اثر دوره انکوباسیون سطوح مختلف بیوچار ضایعات درختان سیب و انگور بر رفتار جذب فسفر درخاک آهکی

نگار رشیدی[۱]، عباس صمدی[۲]، علی محمد نیکبخت[۳]

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۱۹)

چکیده

کودهای آلی می‌توانند بر جذب سطحی فسفر و قابلیت استفاده آن تأثیر داشته باشند. بیوچار به عنوان یک منبع آلی قابل تجدید می‌تواند در افزایش فراهمی فسفر در خاک‌های آهکی نقش قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. در این تحقیق جذب فسفر در یک نمونه خاک آهکی تیمار شده با دو نوع بیوچار حاصل از هرس درختان سیب و انگور تولید شده در دمای ۴۰۰ °C با نسبتهای مختلف بیوچار (۰، ۱۰ و ۲۰ گرم بر کیلوگرم خاک) و در سه دوره انکوباسیون (۴۰، ۸۰ و ۱۲۰روز) انجام گرفت. داده‌های جذب با مدل‌های لانگ موير و فروندلیچ و تمکین برازش یافتند. نتایج نشان داد که کاربرد بیوچار باعث کاهش جذب فسفر در خاک و افزایش رهاسازی فسفر گردید. بر اساس ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE)، هر سه مدل لانگ موير، فروندلیچ و تمکین برازش نسبتاً خوبی با داده‌های آزمایشی نشان دادند. حداکثر جذب فسفر (q_{max}) معادله لانگمویر در خاک شاهد ۷۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و حداقل آن در مقدار ۲۰ گرم بر کیلوگرم خاک بیوچار درخت انگور ۴۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. میزان انرژی پیوند (Kl) از ۰/۳ به ۰/۰۴ لیتر بر میلی‌گرم کاهش یافت. پارامترهای ظرفیت جذب معادله فروندلیچ (K_F) در خاک‌های تیمار شده در محدوده ۱۴-۹۰/۵ و در خاک شاهد ۹۵ و پارامتر شدت جذب (n) در خاک‌های تیمار شده در محدوده ۱/۵-۰/۱ و در خاک شاهد ۱/۲۵ قرار گرفتند. مقدار پارامتر KT تمکین از ۹۳ به ۴۰ گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. با افزایش دوره انکوباسیون، مقدار پارامترهای جذب فسفر، q_{max} و K_l لانگمویر، n و K_f فروندلیچ و K_t تمکین در همه تیمارها کاهش یافتند. میزان شاخص‌های بافری خاک شامل حداکثر ظرفیت بافری (MBC)، ظرفیت بافری فسفر (PBC) ، ظرفیت بافری استاندارد (SBC)، ظرفیت بافری تعادلی (EBC) و نیاز استاندارد فسفر (SPR) در خاک‌های تیمار شده با بیوچار سیب و انگور نسبت به خاک غیر تیمار شده روند کاهشی نشان دادند. می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد بیوچار سیب و انگور در خاک آهکی باعث کاهش جذب مکان‌های جذبی فسفر در خاک و افزایش فسفر محلول می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، جذب فسفر، سیب، انگور

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک دانشگاه ارومیه

۲ -استاد گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه

۳- دانشیار گروه مکانیک بیوسیستم دانشگاه ارومیه

* پست الکترونیک Rashidi.ngr.93@gmail.com

مقدمه

قابلیت استفاده فسفر در خاک‌ها بوسیله خصوصیات جذب و واجذب فسفر خاک کنترل می‌شود. فسفر بخاطر شیمی پیچیده‌اش، هم در خاک‌های آهکی و هم در خاک‌های اسیدی مشکل جذب دارد و کمتر از ۲۰ درصد کود مصرفی آن جذب گیاه شده و بقیه در خاک انباشته و تثبیت می‌شود و از دسترس گیاه خارج می‌شود (Vance *et al.*, 2003) و علاوه بر اینکه از لحاظ اقتصادی و آلودگی محیط‌زیست و مضر بودن کودهای شیمیایی برای سلامتی امری نامطلوب تلقی می‌گردد، باعث به هم خوردن توازن بین عناصر غذایی نیز می‌شود. برای حل این مشکل راه‌حل‌هایی ارائه شده است از جمله استفاده از منابع آلی فسفردار مثل کودهای آلی که قادرند تحرک فسفر را در خاک افزایش دهند (Toor *et al.*, 1997)، با تبدیل شکل‌های نامحلول آهن، آلومینیوم و کلسیم به شکل‌های محلول فسفر و همچنین با مکانیسم تولید اسیدهای آلی و کلات‌کننده‌ها که در طی تجزیه کودهای آلی ایجاد می‌شود و مکان‌های جذبی فسفر را کم می‌کند (El-Barani *et al.*, 1979). در حضور ماده آلی بیشتر در خاک، تبدیل فسفر قابل استفاده به ترکیبات کمتر قابل استفاده، به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. همگام با رخدادهای بزرگ فرآیندهای صنعتی در دنیا، مواد زائد و زباله‌ها در بخش‌های مختلف کشاورزی و صنعت زیاد شده که آلودگی‌های روز افزون خاک، آب، هوا و زیستگاه آدمیان را به دنبال دارد. یکی از روش‌های مؤثر در کنترل و خنثی-سازی اثرات نامطلوب این ضایعات، تبدیل آن‌ها به مواد آلی مثل بیوچار است. بیوچار، یک نوع ماده آلی و محصول غنی از کربن یا مواد جامد بدست آمده از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی، مانند چوب، کود یا برگ است که سوختن آن‌ها در حضور کم یا عدم حضور اکسیژن طی پدیده گرماکافت انجام می‌شود و در درجه حرارت نسبتاً کم (کمتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس) تولید می‌شود (Harris, 1999). گسترش کشاورزی ارگانیک از یک سو و آلودگی-های جوی از سوی دیگر باعث شده است تا استفاده از این نوع کود در دنیا روز به روز افزایش پیدا کند. ولی متأسفانه این ماده آلی در ایران تا حدودی ناشناخته باقی مانده است. کاربرد بیوچار به عنوان ماده آلی بوسیله پوشش دادن مکا-نهای جذبی یا اتصال به مکان‌های جذبی فسفر در خاک باعث افزایش فراهمی فسفر در خاک و رشد گیاه می‌شود (Lehman *et al.*, 2003; Delgado *et al.*, 2002) و همچنین می‌تواند در خاک و رسوبات برای قرن‌ها پایدار بماند (Downie *et al.*, 2009). ارزیابی وضعیت فسفر در خاک بسیار پیچیده است. یکی از روش‌ها استفاده از هم‌دماهای جذب فسفر توسط خاک می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان غلظت فسفر در فاز محلول خاک، انرژی جذب فسفر و حداکثر جذب آن توسط خاک، قدرت بافری خاک در برابر تغییرات غلظت فسفر در محلول و وضعیت تعادل بین فسفر در فاز محلول و فاز جامد و ارتباط بین آن‌ها را برآورد نمود. همچنین در توصیه کود فسفره می‌توان از هم‌دماهای جذب فسفر کمک گرفت (Samadi, 2003). غلظت فسفر در بافت-های گیاهی به مقدار کمی تحت تأثیر غلظت کربن و به طور قابل توجهی تحت تأثیر پیوند قوی فسفر با مولکول‌های آلی یا باندهای پیروفسفات می‌باشد (Stevenson & Cole, 1999). این فسفر در بافت‌های مرده بدون شکسته شدن این پیوندها قابل دسترس برای گیاهان نیست. ولی وقتی این بافت‌های گیاهی گرما داده می‌شوند، این کربن بر اثر گرما تبخیر شده و از دست می‌رود و باعث شکسته شدن این پیوندهای قوی می‌شود. بنابراین سوزاندن ماده آلی می تواند فسفر محلول را زیاد کند (Knoepp *et al.*, 2005). با سوزاندن هرس درختان فسفر موجود در بافت‌های گیاهی آزاد شده و در خاک وارد فاز محلول شده و گیاه می‌تواند از آن استفاده کند. مطالعات اندکی در خصوص تاثیر بیوچار بر جذب فسفر در مناطق مختلف انجام شده است. بتی و همکاران (Bhatti *et al.*, 1998) با کاربرد بیوچار به عنوان ماده آلی در خاک دریافتند که بیوچار با پوشش دادن یا اتصال به مکان‌هایجذبی فسفر باعث افزایش فراهمی فسفر در خاک می‌شود. دلاکو (Deluca, 2009) گزارش کرد که استفاده از بیوچار فراهمی فسفر در خاک را بوسیله تبادل آنیون‌ها یا کاتیون‌های خود که با فسفر برهمکنش دارند، افزایش می‌دهد. بیوچار فعالیت کاتیون‌های چند ظرفیتی مثل Fe، Al و Ca را که تثبیت کننده فسفر هستند، کم می‌کند که نتیجه آن تشکیل کمپلکس و آزاد کردن فسفر از مکان‌های تثبیت به محلول خاک می‌باشد. ژای و همکاران (Zhai *et al.*, 2014) طی آزمایشی با کاربرد بیوچار ذرت در سه سطح ۲، ۴ و ۸ درصد در دو خاک اسیدی و قلیایی با ۴۲ روز آزمایشات انکوباسیون مشاهده کردند که با افزایش سطح بیوچار فسفر اولسن در هر دو نوع خاک افزایش یافت. این به علت دارا بودن فسفر زیاد بیوچار (۷۷٪) بود و همچنین مشاهده کردند با اضافه کردن مقدار بیشتری

