

آماده انتشار

بررسی اثر انواع اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین در آزادسازی فسفر از سنگ فسفات

چکیده

به منظور بررسی تاثیر اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین بر حلالیت سنگ فسفات، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با فاکتور نوع اسید آلی شامل استیک، سالسیلیک، مالیک، سیتریک و اگزالیک و شش غلظت اسید (۰/۵، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ میلی مولار) بر روی دو نوع سنگ فسفات (آذرین یزد و رسوبی یاسوج) در سه تکرار انجام گردید. نتایج نشان داد کاربرد اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین باعث آزادسازی مقادیر زیادی فسفر از هر دو نوع سنگ فسفات شد. در بین اسیدهای آلی، اسید سیتریک و اگزالیک موثرتر از بقیه بودند. در نوع آذرین یزد اسید سیتریک میزان فسفر محلول را بطور میانگین از ۲۱ به ۴۸۷ میکروگرم بر لیتر افزایش داد و در نوع رسوبی یاسوج در حضور اسید اگزالیک، میزان فسفر محلول از ۳۶ به ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر افزایش یافت. با افزایش غلظت اسیدهای آلی میزان فسفر محلول در هر دو سنگ فسفات بطور معنی داری افزایش یافت و بطور میانگین از ۲۱ به ۸۸۸ میکروگرم بر لیتر در نوع آذرین یزد و از ۳۶ به ۵۴۶ میکروگرم بر لیتر در نوع رسوبی یاسوج رسید و میزان فسفر محلول ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر (حد بحرانی فسفر برای رشد گیاهان) برای نوع آذرین و رسوبی بترتیب در محدوده غلظت ۰/۵ و ۵ میلی مولار اسیدها بدست آمد. در نتیجه می توان گفت میزان آزادسازی فسفر علاوه بر نوع و غلظت اسیدهای آلی به ترکیبات تشکیل دهنده سنگ فسفات نیز بستگی دارد.

کلمات کلیدی: فسفر، سنگ فسفات، سیتریک، اگزالیک، اسیدهای آلی

مقدمه

فسفر یکی از عناصر غذایی ضروری برای تغذیه گیاهی است که پس از نیتروژن بیشترین مصرف را در دنیا دارد. فسفر بخاطر شیمی پیچیده‌اش، هم در خاک های آهکی و قلیایی (بخاطر Ca^{2+}) و هم در خاکهای اسیدی (بخاطر Al^{3+} و Fe^{3+}) مشکل جذب دارد و کمتر از ۲۰٪ کود مصرفی آن جذب گیاه شده و بقیه در خاک انباشته و تثبیت می شود (سپهر و همکاران، ۱۳۸۹). بنابراین به حالت غیرمتحرک و غیر قابل دسترس برای رشد گیاه در می آید. لذا بخاطر نسبتا غیر قابل دسترس شدن باقیمانده فسفر در خاک، کودهای حاوی آن همه ساله مصرف می شوند اما با زیر کشت رفتن اراضی کم بازده، سال به سال بر مصرف کودهای فسفره افزوده شده و از ۱۶ میلیون تن در سال ۱۹۹۲ به ۳۹ میلیون تن در سال ۲۰۰۸ رسیده است (باتن، ۱۹۹۲)؛ (فائو، ۲۰۰۸) و پیش بینی می شود مصرف این کودها در سال ۲۰۴۰ به ۶۰ میلیون تن برسد (وانس و همکاران، ۲۰۰۳).

اخیرا استفاده از سنگ فسفات در خاک های مناطق گرمسیری به عنوان یک فاکتور مهم در مقایسه با مصرف کودهای فسفاتی محلول درآمده است و مصرف مستقیم سنگ فسفات از لحاظ اقتصادی با صرفه تر از مصرف کودهای فسفاتی برای محصولات زراعی خاص بوده است (ایران شهر و سپهر، ۲۰۱۲) و استفاده از منابع سنگ فسفات می تواند بعنوان جایگزین مناسبی برای کودهای شیمیایی فسفردار باشد. بنابراین ضرورت تجدید نظر در روش های افزایش تولید محصولات و لزوم فراهم سازی شرایط برای استفاده بیشتر از فرایندهای جایگزین احساس می شود. ناردن گرن (۱۹۵۷) برای اولین بار، استفاده از سنگ فسفات جزئی اسیدی شده را گزارش کرد و امروزه این نوع سنگ فسفات بطور وسیعی در اروپا و امریکای جنوبی استفاده می شود. چن و منون (۱۹۹۵) گزارش دادند که در برخی کشورهای در حال توسعه هم منابع سنگ فسفاتی وجود دارد که اگر به جای کودهای فسفاتی بکار روند از لحاظ اقتصادی صرفه جویی خواهد شد. سنگ فسفاتها معمولا دارای منشاء آذرین یا رسوبی هستند که امروزه به طور گسترده ای در دنیا جهت تولید فسفات مورد استفاده قرار می گیرند (وان استراتن، ۲۰۰۲). معادن سنگ فسفات زیادی نیز در ایران وجود دارند از جمله معدن کان سنگ یاسوج (حاوی فسفات هایی از نوع رسوبی) و معدن سنگ فسفات یزد (حاوی آهن و از نوع آذرین)، که ضرورت انجام پژوهش هایی در این زمینه را بیش از پیش آشکار می سازد (قلی زاده و همکاران، ۲۰۰۹).

