing office, Washington, DC.
- Parsafar, G. A., Najafi, B., and Alavi, S. (1995). "Investigation of some thermophysical properties and regularities of dense fluids using a simple equation of state" Second Iranian seminar of Physical Chemistry, Isfahan, Iran August. (In Farsi).
- Ress, R. M., Ball, B. C., Campbell, C. D., and Watson, C. A. (2001). Sustainable management of soil organic matter. British society of soil science. CAB pub.
- Rhoades, J. D. (1982). Soluble salts. P.167-179. In: A.L. page(ed.). *Method of soil analysis. Part2. Chemical and microbiological properties*. Agronomy monograph no. 9. 2<sup>ed</sup>. SSSA and ASA, Madison, WI.
- Samadi, A. and Gills, R. J. (1999). Phosphorus transformations and their relationships with calcareous soil properties of Southern Western Australia. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 63, 809-815.
- Sanyal, S. K. and Dedatta, S. K. (1991). Chemistry of phosphorus transformation in soil. *Adv. Soil Sci.* 16, 2-21.
- Sharif, M. F. M., Choudhary, and Lortho, A. G. (1974). Supperssion of super phosphate – phosphorus fixation by farmyard manure. *Soil Sci. Plant Nutr.* 20(4), 395 – 401.
- Sharif, M. F. M., Choudhary, and Lortho, A. G. (1974). Supperssion of super phosphate – phosphorus fixation by farm yard manure. *Soil Sci. Plant Nutr.* 20(4), 395 – 401.
- Sparks, D. L. (1986). *Kinetics of reaction in pure and in mixed systems*. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sumner, M. E. and W. P. Miller. (1996). *Cation exchange capacity and exchange coefficient*. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Chemical Methods*. SSSA. Madison, WI.