بیوچار فعالیت بیومس میکروبی خاک افزایش یافت. مورالس و همکاران (Morales *et al.*, 2013) اثر بیوچار ضایعات هرس درختان جنگلهای آمازون را با دو روش پیرولیز سریع و آهسته در سه دمای مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه بر روی جذب و واجذب فسفر در خاک را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که بیوچار بدست آمده از روش پیرولیز سریع ظرفیت جذب فسفر را در خاک بیشتر کاهش داد و واجذب آن را افزایش داد و با افزایش دمای پیرولیز در هر دو نوع پیرولیز آهسته و سریع، جذب فسفر کاهش یافت.

نظر به اینکه مطالعاتی در خصوص تأثیر بیوچار حاصل از ضایعات هرس درختان سیب و انگور بر جذب فسفر انجام نشده است، این مطالعه جهت ارزیابی رفتار جذب فسفر در خاک و تعیین پارامترهای حاصله از معادلات جذب فسفر با کاربرد بیوچار حاصل از هرس چوب درختان سیب و انگور انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش یک نمونه خاک غیر زراعی آهکی فقیر از فسفر از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری تهیه و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برای تهیه بیوچار ضایعات هرس درختان سیب و انگور بعد از جمع-آوری به قطعات کوچک خرد شده و بعد از خشک شدن در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، عمل پیرولیز در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت با گرمادهی آهسته توسط کوره با ارتفاع فضای داخلی ۵۰۰ و قطر ۴۰۰ میلی‌متر و مجهز به سیستم حسگرهای اندازه‌گیری دقیق کنترل دما و فشار انجام گرفت (شکل ۱). مواد بدست آمده از پیرولیز (بیوچار) پودر شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و به آزمایشگاه برای مطالعات بعدی منتقل یافتند.

شکل۱- دستگاه پیرولیز چوب
Figure 1. System of wood pyrolysis

برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1986)، pH با نسبت ۱:۲/۵ خاک و آب مقطر، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Walk & Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک (Rayment & Higginson, 1992)، فسفر کل با روش هضم اسید پرکلریدریک (Olsen & sommer, 1982) و فسفر قابل جذب با روش (Olsen *et al.*, 1954) و pH بیوچار با نسبت ۱:۱۰ بیوچار به آب مقطر (Ahmedna *et al.*, 1997) و فسفر کل بیوچارها (TP) با روش (AOAC, 2005) Rajan *et al.*, (1992) و کربن چوب با روش والکی بلک (Walk & Black, 1934)، و نیتروژن چوب با روش کجلدال (Bremner & Mulvaney, 1982) اندازه گیری شد. بیوچارهای حاصل از ضایعات هرس درختان سیب و انگور در سه سطح ۰، ۱۰، ۲۰ گرم بر گیلوگرم با سه تکرار به خاک اضافه و خاک‌ها در سه دوره ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰روز در رطوبت ظرفیت مزرعه خوابانده شدند. برای مطالعات جذب فسفر، در لوله‌های ۵۰ میلی-لیتری بر روی ۲/۵ گرم نمونه‌های خاک ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید حاوی سری غلظت‌های فسفر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰میلی‌گرم در لیتر) از منبع KH_2PO_4 اضافه کرده و برای جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی، دو قطره تولوئن به نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت شیک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سانترفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف شدند (Fox & Kamprath, 1970). بعد از رنگ آمیزی نمونه‌ها به روش اسید آسکوربیک (Murphy & Riley,1962)، میزان فسفر با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۸۸۰ نانومتر قرائت شد. مقدار فسفر جذب شده

از اختلاف بین مقدار فسفر اضافه شده و مقدار فسفر تعادلی محاسبه شد. داده‌های جذب بر روی معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند. پارامترهای نیاز استاندارد فسفر (SPR) در غلظت تعادلی ۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شدند. برخی شاخص های بافری خاک از قبیل: ظرفیت بافری تعادلی (EBC) ظرفیت بافری استاندارد (SBC)، ظرفیت بافری فسفر (PBC) و ظرفیت بافری حداکثر (MBC) محاسبه شدند. تجزیه و تحلیل‌های آماری توسط نرم افزار Gen stat12 و نمودارها با نرم افزار سیگماپلات رسم شدند.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ و ضایعات چوب درختان سیب و انگور و بیوچار - آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است به‌طوریکه ملاحظه می‌شود خاک مورد آزمایش، آهکی (بیش از ۲ درصد کربنات کلسیم معادل)، با واکنش‌های قلیایی غیرشور، مقدار ماده آلی کم (کمتر از ۲ درصد)، فسفر قابل استفاده بسیار کم (کمتر از ۱۵ میلی گرم در کیلوگرم)(Olsen *et al.*, 1954)، و با نوع بافت لوم رس شنی می‌باشد.

.