گیاهانی که در خاک های آهکی رشد می کنند عمدتا اسیدهایی با دو و یا سه گروه کربوکسیل (سیترات، اگزالات، ملات) با ظرفیت بالای محلول سازی فسفر، آهن و منگنز ترشح می کنند، در حالیکه گیاهانی که در خاک های اسیدی رشد می کنند عمدتا اسیدهایی با یک گروه کربوکسیل (استات و لاکتات) ترشح می کنند که این اسیدها در محلول سازی فسفر و یا آهن از خاک های آهکی بسیار ضعیف عمل می کنند (تیلر و استروم، ۱۹۹۴). اسیدهایی آلی به صورت مونو کربوکسیلیک اسید شامل (استیک، فرمیک، لاکتیک، گلیکولیک، پیروویک، سالیسیلیک و ...)، دی کربوکسیلیک اسید (مالیک، تارتاریک، اگزالیک، مالونیک، فوماریک و ...) و تری کربوکسیلیک اسید (سیتریک، سیس اکونیتییک و ...) تقسیم بندی شده اند، که نقش حیاتی در جذب/اجذب، رسوب/حلالیت فسفر کم محلول در خاک دارند و به وفور در ریزوسفر گیاهان پیدا می شوند (یانگ هونگ لیو، ۲۰۱۲). اسیدهایی آلی با وزن مولکولی پایین حداقل دارای یک گروه کربوکسیل ($R-COOH$) می باشند و به دلیل نقش اصلی که در متابولیسم سلولی دارند در تمام ارگانیسم های زنده یافت می شوند و ترشح اسیدهایی آلی مهمترین پاسخ گیاه در شرایط کمبود فسفر می باشد و از این طریق ریشه با ترشح این اسیدها نیاز غذایی فسفوری خود را تامین می نماید (مارشتر، ۱۹۹۵).

تحقیقات مختلفی در جهت افزایش حلالیت سنگ فسفات با تاکید بر کاربرد میکروارگانیسم های حل کننده فسفات (وایت-لاو، ۲۰۰۰؛ ایگوال و همکاران، ۲۰۰۱؛ واسیلیو و همکاران، ۲۰۰۱؛ سوپانجانی و همکاران، ۲۰۰۶؛ گوپتا و همکاران، ۲۰۰۷؛ صغیرخان و همکاران، ۲۰۰۷) و همچنین در زمینه کاربرد میکروارگانیسم ها و استفاده از گیاهان با قابلیت ترشح اسیدهایی آلی (بلک، ۱۹۹۳؛ فراگا و رودریگز، ۱۹۹۹؛ داپونیس و همکاران، ۲۰۰۵؛ سپهر و همکاران، ۲۰۱۲) صورت گرفته است. بدین ترتیب کارهای بسیار گسترده ای در نقاط مختلف جهان در حال انجام است تا سازوکارهای کارایی جذب و مصرف عناصر غذایی و در نتیجه ژنهای کد کننده آنها مشخص و این صفات به ارقام استراتژیک و پر محصول انتقال داده شوند که از آن بعنوان ریشه های انقلاب

سبز دوم یاد میکنند (لینچ، ۲۰۰۷). لذا امروزه دانشمندان به سمت مطالعه گیاهان و ژنوتیپ‌هایی رفته‌اند که توانایی بالایی در جذب و مصرف فسفر داشته و بتوانند فسفر را از شکل‌های نامحلول آن مانند آپاتیت که در خاک‌های آهکی رسوب می‌کند جذب نمایند و عملکرد نسبی قابل قبولی تولید کنند (ایران‌شهر و سپهر، ۲۰۱۲). گیاهان فسفر کارا برای رشد بهتر دو مکانیسم اصلی را بکار می‌برند که شامل: افزایش در جذب فسفر از خاک و افزایش در مصرف فسفر می‌باشد (ازتورک و همکاران، ۲۰۰۵). نیلسون و گاهونیا (۱۹۹۶) با بررسی کارایی جذب ارقام مختلف گندم و جو بیان کردند ترشحات ریشه ارقام گیاهی نقش مهمی را در افزایش حلالیت فسفر و جذب آن توسط گیاه بازی می‌کنند. وانس و همکاران (۲۰۰۲) با تحقیق بر روی اثر ریشه‌های خوشه‌ای لوپین در جذب فسفر از خاک نشان دادند که ریشه‌های خوشه‌ای، مقادیر زیادی از اسیدهای آلی، پروتون و اسید فسفاتاز جهت حل شدن فسفر تراوش می‌کنند. ازتورک و همکاران (۲۰۰۶) با انتخاب ارقام گندم فسفر کارا به منظور استفاده بیشتر و مفیدتر از فسفر بومی خاک، فسفر کارایی ارقام گندم از لحاظ جذب و مصرف فسفر در استفاده از سنگ فسفات را که منبع نامحلول فسفر است مورد ارزیابی قرار داد. سپهر (۱۳۸۷) مکانیسم‌های کارایی غلات و لوپین در تولید اسیدهای آلی در حالت محدودیت فسفر، جهت افزایش جذب فسفر از خاک را بررسی کرد. (فاتح و همکاران، ۲۰۱۱) قابلیت جذب فسفر توسط گندم، لوپین و شبدر زیر از منابع مختلف فسفر را بررسی کردند. (سپهر و همکاران، ۲۰۱۲) خصوصیات جذب فسفر و فسفر کارایی گونه‌های گندم نان و لوپین سفید را بررسی کردند و بیان کردند که در لوپین اسید سیتریک بیشتری آزاد گردید. بنابراین با توجه به اهمیت اسیدهای آلی مترشحه از ریشه گیاهان به ریزوسفر در آزادسازی عناصر غذایی بخصوص فسفر و تحقیقات اندک در مورد تاثیر این اسیدها بر منابع سنگ فسفات، این آزمایش با هدف تاثیر انواع اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین، بر روی دو نوع سنگ فسفات انجام گرفت.

مواد و روشها

این آزمایش به صورت فاکتوریل با طرح کاملاً تصادفی با فاکتور نوع اسید آلی شامل استیک، سالیسیک، مالیک، سیتریک و اگزالیک و شش غلظت اسید بر روی دو نوع سنگ فسفات (آذرین یزد و رسوبی یاسوج) در سه تکرار انجام گردید. غلظت عناصر موجود در سنگ فسفات اندازه گیری شده با اشعه ایکس آر اف (XRF) توسط (قلی‌زاده و همکاران، ۲۰۰۹) در (جدول ۱) نشان داده شده است. ۵ نوع اسید آلی شامل استیک، سیتریک، مالیک، اگزالیک و سالیسیک (جدول ۲) در سطوح غلظت (۰، ۰/۵، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ میلی‌مولار) تهیه گردیدند. آزمایش به صورت نوع بیچ (Batch) با ۰/۱ گرم از سنگهای فسفات و ۳۰ میلی‌لیتر از غلظتهای تهیه شده اجرا گردید. بعد از ۲۴ ساعت شیک، نمونه ها صاف و با سانتریفیوژ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه محلول رویی جدا گردید. مقدار فسفر با استفاده از روش رنگ سنجی آمونیوم پارامولیبdat و اسید آسکوربیک و با دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۸۸۲ نانومتر قرائت شد و از تفاوت غلظت اولیه و نهایی مقدار فسفر محلول در اسید تعیین گردید. در نهایت نتایج با استفاده از نرم افزار سس (SAS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

جدول ۱. غلظت ترکیبات اصلی موجود در نمونه سنگ فسفات های مختلف

ترکیب	P ₂ O ₅	CaCO ₃	Ca	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	MgO	SiO ₂	SO ₃	Cl
	درصد									
آذرین	۳۵	۲۲	۲/۴۸	۰/۷۰	۵/۱۱	۲/۳۵	۳/۵۹	۱۰/۱۰	۰/۲۸	۰/۳۰
رسوبی	۷/۳	۴۷	۰/۶۶	۴/۲۵	۲/۱۶	۰/۶۲	۰/۸۲	۱۶/۱۰	۰/۲۲	<۰/۱

جدول ۲. مشخصات اسیدهای آلی استفاده شده با وزن مولکولی پایین

اسید آلی	فرمول	وزن مولکولی	* pKa ₁	* pKa ₂	* pKa ₃
استیک	CH ₃ COOH	۶۰	۴/۷۶	-	-
سالیسیلیک	C ₆ H ₄ (OH) (COOH)	۱۳۸	۲/۹۸	۱۳/۶	-
مالیک	HOOCCH (OH) CH ₂ COOH	۱۳۴	۳/۴۶	۵/۱	-
اگزالیک	HOOC ₂ COOH	۹۰	۱/۲۵	۴/۲۶	-
سیتریک	HOOCCH ₂ C (COOH) (OH) CH ₂ COOH	۱۹۲	۳/۱۳	۴/۷۶	۶/۴

* pKa ثابت تفکیک اسیدها را نشان می دهد.

نتایج و بحث

جدول (۳) نتایج تجزیه واریانس تاثیر نوع و غلظت اسیدهای آلی در آزادسازی فسفر در دو نوع سنگ فسفات را نشان می دهد. نتایج نشان داد که نوع و غلظت اسیدهای آلی و نوع سنگ فسفات در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد اختلاف معنی دار دارند و همچنین اثر متقابل دوگانه نوع سنگ فسفات × نوع اسید و نوع سنگ فسفات × غلظت اسید و نوع اسید × غلظت اسید و همچنین اثر متقابل سه گانه نوع سنگ فسفات × نوع اسید × غلظت اسید در سطح ۰/۰۱ درصد معنی دار شد و نشان می دهد که میزان آزادسازی فسفر به نوع و غلظت های مختلف اسیدهای آلی و نوع سنگ فسفات بستگی دارد. اثرات متقابل در برنامه SAS برش (Slice) داده شدند و مقایسه میانگین ها در دو نوع سنگ فسفات بطور جداگانه انجام گرفتند (جداول ۴ و ۵).

* جدول ۳. تجزیه واریانس تاثیر نوع و غلظت اسیدهای آلی و نوع سنگ فسفات در آزادسازی فسفر محلول

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
سنگ فسفات	۱	۲۵۵۹۲۲۴*
اسید آلی	۴	۳۱۷۲۳۱*
غلظت اسید آلی	۵	۱۹۸۸۳۷۴*
سنگ فسفات × اسید آلی	۴	۷۳۷۶۹*
سنگ فسفات × غلظت اسید آلی	۵	۱۶۰۵۹۵*
اسید آلی × غلظت اسید آلی	۲۰	۶۹۹۰۹*
سنگ فسفات × اسید آلی × غلظت اسید آلی	۲۰	۳۱۰۷۰*
اشتباه آزمایشی	۱۲۰	۲۴۵
CV (%)		۵/۲۷

* معنی دار در سطح ۰/۰۱ درصد

مقدار فسفر آزاد شده از دو نوع سنگ فسفات با غلظت های مختلف اسیدهای مطالعه شده در این آزمایش در جداول (۵ و ۴) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسیدها از صفر تا ۱۰ میلی مولار مقدار آزادسازی فسفر در هر دو نوع سنگ فسفات افزایش یافت و در هر دو سنگ فسفات مقدار فسفر آزاد شده در غلظت های مختلف اسید متفاوت بود، بطوریکه در نوع آذرین از ۲۱ میکروگرم بر لیتر در غلظت صفر به ۸۸۸ میکروگرم بر لیتر در غلظت ۱۰ میلی مولار رسید و در تمامی غلظت های اسید آزادسازی فسفر از سنگ فسفات در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد معنی دار بودند. در نوع رسوبی از ۳۶ میکروگرم بر لیتر در غلظت صفر اسید به ۵۴۶ میکروگرم بر لیتر در غلظت ۱۰ میلی مولار رسید. با مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه در غلظت های