جدول۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1. Some physicochemical properties of the soil used in this study

Soil textural classes	pH 1:2.5	EC dS m^{-1}	CCE (%)	OM (%)	Olsen –P (mg kg^{-1})	TP
Sandy clay loam	7.2	0.4	18	1.5	5.5	374

جدول۲- برخی از ویژگی‌های شیمیایی ضایعات چوب درختان سیب و انگور و بیوچار آن‌ها

Table 2. Some chemical properties of apple and grape woods and Biochars

Tape	Treatments	pH	Ec	T-P	C	N
			(dS m^{-1})	(mg kg^{-1})	%	
wood	Apple	5.59	3.02	36	29.5	0.72
	Grape	5.65	2.85	112	45	0.66
Biochar	Apple	7	1.0	3.2	-	-
	Grape	7.40	1.5	3.5	-	-

همانطور که جدول ۲ نشان می‌دهد، pH بیوچار سیب و انگور نسبت به ضایعات چوب آنها به اندازه ۱/۵ واحد افزایش یافته است. هر چند امکان دارد کاربرد آنها برای خاک‌های با pH بالا مناسب نباشد، ولی pH آن‌ها نزدیک به pH خاک-های قلیایی است و به نظر نمی‌رسد محدودیت ایجاد کند. میزان هدایت الکتریکی هر دو بیوچار نسبت به ضایعات چوب آنها کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد که می‌تواند مزیت نسبی از نظر میزان شوری برای این نوع بیوچارها در مقایسه با سایر بیوچار حاصل از مواد چوبی و ضایعات کشاورزی باشد. مستو و همکاران, (Ebhin Masto *et al.*, 2013) هدایت الکتریکی بیوچار ضایعات ذرت را با نسبت ۱ به ۲/۵ را ۵ dS m^{-1} گزارش کردند.

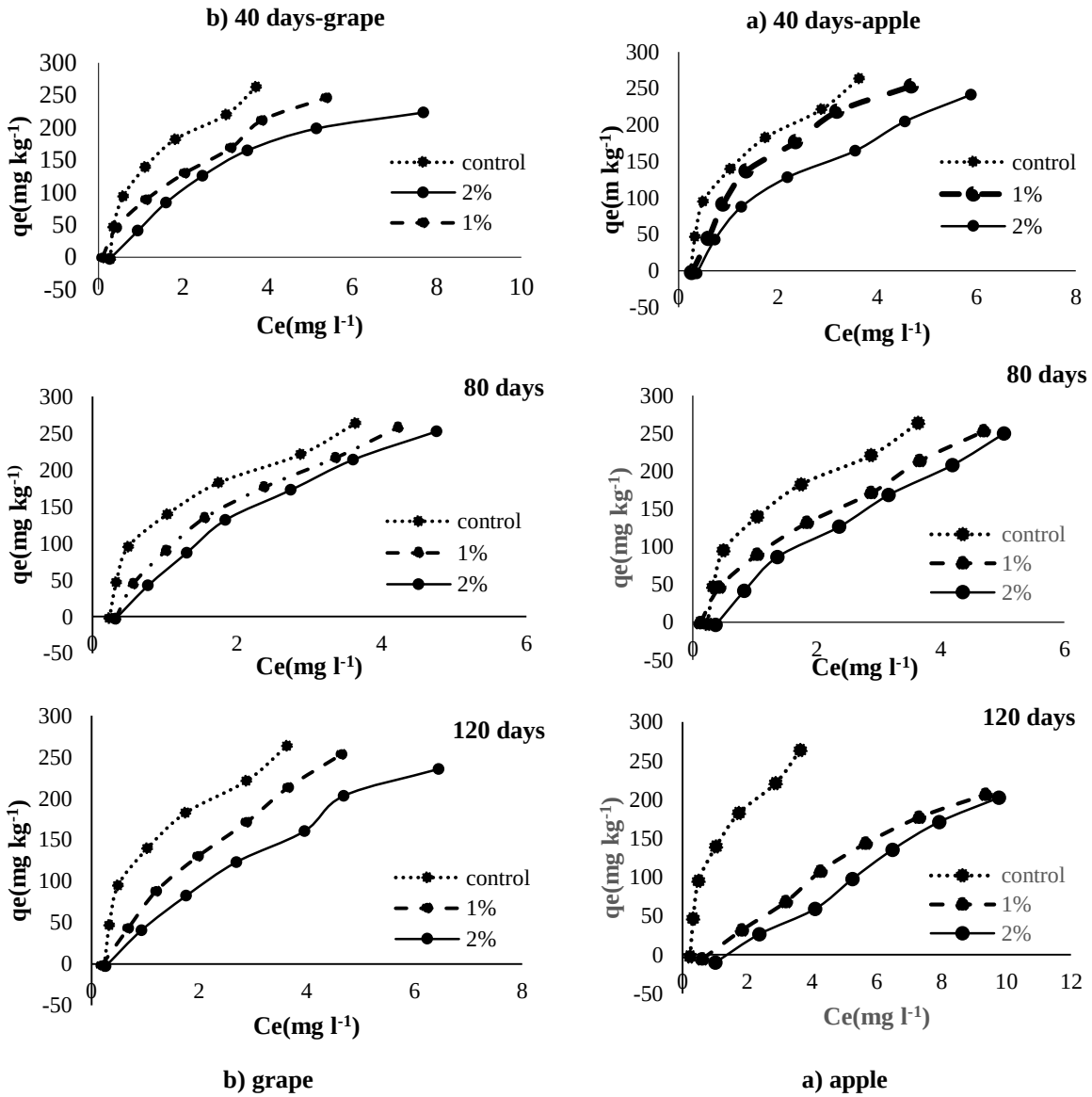
همدماهای جذب فسفر

رابطه بین فسفر جذب شده و غلظت تعادلی فسفر محلول برای تیمارهای مختلف برای بیوچارهای سیب و انگور در شکل ۲ نشان داده شده است. در همه نمودارها جذب فسفر با افزایش غلظت فسفر در محلول خاک هم در شاهد و هم درخاک‌های تیمارشده با بیوچار سیب و انگور افزایش یافت و این افزایش در غلظت‌های کم فسفر قابل توجه بود (شکل ۲). مقایسه منحنی‌ها از لحاظ تأثیر سطوح مختلف بیوچار سیب در خاک نشان داد در دوره اول انکوباسیون با افزایش مقدار بیوچار اضافه شده به خاک میزان جذب فسفر کاهش، و غلظت تعادلی فسفر موجود در محلول خاک افزایش یافت. به طوری که شیب منحنی جذب فسفر در مقدار ۲۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار کمتر از منحنی ۱۰ گرم بر کیلوگرم و آن هم کمتر از خاک شاهد بود. همچنین منحنی هم‌دمای جذب فسفر در بیوچار سیب در ۸۰ و ۱۲۰ روز نیز این روند را نشان داد. منحنی هم‌دمای جذب برای بیوچار انگور در سه دوره انکوباسیون نشان داد با افزایش غلظت فسفر، جذب فسفر افزایش یافته، ولی هر چقدر میزان فسفر افزوده شده بیشتر باشد این افزایش قابل توجه است. همچنین هر چقدر مقدار اضافه شده بیشتر می‌شود، فسفر موجود در فاز محلول بیشتر می‌شود. در خاکهای آهکی، جذب سطحی فسفر