مختلف اسید می‌توان نتیجه گرفت که روند کلی آزادسازی فسفر محلول در اسیدهای آلی مختلف به‌صورت تری‌کربوکسیلیک اسید < دی‌کربوکسیلیک اسید > مونوکربوکسیلیک اسید است. هر چند موثرترین نوع اسیدآلی در این دو نمونه سنگ فسفات متفاوت بود که این تفاوت می‌تواند به خصوصیات سنگ‌های فسفات ارتباط داشته باشد. در تحقیقی در مرکز چین هیو و همکاران (۲۰۰۱) تأثیر چندین اسیدآلی را بر جذب فسفر خاک مطالعه کردند، نتایج نشان داد موقعی که غلظت اسیدسیتریک و اگزالیک بیشتر از ۲ میلی‌مول بر لیتر باشد سیترات و اگزالات اثر معنی‌داری در کاهش جذب میزان فسفر داشتند اما تارتارات، بنزوات و استات تأثیر خیلی جزئی بر جذب فسفر در خاک داشتند. ژو رن‌کو و همکاران (۲۰۰۴) بیان کردند که افزایش در غلظت اسیدهای آلی حلالیت سنگ فسفات را به جزء در اگزالیک اسید افزایش داد همچنین اسید سیتریک بالاترین ظرفیت به همراه اگزالیک و تارتاریک اسید، در حالی که استیک و هیدروکسی بنزوئیک اسید کمترین ظرفیت در آزادسازی فسفر از خاک داشتند.

جدول ۴. مقایسه میانگین تأثیر غلظت و نوع اسیدهای آلی بر حلالیت فسفر در سنگ فسفات آذرین (آسفوردی یزد)

غلظت اسیدهای آلی (میلی‌مول بر لیتر)						
نام اسید	۰	۰/۵	۱	۲	۵	۱۰
میانگین فسفر محلول (میکرو گرم بر لیتر)						
استیک	۲۱ ^{f,A*}	۱۲۴ ^{e,C}	۲۵۷ ^{d,BC}	۴۲۸ ^{c,BC}	۵۰۴ ^{b,D}	۷۹۷ ^{a,D}
سالسیلیک	۲۱ ^{f,A}	۱۱۹ ^{e,C}	۲۳۷ ^{d,C}	۴۱۶ ^{c,C}	۵۳۷ ^{b,D}	۷۰۸ ^{a,E}
مالیک	۲۱ ^{f,A}	۲۲۶ ^{e,B}	۲۷۳ ^{d,B}	۴۴۱ ^{c,B}	۶۶۱ ^{b,C}	۸۹۱ ^{a,C}
اگزالیک	۲۱ ^{f,A}	۲۸۲ ^{e,A}	۳۰۸ ^{d,A}	۴۹۷ ^{c,A}	۷۹۹ ^{b,A}	۹۷۷ ^{a,B}
سیتریک	۲۱ ^{f,A}	۲۸۶ ^{e,A}	۳۲۹ ^{d,A}	۴۹۲ ^{c,A}	۷۲۵ ^{b,B}	۱۰۶۹ ^{a,A}
اثر غلظت	۲۱ ^f	۲۰۷ ^e	۲۸۰ ^d	۴۵۵ ^c	۶۴۵ ^b	۸۸۸ ^a

* میانگین‌های با حروف کوچک غیر مشابه (برای نوع غلظت) در هر ردیف از نظر آماری در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد اختلاف معنی‌داری دارند.

* میانگین‌های با حروف بزرگ غیر مشابه (برای نوع اسید) در هر ستون از نظر آماری در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد اختلاف معنی‌داری دارند.

جدول ۵. مقایسه میانگین تأثیر غلظت و نوع اسیدهای آلی بر حلالیت فسفر در سنگ فسفات رسوبی (یاسوج)

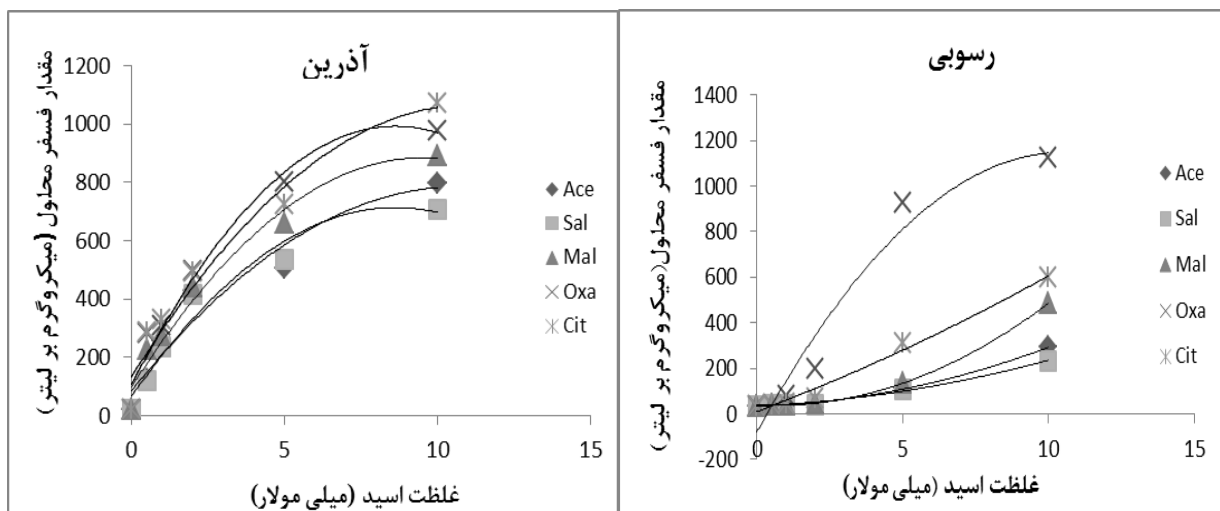
غلظت اسیدهای آلی (میلی‌مول بر لیتر)						
نام اسید	۰	۰/۵	۱	۲	۵	۱۰
میانگین فسفر محلول (میکرو گرم بر لیتر)						
استیک	۳۶ ^{c,A}	۳۸ ^{c,B}	۳۹ ^{c,C}	۴۲ ^{c,C}	۱۱۳ ^{b,D}	۲۹۱ ^{a,D}
سالسیلیک	۳۶ ^{c,A}	۴۰ ^{c,AB}	۴۱ ^{c,BC}	۴۲ ^{c,C}	۱۰۴ ^{b,D}	۲۳۴ ^{a,E}
مالیک	۳۶ ^{c,A}	۳۹ ^{c,AB}	۴۰ ^{c,C}	۴۴ ^{c,C}	۱۳۳ ^{b,C}	۴۸۵ ^{a,C}
اگزالیک	۳۶ ^{e,A}	۴۲ ^{e,A}	۷۷ ^{d,A}	۲۰۰ ^{c,A}	۹۲۶ ^{b,A}	۱۱۲۲ ^{a,A}
سیتریک	۳۶ ^{d,A}	۴۰ ^{d,AB}	۴۵ ^{d,B}	۶۸ ^{c,B}	۳۱۱ ^{b,B}	۶۰۰ ^{a,B}
اثر غلظت	۳۶ ^c	۳۹ ^c	۴۸ ^c	۷۹ ^c	۳۱۷ ^b	۵۴۶ ^a

* میانگین‌های با حروف کوچک غیر مشابه (برای نوع غلظت) در هر ردیف از نظر آماری در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد اختلاف معنی‌داری دارند.

* میانگین‌های با حروف بزرگ غیر مشابه (برای نوع اسید) در هر ستون از نظر آماری در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد اختلاف معنی‌داری دارند.

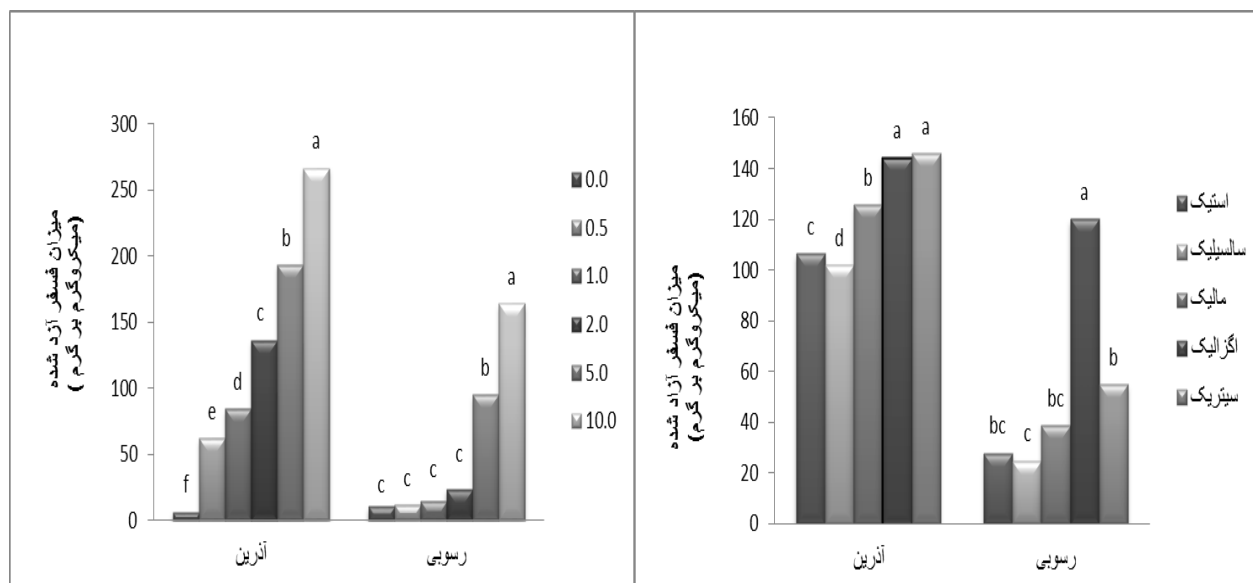
نتایج حاصل از آزمایش بدست آمده مندرج در جداول (۵ و ۴)، با تاثیر نوع اسید آلی در آزادسازی فسفر محلول نشان داد که در سنگ فسفات نوع آذرین روند آزادسازی فسفر محلول به صورت سیتریک $\sim$ اگزالیک < مالیک < سالیسیلیک < استیک و در نوع رسوبی به صورت اگزالیک < سیتریک < مالیک < سالیسیلیک < استیک بدست آمد. با توجه به اینکه حد بحرانی فسفر محلول، برای بسیاری از گیاهان حدود ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است (کمپراس و فوکس، ۱۹۷۰؛ یامورمی و همکاران، ۱۹۹۶؛ ان-زیگوهبا و همکاران، ۱۹۹۸)، در سنگ فسفات نوع آذرین (جدول ۴) میانگین غلظت ۰/۵ میلی مولار اسیدها مقدار فسفر محلول را ۲۰۷ میکروگرم بر لیتر آزاد کرد، در این میان غلظت ۰/۵ میلی مولار اسیدهای آلی مالیک، اگزالیک و سالیسیلیک نقش مهمی در آزادسازی فسفر محلول داشتند و در اسید استیک و سالیسیلیک غلظت ۱ میلی مولار آنها فسفر محلول را در محدوده حد بحرانی آزاد کردند. بنابراین اگر گیاهی بتواند با ترشح اسیدهای آلی از ریشه خود به منطقه ریزوسفر این مقدار فسفر در محلول خاک آزاد کند شرایط برای تامین فسفر برای گیاه مساعد خواهد بود و در این حالت استفاده از سنگ فسفات بعنوان جایگزین کودهای فسفاته عملی خواهد شد، در نوع سنگ فسفات رسوبی (جدول ۵) تا غلظت ۲ میلی مولار، مقادیر فسفر آزاد شده کمتر از حد بحرانی بدست آمد ولی در غلظت ۵ و ۱۰ میلی مولار مقادیر فسفر آزاد شده به ترتیب ۳۱۷ و ۵۴۶ میکروگرم بر لیتر بدست آمد گرچه در این میان اگزالیک در غلظت ۲ میلی مولار مقدار فسفر محلولی که آزاد کرد نزدیک حد بحرانی بود (۲۰۰ میکروگرم بر لیتر). نتایج حاصل از تحقیقات مختلف نشان داد که در غلظتهای یکسان اسیدهای آلی، افزایش حلالیت فسفر به ترتیب مقابل گزارش شده است: سیترات < اگزالات < تارتارات $\sim$ استات (ناگاراچا و همکاران، ۱۹۷۰). زنگ و همکاران (۲۰۰۱) نشان دادند که آزاد سازی فسفر خاک به طور معنی دار توسط اسیدهای آلی تحریک شد و توانایی تحرک فسفر توسط اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم به ترتیب مقابل بود: سیتریک < اگزالیک < تارتاریک < مالیک. طباطبایی و همکاران (۲۰۰۳) تاثیر انواع مختلف اسید آلی روی سنگ های فسفات را بررسی کردند بطوریکه اسید های تری کربوکسیلیک (سیس اکونیتییک و سیتریک) و اسیدهای دی کربوکسیلیک اسید (اگزالیک، مالونیک، فوماریک و تارتاریک) اثر بیشتری نسبت به اسیدهای مونو کربوکسیلیک (گلیکولیک، پیروویک و سالیسیلیک) در حلالیت فسفر داشتند. یانگن هونگ لیوو همکاران (۲۰۱۲) با بررسی اثر انواع اسیدهای آلی روی دو نوع سنگ فسفات منطقه ای (باوکانگ و ژانگ ژیانگ) از چین، روند آزادسازی فسفر از سنگ های فسفات را به صورت: اگزالیک < سیتریک < تارتاریک < فورمیک < سوکسینیک < استیک گزارش دادند.