بشدت تحت تأثیر واکنش‌های جذب سطحی و رسوب در سطح کربنات کلسیم می‌باشد (Amer *et al.*, 1985). میزان و تحرک کربنات کلسیم در میزان تثبیت فسفر بوسیله آن مؤثر است. کربنات‌های کلسیم دو نقش مهم در واکنش-های فسفر در خاک بازی می‌کنند. هم به عنوان جاذب فسفر عمل می‌کنند و همچنین روی خصوصیات دیگر خاک مثل pH و غلظت کلسیم اثر می‌گذارند و هر چقد غلظت کلسیم در خاک بیشتر باشد، فعالیت فسفردر اثر واکنش با کربنات کلسیم و تشکیل فسفات‌های کلسیم مثل دی کلسیم و اکتاکلسیم فسفات کم می‌شود (Halford, 1997). بیوچار به عنوان ماده آلی این قابلیت را دارد وقتی با خاک آهکی مخلوط می‌شود با کربنات‌های کلسیم موجود در خاک آهکی پیوند ایجاد کرده و با جانشین شدن در مکان های تبادلی فسفر باعث می‌شد فسفر از مکان‌های تبادلی آزاد شده و وارد فاز محلول شود (Deluca, 2009). بیوچار دارای کاتیون‌های بازی زیادی است که بارهای مثبت زیادی در خاک ایجاد و از تشکیل ترکیبات فسفات‌های کلسیم جلوگیری می‌کنند و فسفر آزاد می‌شود (Rietra *et al.*, 2001). در تحقیق حاضر مشاهده شد که اضافه کردن بیوچار باعث کاهش جذب فسفر در خاک‌های تیمار شده شد. افزایش میزان جذب فسفر خاک شاهد در مقایسه با خاک-های تیمارشده می‌تواند به ظرفیت تبادلی بیوچار نیز مربوط باشد. بیوچار دارای ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی است که در اثر مخلوط شدن با خاک در چسبیدن به مکان‌های تبادلی رقابت کرده و با پوشش دادن یا اتصال شدن به مکان‌های تبادلی باعث آزاد شدن فسفر و وارد شدن آن به محلول خاک می‌شود (Bhatti *et al.*, 1998). این افزایش فسفر می‌تواند به pH هم مربوط باشد. با افزایش بیوچار pH خاک افزایش یافته و بارهای منفی افزایش یافته و به تبع آن ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش یافته و باعث کاهش جذب فسفر می‌شود (Murphy & Stevens , 2010).

پارامترهای معادله لانگمویر در سطوح مختلف بیوچار در دوره های مختلف انکوباسیون

با استفاده از معادله لانگمویر می‌توان حداکثر جذب فسفر و انرژی پیوند فسفر جذب شده را برآورد نمود (Sibbesen, 1981). داده‌های جذب فسفر برازش خوبی ($P \leq ۰/۰۱$) با معادله لانگمویر هم در خاک شاهد و هم در خاک‌های تیمار شده با بیوچار نشان دادند (شکل ۳). میزان حداکثر جذب فسفر (q_{max}) بین ۴۱۵-۷۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود. به طوری که بیشترین مقدار آن در خاک شاهد و کمترین مقدار آن در مقدار ۲۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار درخت انگور مشاهده شد (جدول ۳). میزان جذب فسفر در سطوح کمتر بیوچار (۰و۱ گرم بر کیلوگرم) نسبت به سطوح بالای آن (۲۰ گرم بر کیلوگرم) بیشتر شد (جدول۳). کمترین مقدار آن مربوط به مقدار ۲۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار انگور ۴۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در دوره سوم انکوباسیون (۱۲۰روز) و بیشترین مقدار آن مربوط به مقدار ۱۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار انگور ۷۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در دوره اول انکوباسیون (۴۰ روز) بود. با افزودن بیوچار جذب فسفر در خاک‌های تیمار شده کاهش یافته و افزایش مقدار بیوچار اضافه شده به خاک باعث کاهش جذب فسفر و وارد شدن بیشتر فسفر به فاز محلول در سطوح بالای بیوچار نسبت به پایین آن شده است. این امر را می‌توان به بلوکه شدن مکان‌های جذب فسفر در اثر افزودن بیوچار و کم شدن بیشتر مکان‌های جذب در اثر افزودن مقدار بیشتر بیوچار نسبت داد که بلوکه شدن مکان‌ها مانع از ورود فسفر به مکان‌های تبادلی شده است. میزان انرژی پیوند (k_l) که قدرت نگهداری فسفر بوسیله ذرات خاک را نشان می‌دهد در دامنه ۰/۰۴ تا ۰/۳ لیتر بر میلی‌گرم بود. به طوری که حداکثر مقدار آن در خاک شاهد و حداقل آن در مقدار ۲۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار انگور در دوره سوم انکوباسیون (۱۲۰ روز) مشاهده گردید. با افزودن بیوچار و کم شدن مکان‌های تبادلی و جذب فسفر، مقدار انرژی پیوند (انرژی پیوند فسفر با کاتیون های خاک) کاهش پیدا کرد. این ویژگی می‌تواند بر میزان فسفر قابل دسترس تأثیر داشته باشد. هر چقدر این قدرت پیوند بیشتر باشد، می‌تواند فسفر کمتری را آزاد کند. با اضافه کردن مقدار بیشتری بیوچار، این قدرت پیوند ضعیفتر شده و فسفر بیشتری آزاد می‌شود. ژای و همکاران (Zhai *et al* ,2014) با کاربرد بیوچار ذرت نتایج مشابهی را در مورد میزان جذب فسفر و پارامتر انرژی پیوند گزارش کردند. جدول ۳ نشان می‌دهد پارامتر q_{max} در دوره اول انکوباسیون در بیوچار درخت انگور در هر دو مقدار ۱۰ و ۲۰ گرم برکیلوگرم نسبت به سیب بیشترین مقدار و در دوره‌های دوم و سوم انکوباسیون در بیوچار درخت سیب در هر دو سطوح نسبت به انگور بیشترین مقدار را دارد، ولی q_{max} هر دو بیوچار در طی دوره انکوباسیون کاهش پیدا کرده است. می‌توان گفت بیوچار درخت انگور بیشتر می-تواند باعث افزایش فراهمی فسفر درخاک شود.



شکل ۲- منحنی هم‌دمای جذب فسفر برای بیوچارهای (الف) سیب و (ب) انگور در سه دوره انکوباسیون

Figure 2. Phosphorus adsorption isotherm curve for (a) apple (b) grape biochar at three incubation period

جدول۳- اثر بیوچار سیب و انگور بر پارامترهای جذب لانگمویر در سطوح مختلف بیوچار در سه دوره انکوباسیون

Table 3. Effect of apple and grape biochar on Langmuir adsorption parameters in three incubation periods at various levels of biochar

Levels of biochar (g kg^{-1})	Time Day	q_{max} (mg kg^{-1})		K_L(L mg^{-1})		R^2		SE	
		Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape
blank		785	785	0.3	0.3	0.93*	0.93*	22.13	22.13
10	40	760	780	0.25	0.28	0.96*	0.99**	18	9
20		750	751	0.18	0.18	0.97**	0.97**	14.5	14
10	80	745	732	0.15	0.13	0.98**	0.97**	9	16
20		695	685	0.12	0.1	0.96*	0.97**	12.5	14
10	120	600	498	0.08	0.06	0.97**	0.95*	14	13
20		520	415	0.06	0.04	0.98**	0.84*	10	14.5

**: در سطح ۱ درصد معنی دار ; *: در سطح ۵ درصد معنی دار ; ns: غیر معنی دار

*: Significant at 1% probability level, *: Significant at 5% probability level, ns: Not significant