شکل (۱) روند آزادسازی فسفر محلول در دو نوع سنگ فسفات را نشان می دهد در هر دو نوع سنگ فسفات (آذرین و رسوبی) کمترین مقدار آزادسازی فسفر محلول در غلظت صفر اسیدهای آلی (شاهد) بدست آمد، اما بیشترین مقدار برای نوع آذرین در غلظت ۱۰ میلی مولار اسید سیتریک، برای رسوبی در غلظت ۱۰ میلی مولار اسید اگزالیک بدست آمد، در نوع آذرین با افزایش غلظت روند افزایشی در آزادسازی فسفر محلول مشاهده شد ولی در نوع رسوبی استیک، سالیسیلیک و مالیک در سطوح غلظت صفر الی ۲ میلی مولار اثر چندانی در آزادسازی فسفر محلول نداشتند و در غلظت ۵ و ۱۰ میلی مولار اثر معنی داری نشان دادند. در مورد سیتریک این اثر از غلظت ۲ میلی مولار، در اگزالیک از غلظت ۱ میلی مولار به بعد بدست آمد و با افزایش غلظت اسیدها مقادیر آزادسازی فسفر بیشتر گردید. نتایج آزمایشهای کامپلیکو و طباطبایی (۱۹۹۴) نشان داد که پتانسیل برای افزایش فسفر قابل دسترس در سنگ های فسفات با اضافه کردن اسیدهای آلی وجود دارد، اما فعالیت این اسیدها با آزاد سازی کربنات های موجود در سنگ های فسفات کاهش می یابد. مطالعات نشان داده است که رس نقش مهمی در نگهداری فسفر توسط خاکها دارد (تیسدل و همکاران، ۱۹۸۵)، همچنین خاکهایی که محتوی رس بیشتری می باشند، مقادیر بیشتری از فسفر را در مقایسه با خاکهای با رس کمتر، تثبیت می کنند (وایت و بولان، ۱۹۹۰). مرادی و همکاران (۲۰۱۲) طی تحقیقی بیان کردند احتمالاً بدلیل بالا بودن درصد رس و میزان ظرفیت تبادل کاتیونی و بالا بودن ظرفیت بفری، برخی خاکها کمتر دچار تغییر شده است و برای کاهش میزان جذب نیاز به غلظت بالاتری از اسیدهای آلی می باشد و کاهش مقدار جذب فسفر در خاکها در حضور اسید سیتریک، مالیک و اگزالیک علاوه بر نوع و غلظت اسید آلی، به اجزای تشکیل دهنده خاک نیز بستگی دارد.



شکل (۱) اثر نوع و غلظت اسید در آزادسازی فسفر محلول

شکل (۲) تاثیر متقابل حاصل از مقایسه میانگین نوع اسید آلی در آزاد سازی فسفر محلول برای دو نوع سنگ فسفات را نشان می دهد، به طوری که مقادیر فسفر آزاد شده توسط اسیدهای آلی و همچنین نوع سنگ فسفات متفاوت است، در آذرین اثر تمام اسیدها نسبت به رسوبی بیشتر بود، بطوریکه کمترین مقدار فسفر آزاد شده از سنگ فسفات در نوع رسوبی توسط سالیسیک اسید (۲۵ میکروگرم بر گرم) و بیشترین مقدار آن توسط اگزالیک اسید (۱۲۰ میکروگرم بر گرم) و در نوع آذرین این مقدار توسط سالیسیک اسید ۱۰۲ و در اسید سیتریک ۱۴۶ میکروگرم بر گرم بدست آمد. شکل (۳) مقایسه میانگین تاثیر متقابل غلظت اسید در آزادسازی فسفر محلول برای دو نوع سنگ فسفات را نشان می دهد، با افزایش غلظت اسید در هر دو نوع سنگ فسفات افزایش معنی داری در آزادسازی فسفر مشاهده شد ولی این تاثیر در نوع آذرین در تمامی سطوح غلظت نسبت به نوع رسوبی بیشتر بود گرچه مقدار اولیه فسفر محلول در غلظت صفر در نوع رسوبی بیشتر از آذرین بود ولی با افزایش غلظت در تمامی اسیدها، نوع آذرین مقادیر بیشتری فسفر آزاد کرد، بطوریکه کمترین مقدار فسفر آزاد شده در آذرین و رسوبی بترتیب ۶ و ۱۱ در غلظت صفر اسید و بیشترین آن در غلظت ۱۰ میلی مولار اسیدها ۲۶۷ و ۱۶۴ میکروگرم بر گرم بدست آمد.



شکل ۳: تاثیر غلظت اسید (میلی مول بر لیتر) در آزادسازی فسفر

شکل ۲: تاثیر نوع اسید آلی در آزادسازی فسفر

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که کاربرد اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین باعث آزادسازی مقادیر زیادی فسفر از سنگ فسفات گردید. اسیدهای دی کربوکسیلیک و تری کربوکسیلیک در آزادسازی فسفر محلول از سنگ های فسفات موثرتر از اسیدهای مونو کربوکسیلیک بودند. با مقایسه میانگین کارایی اسیدهای آلی در آزادسازی فسفر از سنگ های فسفات نتایج نشان داد که در غلظت های یالای اسیدهای آلی تفاوت معنی داری با تیمار شاهد مشاهده شد و موثرترین غلظت از لحاظ بیشترین مقدار آزاد سازی فسفر از هر دو نوع سنگ فسفات غلظت ۱۰ میلی مولار اسیدها بود و سنگ فسفات نوع آذرین مقدار بیشتری فسفر محلول در تمامی سطوح غلظت نسبت به رسوبی آزاد کرد و با توجه به حد بحرانی فسفر در محلول خاک (حدود ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر) غلظت ۰/۵ و ۴ میلی مول بر لیتر اسیدها برای آزادسازی فسفر محلول بترتیب در سنگ فسفات های نوع آذرین و رسوبی مناسب خواهد بود. با مقایسه میانگین اثر نوع و غلظت اسید و نوع سنگ فسفات، می توان نتیجه گرفت که آزاد سازی فسفر محلول نه تنها به نوع و غلظت اسید، به نوع سنگ فسفات و ترکیبات آن نیز بستگی دارد. در این آزمایش در سنگ فسفات آذرین آسفوردی اسیدهای آلی در غلظتهای کم توانستند میزان فسفر محلول را در محدوده نیاز گیاهان افزایش دهند بنابراین این سنگ فسفات برای گیاهان فسفر-کارا که پتانسیل ترشح اسیدهای آلی را دارا می باشند می تواند بعنوان کود کاربرد داشته باشد. در نهایت با توجه به وجود منابع عظیم سنگ فسفات در کشور و نتایج حاصل از این مطالعه ، امید آن می رود که در آینده گیاهانی بومی با قابلیت ترشح اسیدهای آلی موثر در آزادسازی فسفر محلول از سنگ فسفات شناسایی شده و با اصلاح ژنتیکی آنها مقادیر زیادی از اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین تولید شود.

منابع

1. Batten, G. D. 1992. A review of phosphorus efficiency in wheat. *Plant Soil*, 149: 163-168.
2. Blake, F. 1993. Organic Food Production; in *World Agriculture* (HongKong: Sterling Publication Ltd.)
3. Bolan, N. S., White, R. E. and Hedley, M. J. 1990. A review of the use of phosphate rocks as fertilizers for direct application in Australia and New Zealand. *Australian Journal Expanding Agriculture*, 30, 297-313.
4. Chien, S. H., and Menon, R. G. 1995a. Agronomic evaluation of modified phosphate rock products: IFDC's experience. *Fertilizer Research*, 41, 197-209.
5. Duponnois, R., Colombet, A., Hien, V., and Thioulouse, J. 2005. The mycorrhizal fungus *Glomus intraradices* and rock phosphate amendment influence plant growth and microbial activity in the rhizosphere of *Acacia holosericea*. *Soil Biol. Biochem.* 37:1460-1468
6. Fateh. E., Rengel. Z., Chaichi. M. R., Sepehr, E. 2011. Differential capacity of wheat, lupin and subterranean clover to acquire P from different sources. *Australian Journal of Crop Science*. P. 899-903.
7. FAO. 2008. Current world fertilizer trends and outlook to 2012. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
8. Fox, R.L., and Kamprath, E.J. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Sci Soc Am Proc* 34:902-907.
9. Gahoonia, T. S., and Nielsen, N. E. 1996. Variation in acquisition of soil P among wheat and barley genotypes. *Plant Soil*. 178: 223-230.