پارامترهای معادله فروندلیچ

مدل فروندلیچ یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد که اولین بار برای توصیف نگهداری فسفات و جذب ماده جاذب استفاده شد (khan, 1999). داده‌های جذب فسفر برازش خوبی ($P \leq ۰/۰۱$) با معادله فروندلیچ در هر دو نوع خاک شاهد و خاک تیمار شده نشان دادند (جدول ۴). نتایج نشان داد با افزایش مقدار بیوچار مقدار این پارامترها کمتر شده است. مقدار n که نشان دهنده شدت جذب می‌باشد در دامنه ۰/۱ -۱/۴۴ متغیر بود. به طوری که حداقل مقدار آن در ۲۰ گرم برکیلوگرم بیوچار انگور و حداکثر آن در خاک شاهد مشاهده گردید. مقدار این پارامتر در سطوح بیشتر بیوچار هم در درخت سیب و هم در انگور کاهش یافت و در دامنه ۰/۱- ۱/۴۲ بود که حداقل و حداکثر آن در ۲۰ و ۱۰ گرم برکیلوگرم بیوچار انگور مشاهده شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار بیوچار مقدار این پارامترها کمتر شده است. مقدار n که نشان دهنده شدت جذب می‌باشد در دامنه ۰/۱ -۱/۴۴ متغیر بود به طوری که حداقل مقدار آن برای سطح ۲ درصد بیوچار درخت انگور و حداکثر مقدار آن مربوط به خاک شاهد مشاهده گردید. مقدار این پارامتر در سطوح بیشتر بیوچار هم در درخت سیب و هم در انگور کاهش یافت و در دامنه ۰/۱- ۱/۴۲ بود که حداقل و حداکثر آن در ۲۰ و ۱۰ گرم برکیلوگرم بیوچار انگور مشاهده شد. با کاهش n در یک غلظت تعادلی مشخص مقدار کمتری از فسفر جذب خواهد شد. سپهر و زبردست (Sepehr & Zabardast, 2013) در بررسی تأثیر اسید هومیک بر روی پارامترهای جذب مقدار کاهش n را در اثر افزودن اسید هومیک به خاک گزارش کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش مواد آلی، تمایل به جذب یون‌های فسفر کاهش یافته و مقدار زیادی از فسفر موجود در سیستم وارد فاز محلول می‌شود. مقدار k_f که نشان دهنده تمایل جذب یون می‌باشد، در خاک شاهد بیشتر از خاک تیمار شده و با افزایش مقدار بیوچار اضافه شده ،مقدار آن کاهش پیدا کرد. مقدار آن در دامنه بین ۱۴- ۹۵ لیتر بر کیلوگرم متغیر بود. به طوری که حداقل آن برای مقدار ۲۰ گرم برکیلوگرم بیوچار درخت سیب و حداکثر آن برای خاک شاهد مشاهده گردید (جدول ۴). در مقدار ۲۰ گرم برکیلوگرم بیوچار انگور کمترین مقدار ۱۴ و در مقدار ۱۰ گرم بر کیلوگرم بیوچار سیب بیشترین مقدار ۹۰/۵ در مقایسه با بقیه سطوح بیوچارها مشاهده گردید. این ضریب می‌تواند در رابطه با جذب گیاه و آلودگی محیط باشد کوچک بودن این ضریب نشان می‌دهد که مقدار بیشتر فسفر موجود در سیستم در فاز محلول بوده و برای جذب گیاه راحت‌تر در دسترس است و مقادیر بیشتر نشان‌دهنده تحرک کمتر و جذب بیشتر فسفر در خاک است (Khorshid *et al.*, 2010). جدول ۳ نشان می‌دهد پارامتر شدت جذب (n) در دوره اول انکوباسیون در بیوچار درخت انگور در هر دو مقدار ۱۰ و ۲۰ گرم برکیلوگرم نسبت به سیب بیشترین مقدار و در دوره‌های دوم و سوم انکوباسیون در بیوچار درخت سیب در هر دو سطوح نسبت به انگور بیشترین مقدار را دارد ولی شدت جذب هر دو بیوچار در طی دوره انکوباسیون کاهش پیدا کرده است.

جدول ۴- اثر بیوچار سیب و انگور بر پارامترهای جذب فروندلیچ در سطوح مختلف بیوچار در سه دوره انکوباسیون

Table 4. Effect of apple and grape biochar on froundlich adsorption parameters in three incubation periods at various levels of biochar

Levels of biochar ($g\ kg^{-1}$)	Time (day)	n		K_f ($L^{1/n}\ mg^{(1-1/n)}.Kg^{-1}$)		R^2		SE	
		Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape
blank		95	95	1.44	1.44	0.91*	0.91*	27	27
10	40	90.56	79	1.25	1.42	0.93*	0.99**	24	9
20		62	62	1.28	1.5	0.96**	0.93*	17	21
10	80	81	82	1.35	1.23	0.99**	0.96**	9	19
20		55	68	1.06	1	0.98**	0.96**	13	17
10	120	69	22.5	1.16	0.12	0.97**	0.97**	16	14
20		50	14	1.17	0.1	0.98**	0.97**	13	13

**: در سطح ۱ درصد معنی دار ; *: در سطح ۵ درصد معنی دار ; ns: غیر معنی دار

*: Significant at 1% probability level, *: Signifcant at 5% probability level, ns: Not significant

پارامترهای معادله تمکین در سطوح مختلف بیوچار در سه دوره انکوباسیون

مدل تمکین از یکی دیگر از مدل‌هایی است که در شیمی خاک به طورگسترده استفاده می‌شود داده‌های جذب فسفر برازش خوبی ($P\leq$۰/۰۱) با معادله تمکین نشان دادند (جدول ۵). پارامتر پیوند تعادلی (k_t) با اضافه کردن بیوچار نسبت به خاک شاهد روند کاهشی پیدا کرد. مقدار این پارامتر در دامنه بین ۷۱-۱۳۹ بود. به طوری که حداکثر آن در خاک شاهد و حداقل آن در مقدار ۲۰ گرم برکیلوگرم بیوچار انگور مشاهده گردید. در سطوح بالای بیوچار نسبت به سطوح پایین آن، مقدار این پارامتر کاهش یافت و در دامنه بین ۷۱ تا ۱۱۱ برای خاک‌های تیمار شده بود و حداکثر آن برای مقدار ۱۰ گرم برکیلوگرم بیوچار سیب و حداقل آن برای ۲۰گرم بر کیلوگرم بیوچار انگور مشاهده گردید. با اضافه کردن بیوچار مقدار انرژی نگهداری فسفر کم شده و فسفر آزاد می‌شود. مقدار پارامتر A (عرض از مبدا) نیز با اضافه کردن بیوچار کاهش پیدا کرد (جدول ۵).