10. Gholizadeh, A., Ardalan, A., Tehrani, M. M., Hosseini, H. M., and Karimian, N. 2009. Solubility Test in Some Phosphate Rocks and their Potential for Direct Application in Soil. *Journal of World Applied Sciences Journal*, 6, 182-190.
11. Gupta, N., J. Sabat, R. Parida, and D. Kerkatta. 2007. Solubilization of tricalcium phosphate and rock phosphate by microbes isolated from chromite, iron and manganese mines. *Acta Botanica Croatica* 66: 197–204.
12. Hu, H. Q., He J. Z., Li, X. Y., and Liu, F. 2001. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. *Environment International*, 26, 353-356.
13. Igual, J. M., A. Valverde, E. Cervantes, and E. Vel´azquez. 2001. Phosphate-solubilizing bacteria as inoculants for agriculture: use of updated molecular techniques in their study. *Agronomie* 21: 561–568.
14. Iranshahr, E. , and Sepehr, E. 2012. Evaluation of Phosphorus Acquisition and Utilization Efficiency of Wheat Genotypes in Rock Phosphate. *Journal of Water and Soil*. p. 968-978.
15. Iyamuremye, F., Dick, R.P. and Baham J. 1996. Organic amendments and phosphorus dynamics: I. Phosphorus chemistry and sorption. *Soil Sci. J.* 161: 426-435.
16. Kpombrekou-A, K., Tabatabai, M. A. 1994. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. *Soil Sci.* 158,442-453.
17. Lynch, J. 2007. The role of nutrient-efficient crops in modern agriculture. p. 241-264. In: Rengel, Z. (ed), *Nutrient use in crop production*. The Haworth Press, Inc. New York.
18. Marschner, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2' edition. Academic Press Limited, pp. 265-276.
19. Moradi, N., Rasouli-Sadaghiani, Mir. h., Sepehr, E. and Mandoulakani, A, B. 2012. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus sorption characteristics in some calcareous soils. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 36, 1106-3906.
20. Nagarajah, S., Posner, A. M., and Quirk, J. R. 1970. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature (London)* , 228, 83-84.
21. Nordengren, S. 1957. New theories of phosphate reactions in the soil. *Fertilizer and Feed Stuffs Journal*, 47: 344– 353.
22. Nziguheba, G., C.A. Palm, R.J. Buresh, and P.A. Smithson. 1998. Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources. *Plant Soil*. 198: 159-168.
23. Ozturk A.K, Nahed B.V, Bydon. M, Bilguvar. K, Goksu. E, Bademci. G, Guclu. B, Johnson. M.H, Amar. A, Lifton. RP, Gunel. M. 2006. Molecular genetic analysis of two large kindreds with intracranial aneurysms demonstrates linkage to 11:24-25 and 14:23-31.
24. Ozturk. L., Eker. S., Torun. B., and Cakmak I. 2005. Variation in phosphorus efficiency among 73 bread and durumwheat genotypes grown in a phosphorus-deficient calcareous soil. *Plant Soil*. 269: 69-80.

25. Rodriguez, H., and R. Fraga. 1999. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion. *Biotechnology Advances* 17: 319–339.
26. Saghir-Khan, M., A. Zaidi, and P. A. Wani. 2007. Role of phosphate-solubilizing microorganisms in sustainable agriculture - A review. *Agronomy for Sustainable Development* 27: 29–43.
27. Sepehr, E., 1389. Study of Grains responses to the phosphorus deficiency mechanism. PhD Thesis, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
28. Sepehr, E., 1389. Select varieties efficient in absorbing nutrients beard, seeing as the second Green Revolution. The Iranian Agriculture and Plant Breeding Sciences Eleventh Congress. Tehran. Iran.
29. Sepehr, E., Samadi, A., and Sadaghiani, M. H. 1389. Second Green Revolution and the Future of fertilizer. The 1st Iranian Fertilizer Challenges Congress.
30. Strom, L., Olsson, T., Tylerr, G. 1994. Differences between calcifuge and plants in root exudation of low molecular organic acids. *Plant Soil*. 167: 239-245.
31. Supanjani, H. S. H., J. S. Jung, and K. D. Lee. 2006. Rock phosphate-potassium and rock-solubilizing bacteria as alternative, sustainable fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development* 26: 233–240.
32. Tabatabai, M. A., and Kpombrekou, K. A. 2003. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. *Journal of Agriculture, Ecosystems and Environment*, 100, 275–284
33. Tisdale, S. L., W. L. Nelson, and J. D. Beaton. 1985. *Soil Fertility and Fertilizers*. Macmillan, Inc.
34. Vassilev, N., M. Vassileva, M. Fenice, and F. Federici. 2001. Immobilized cell technology applied insolubilization of insoluble inorganic (rock) phosphates and P plant acquisition. *Bioresource Technology* 79: 263–271.
35. Vance, C., Uhde-Stone C., and Allan D. L. 2002. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytol.* 157: 423-447.
36. Van Straaten, P. 2002. *Rocks for crops: agro-minerals of sub-Saharan Africa* ICRAF, Nairobi.
37. Whitelaw, M. A. 2000. Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi. *Advances in Agronomy* 69: 99–151.
38. XU Ren-kou, ZHU Yong-guan, Chittleborough, d. 2004. Phosphorus release from phosphate rock and iron phosphate by low-molecular weight organic acids. *Journal of Environmental Science*. Vol. 16, No I, pp. 5-8
39. Yonghong Liu., Lei Feng., Hongqing Hu., Guanjie Jiang., Zhijian Cai., and Youjun Deng. 2012. Phosphorus release from low-grade rock phosphates by low molecular weight organic acids. *Journal of Food, Agriculture & Environment* ,10, 1001-1007.
40. Zhang, Lu., W., and Cao, F, Y. 2001. In Plant nutrition Food security and sustainability of agroecosystems. Mobilization of soil phosphorus by low-molecular-weight organic acids. (pp. 554-555).

Effects of low-molecular-weight organic acids on phosphorus release from phosphate rock

abstract

In order to study the effect of low-molecular-weight organic (LMO) acids on phosphate rock solubility, a factorial experiment was conducted at completely randomized design in three replication. LMO acids were acetic, salicylic, malic, oxalic and citric at six concentration levels (0, 0.5, 1, 2, 5 and 10 mM) on two phosphate rock (RP) including igneous of Yazd (RPi) and sedimentary of Yasooj (RPs). Results showed that use of low-molecular-weight organic acids caused to release large amounts of phosphorus from both phosphate rocks. Among organic acids, citric and oxalic were more effective than others. Citric acid increased soluble P from 21 to 487 $\mu\text{g/L}$ in RPi, and oxalic acid increased soluble P from 36 to 400 $\mu\text{g/L}$ in RPs. With increasing concentration of organic acids from 0 to 10 mM, soluble P increased significantly in both phosphate rock. As soluble P increased from 21 to 888 $\mu\text{g/L}$ in RPi and from 36 to 546 $\mu\text{g/L}$ RPs. The sufficiency level of soluble P for most plants (200 $\mu\text{g/L}$) was found in the 0.5 and 5 mM of LMO acids for RPi and RPs, respectively. It is concluded that the release of phosphate from RP was affected by types and concentrations of organic acids, and composition of RP.

Keywords: Phosphorus, Phosphate Rock, Citric, Oxalic, Organic acids