جدول۵- اثر بیوچار سیب و انگور بر پارامترهای جذب تمکین در سطوح مختلف بیوچار در سه دوره انکوباسیون

Table 5. Effect of apple and grape biochar on temkin adsorption parameters in three incubation periods at various levels of biochar

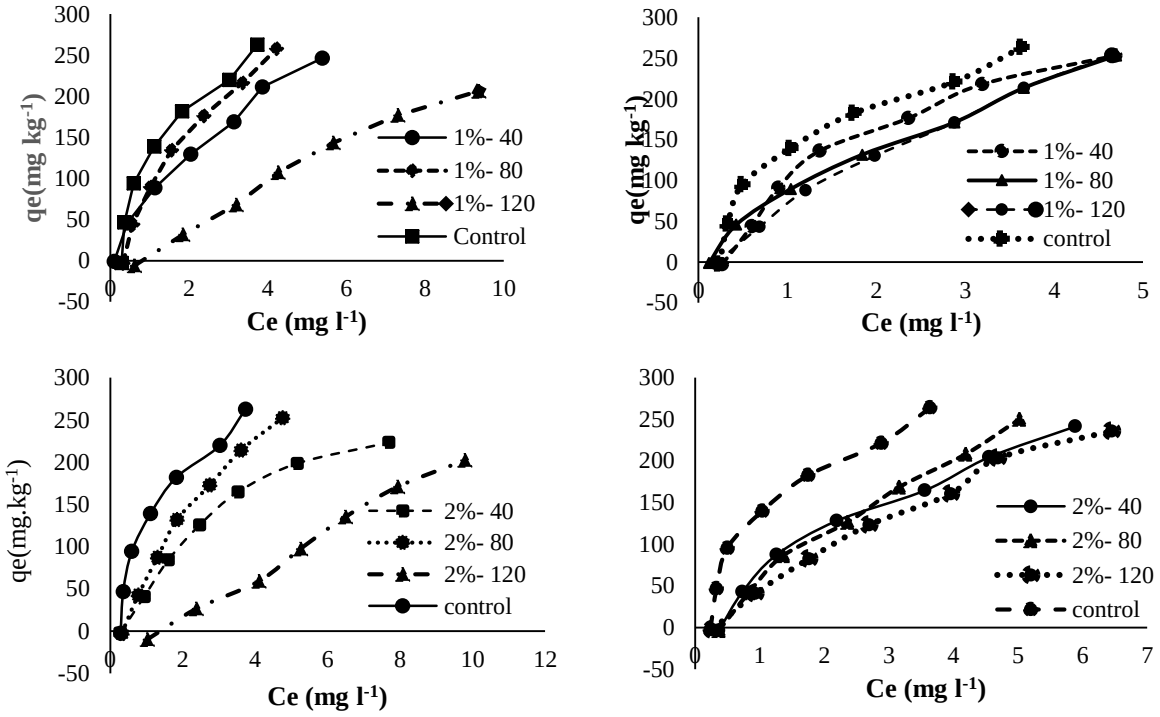
Levels of biochar ($g\ kg^{-1}$)	Time (day)	A		K_t		R^2		SE	
		Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape
blank	40	139	139	93	93	0.98**	0.98**	13	13
10		111	95	84	78	0.99**	0.99**	10	29
20		85	71	72	69	0.98**	0.95**	13	18.55
10	80	99.6	108	70	60	0.99**	0.99**	27	11
20		94	96	65	55	0.95**	0.96**	21	19
10	120	122	89	60	50	0.99**	0.99**	17	25
20		80	72	55	40	0.91*	0.77*	20	26.5

**: در سطح ۱ درصد معنی دار ; *: در سطح ۵ درصد معنی دار ; ns: غیر معنی دار

*: Significant at 1% probability level, *: Signifcant at 5% probability level, ns: Not significant

مقایسه منحنی‌ها و پارامترهای معادلات جذب فسفر در سه دوره انکوباسیون در سطوح مختلف بیوچار

هم‌دماهای جذب فسفر نشان داد در طی دوره انکوباسیون مقدار فسفر محلول خاک هم در بیوچار درخت سیب و هم در بیوچار درخت انگور نسبت به خاک شاهد افزایش یافت (شکل۳). مقدار q_{max} لانگمویر در سه دوره زمانی و شاهد در دامنه بین ۴۱۵ تا ۷۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود به طوری که حداکثر آن مربوط به شاهد و حداقل آن مربوط به مقدار ۲۰ گرم برکیلوگرم بیوچار درخت انگور بود. مقدار این پارامتر در طی دوره انکوباسیون هم در بیوچار درخت سیب و هم در انگور کاهش یافت (جدول ۳). پارامتر kl نیز در طی دوره انکوباسیون کاهش یافت و از ۷۸۰ در خاک شاهد به ۴۱۵ در دوره سوم انکوباسیون رسید. احتمال تثبیت فسفر در خاک آهکی به علت تشکیل پیوندهای فسفات کلسیم بالا می‌باشد. با نتایج بدست آمده از جدول‌ها و منحنی‌ها مشخص شد که بیوچار با ایجاد پیوند قوی با این کاتیون‌ها باعث آزادسازی فسفر و با ایجاد پوشش بر مکان‌های جذبی از تثبیت فسفر جلوگیری کرده است (Bhatti *et al.*, 1998) . دلیل این افزایش می‌تواند به علت تغییر در رفتار میکروارگانیسم‌ها نیز با گذشت زمان باشد (Aktinson *et al.*, 2010). تأثیر بیوچار بر فسفر خاک شامل اثرات مستقیم و غیر مستقیم آن بر خاک می‌باشد که اثر مستقیم آن این است که بیوچار خودش مقدار بیشتری فسفر می‌باشد که با پیوند قوی به کاتیون‌های سطح بیوچار متصل شده است. وقتی بیوچار با خاک مخلوط می‌شود، طی گذشت دوره انکوباسیون این پیوندها با یون‌های خاک و سطح بیوچار رقابتی ایجاد شده فسفر آن آزاد شده وارد فاز محلول شده و مورد استفاده گیاه قرار می‌گیرد. اثرات غیر مستقیم آن ایجاد کلات و اشغال مکان‌های جذبی فسفر می‌باشد که در طی گذشت زمان بیوچار با کاتیون‌های خاک که فسفر را جذب می‌کنند، کلات ایجاد کرده و مکان‌های جذب فسفر را کم می‌کند و فسفر بیشتری به محلول خاک آزاد می‌شود (Bhatti *et al.*, 1998).



b) grape a) apple

شکل ۶- منحنی‌های جذب فسفر در دو سطح در سه دوره انکوباسیون (الف) بیوچار سیب (ب) بیوچار انگور

Figure 6. The curve fitting P at two levelse (a) apple, (b) grape biochars in three incubation periods

شاخص‌های بافری در بیوچارهای سیب و انگور

ظرفیت بافری خاک یعنی خاک در برابر هر گونه تغییرات از خود مقاومت نشان می‌دهد. به خصوص افزایش یا کاهش فسفر در محلول خاک که جذب فسفر توسط گیاه را هم تحت تأثیر قرار می‌دهد (Probert & Moody, 1998). مقدار ظرفیت بافری فسفر (PBC) که شیب هم دمای خطی لانگمویر می‌باشد، در دامنه بین ۱۸- ۷۸ لیتر بر کیلوگرم بود و با افزودن بیوچار مقدار این پارامتر کاهش یافت. بیشترین مقدار آن در خاک شاهد و کمترین آن در سطح ۲ درصد بیوچار انگور مشاهده گردید (جدول ۶). دلیل آن این است که با اضافه کردن بیوچار به خاک مکان‌های جذب بلوکه شده و فسفر کمتری جذب می‌شود. مقدار حداکثر ظرفیت بافری (MBC) که حاصل ضرب ثابت متناسب با انرژی پیوند (K_l) و حداکثر جذب فسفر (q_{max}) در معادله لانگمویر می‌باشد (Holford ,1979) از مقدار ۱۱۷ لیتر بر کیلوگرم در خاک شاهد به ۵۴ لیتر بر کیلوگرم در سطح ۲ در صد بیوچار سیب و به ۲۴ لیتر بر کیلوگرم در سطح ۲ درصد بیوچار انگور کاهش یافت. با کاهش مقدار MBC فسفربیشتری در فاز محلول خاک وجود خواهد داشت. پس از خارج شدن فسفر از فاز محلول ، جایگزینی فسفر خارج شده و افزایش فسفر در فاز محلول به مقدار اولیه در خاک‌های با MBC کمتر آسان‌تر انجام می‌شود (Khorshid *et al.*, 1388). پس در خاک‌های تیمار شده فسفر به آسانی بیشتری وارد فاز محلول می شود و این احتمالاً بدلیل کمتر شدن قدرت پیوند مکان‌های جذب فسفر می‌باشد. مقدار EBC که شیب معادله فروندلیچ در غلظت فسفر عصاره‌گیری‌شده با کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار می‌باشد (Solids & Torrert , 1989) از ۸۷ لیتر بر کیلوگرم در خاک شاهد به ۴۳ لیتر بر کیلوگرم در بیوچار سیب و به لیتر بر کیلوگرم ۱۸ در بیوچار انگور کاهش یافت. مقدار ظرفیت بافری استاندارد (SBC) که شیب معادله لانگمویر در غلظت تعادلی استاندارد می‌باشد (Agbenin & Tiessen, 1994) از ۱۰۲ لیتر بر کیلوگرم در خاک شاهد به ۴۸ لیتر برکیلوگرم در بیوچار درخت سیب و ۲۳ لیتر بر کیلوگرم در بیوچار درخت انگور کاهش پیدا کرد و با افزایش مقدار بیوچار اضافه شده مقدار این پارامتر در هر دو نوع بیوچار کاهش یافت. وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2015) با کاربرد بیوچار کود مرغی در خاک به این نتیجه دست یافتند که با اضافه کردن بیوچار به خاک جذب فسفر و شاخص های بافری خاک کاهش یافت.

جدول ۶- اثر بیوچار سیب و انگور بر شاخص‌های بافری خاک

Table 6. Effect of apple and grape biochar on soil buffering indices

Levels of biocha	Time	MBC		PBC		SBC		EBC	
(g kg^{-1})	Day	(L kg^{-1})							
		Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Apple
blank		117		78		102		87	
10	40	104	89.5	64	55	82	69	70	63
20		73	69	43	38	58	49	49	41
10	80	82.5	94	61	67	72	81	78	76
20		70	82	51	59	62	71	69	71
10	120	81	29	60	29	71	27	62	23
20		54	24	42	18	48	23	43	18

MBC: حداکثر ظرفیت بافری، PBC: ظرفیت بافری فسفر، SBC: ظرفیت بافری استاندارد، EBC: ظرفیت بافری تعادلی

نیاز استاندارد فسفر (SPR)

نیاز استاندارد فسفر مقدار فسفر جذب شده در غلظت تعادلی مشخص برای رسیدن به حد استاندارد فسفر در خاک است که معمولاً مقدار آن ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (Hartikainen,1991). اما بر اساس مطالعات انجام شده (Samadi, 2003)، غلظت ۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر بعنوان مناسب‌ترین غلظت برای خاک‌های شمال غرب ایران گزارش شده است. مقدار نیاز استاندارد فسفر محاسبه شده در غلظت ۰/۴ نشان داد مقدار این پارامتر در خاک‌های تیمار شده کمتر از خاک شاهد بود (جدول ۷) و در دامنه بین ۳۲- و ۴۰ مشاهده گردید. به طوری که بیشترین مقدار آن در خاک شاهد و کمترین مقدار آن در سطح ۲ درصد بیوچار درخت انگور مشاهده گردید. با بیشتر شدن بیوچار اضافه شده مقدار آن کمتر شد و در سطح ۲ درصد بیوچار انگور کمترین مقدار، ۳۲ میلی گرم بر کیلوگرم و در سطح ۱ درصد بیوچار سیب بیشترین مقدار، ۲۷ میلی گرم بر کیلوگرم مشاهده گردید. این امر بخاطر آن است که با افزودن بیوچار مکان‌های تبادلی خاک پر شده و فسفر بیشتری وارد فاز محلول خاک می شود و با افزودن بیوچار مقدار فسفر لازم برای رسیدن به غلظت تعادلی کاهش پیدا میکند. مورالس و همکاران (Morales *et al.*, 2013) با کاربرد بیوچار خاک اره و قطعات چوب جنگل های آمازون برای جذب فسفر در خاک به این نتیجه دست یافتند که با اضافه کردن بیوچار نیاز استاندارد فسفر خاک کاهش پیدا می‌کند. وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2015) با کاربرد بیوچار کود مرغی در خاک و انکوباسیون به مدت ۳۰ روز به نتایج مشابهی در خصوص نقش بیوچار در افزایش فراهمی فسفر دست یافتند. تفاوت نیاز استاندارد محاسبه شده در خاک‌ها بدلیل تفاوت در ویژگی‌های خاک‌ها است که بر خاک‌ها بدلیل تفاوت جذب فسفر تأثیر دارند، از جمله کربنات‌های کلسیم، در صد و نوع رس می‌باشد. در پژوهش بوهل و تور (Bohr & Toor, 2002) اضافه کردن کود مرغی نیاز استاندارد خاک‌ها را به طور قابل ملاحظه‌ای پایین آورد.

جدول۷- اثر سطوح مختلف بیوچار سیب و انگوردر دوره‌های مختلف انکوباسیون بر نیاز استاندارد فسفر

Table 7. Effect of apple and grape biochars at different incubation periods on phosphorus standard requirement

Levels of biochar	Time	SPRp		SPR_L		SPR_F		SPR_T	
(g kg^{-1})	Day	mg kg^{-1}							
		Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape	Apple	Grape
blank		10	10	14	14	11	11	12	12
10	40	-20	-5	0.7	1.2	-9	0.9	1.1	0
20		-29	-8	0.3	-10	-18	0.1	-20	-10
10	80	-30	-10	0.1	-15	-20	-5	-51	-15
20		-35	-20	0	-25	-21	-8	-14	-18
10	120	-40	-25	-10	-35	-25	-14	-50	-40
20		-44	-38	-17	-40	-30	-23	-56	-45

SPR_P: نیاز استاندارد فسفر با معادله نمایی، SPR_L: نیاز استاندارد فسفر با معادله لانگمویر، SPR_F: نیاز استاندارد فسفر با معادله فروندلیچ، SPR_T: نیاز استاندارد فسفر با معادله تمکین

نتیجه‌گیری کلی

میزان جذب فسفر در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد به طور قابل توجهی کاهش یافت و با افزایش مقدار بیوچار اضافه شده به خاک میزان جذب فسفر کاهش یافت. داده‌های جذب فسفر به‌خوبی با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش یافتند. پارامترهای معادلات جذب فسفر لانگمویر(K_l, q_{max})، فروندلیچ (n, k f) و تمکین (k_t, A) در خاک‌های تیمار شده نسبت به شاهد کاهش یافتند و در سطوح بالای بیوچار نسبت به سطوح پایین آن در هر دو نوع بیوچار روند کاهشی نشان دادند. با افزایش دوره انکوباسیون میزان جذب فسفر کاهش یافته و پارامترهای معادلات جذب نسبت به دوره های اول روند کاهشی نشان دادند. شاخص‌های بافری خاک (EBC ، SBC، MBC) و نیاز استاندارد فسفر در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد نیز روند کاهشی نشان دادند و با افزایش سطوح بیوچارها این شاخص‌ها کاهش یافتند. بنابراین با توجه به مزیت بالای بیوچارهای ضایعات درختان سیب و انگور و توانایی این بیوچارها برای افزایش فراهمی فسفر در خاک با ایجاد پیوند بیوچار با کاتیون‌های خاک و پوشش دادن یا رقابت بر سر مکان‌های جذب فسفر استفاده از این بیوچارها به عنوان ماده آلی در خاک برای افزایش فراهمی فسفر قابل توصیه است.

References

Ahmedna M., Johns M.M., Clarke S.J., Marshall W.E and Rao R.M. 1997. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75: 117-124.

Agbenin J.O. and Tiessen H. 1994. The effects of soil properties on the differential phosphate sorption by semiarid soils from northeast Brazil. *Soil Science*, 157: 36-45.

Agbenin J.O. 1995. Phosphorus sorption by three cultivated savanna Alfisols as influenced by pH. *Fertilizer Research*, 44: 107-112.

Atkinson C.J., Fitzgerald J.D. and Hipps N.A. 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils. *Plant and Soil*, 337: 1-18. (A review)

Amer F., Mahmoud A.A. and Sabet V. 1985. Zeta potential and surface area of calcium carbonate as related to phosphate sorption. *Soil Science Society of America Journal*, 49: 1137-1142.

Bhatti J.S., Comerford N.B. and Johnston C.T. 1998. Influence of soil organic matter removal and pH on oxalate sorption onto a spodic horizon. *Soil Science Society of America Journal*, 62: 152-158.

Bahl G.S. and Toor G.S. 2002. Influence of poultry manure on phosphorus availability and the standard phosphate requirement of crop estimated from quantity–intensity relationships in different soils. *Bioresource Technology*, 85: 317-322.

Bremner J.M and Mulvaney C.S. 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, pp. 595-624

Delgado A., Madrid A., Kassem S., Andreu L. and Del Campillo M.D.C. 2002. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. *Plant and Soil*, 245: 277-286.

DeLuca T.H., MacKenzie M.D. and Gundale M.J. 2009. Biochar effects on soil nutrient transformation Chapter 14. *In*: Lehmann J. and Joseph S. Biochar for Environmental Management. Earthscan London, pp. 251–280.

Downie A., Crosky A. and Munroe P. 2009. Physical properties of biochar. *In*: Lehmann J. and Joseph S. Biochar for Environmental Management. Earthscan London, pp. 13-32.

Masto R.E., Ansari M.A., George J., Selvi V.A. and Ram L.C. 2013. Co-application of biochar and lignite fly ash on soil nutrients and biological parameters at different crop growth stages of *zea mays*. *Ecological Engineering*, 58: 314-322.

Morales M.M., Comerford N., Guerrini I.A., Falcao N.P.S. and Reeves J.B. 2013. Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar–soil mixtures. *Soil Use and Management*, 29: 306-314.

El-Baruni B. and Olsen S.R. 1979. Effect of manure on solubility of phosphorus in calcareous soils. *Soil Science*, 128: 219-225.

Fox R.L. and Kamprath E.J. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society of America Journal*, 34: 902-907.

Gee G.W. and Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis *In*: Klute A. (Eds). Methods of Soil Analysis, Part 1. American society of Agronomy.

Harris P. 1999. On charcoal. *Interdisciplinary Science Reviews*, 24: 301-306.
Hartikainen H. 1991. Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science*, 152: 204-209.
Holford I.C.R. 1979. Evaluation of soil phosphate buffering indices. *Australian Journal Soil Research*, 17: 495-504.
Khan D.I. 1999. Phosphate adsorption in soils and its availability to plants. Ph.D Thesis. Gomal University, Pakistan.
Knoepp J.D., DeBano L.F. and Neary D.G. 2005. Soil Chemistry, RMRS-GTR 42-4. US Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, Ogden, UT.
Khorshid M., Hosseinpur A. and Ustan S.H. 1388. Impact of chicken manure on phosphorus standard requirement in some calcareous soils Hamedan, *Iranian Journal of Soil and Water*. (In Persian)
Lehmann J., da Silva Jr J.P, Steiner C., Nehls T., Zech W. and Glaser B. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249: 343-357.
Morales M.M., Comerford N., Guerrini I.A., Falcao N.P.S. and Reeves J.B. 2013. Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar–soil mixtures. *Soil Use and Management*, 29: 306-314.
Murphy J. and Riley J.P.A. 1962. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31–36.
Murphy P.N. and Stevens R.J. 2010. Lime and gypsum as source measures to decrease phosphorus loss from soils to water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 212: 101-111.
Nelson N.O., Agudelo S.C., Yuan W. and Gan J. 2011. Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. *Soil Science*, 176: 218-226.
Olsen S.R., Cole C.V., Watanable F.S. and Dcan A. 1954. Estimate availability phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. Cir. No 939. USDA US. Government Printing Office. Washington DC.
Olsen S.R. and Sommers L.E. 1982. Phosphorus. *In*: Page A. (Eds) Methods of Soil Analysis 2nd Edition. Agronomy Series, Part 2. *Soil Science Society of America*, 9: 403-430.
Pierzynski G.M., McDowell R.W., Sims J.T. and Sharpley A.N. 2005. Chemistry cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. *Agriculture and the environment*, 9: 53-86.
Probert M.E. and Moody P.W. 1998. Relating phosphorus quantity, intensity and buffer capacity to phosphorus uptake. *Australian Journal of Soil Research*, 36: 389-394.
Rayment G.E. and Higginson F.R. 1992. Oxalat extractable Fe and Al. In: Australian Laboratory Hand Book of Soil and Water Chemical Methods. Kate Press, 22:137-15.
Rajan S.S., Brown M.W., Boyes M.K. and Upsdell M.P. 1992. Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks. *Fertilizer Research*, 32: 291-302.
Rietra RP, Hiemstra T and van Riemsdijk WH. 2001. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science and Technology*, 35(16): 3369-3374.
Samadi A. 2003. Predicting phosphate fertilizer requirement using sorption isotherms in selected calcareous soils of Western Azerbaijan Province, Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 2885-2899.
Sepehr E. and Zabardast R. 2013. Effect of humic acid on the behavior of phosphorus adsorption in calcareous soils, *Iranian Journal of Soil and Water*, 24(4): 720-731. (In Persian)
Sibbesen E. 1981. Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 32: 67-74.
Stevenson F.J. 1999. Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, micronutrients. John Wiley and Sons.
Toor G.S. and Bahl G.S. 1997. Effect of solitary and integrated use of poultry manure and fertilizer phosphorus on the dynamics of P availability in different soils. *Bioresource Technology*, 62: 25-28.
Solis P. and Torrent J. 1989. Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 456-459.
Vance C.P., Uhde-Stone C. and Allan D.L. 2003. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist*, 157: 423-447.

Walky A. and Black I.A. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. 1. Experimental. *Soil Science*, 79: 459-465.

Wang Y., Lin Y., Chiu P.C, Imhoff P.T. and Guo M. 2015. Phosphorus release behaviors of poultry litter biochar as a soil amendment. *Science of the total Environment*, 512: 454-463.

Zhai L., CaiJi Z., Liu J., Wang H., Ren T., Gai X. and Liu H. 2015. Short-term effects of maize residue biochar on phosphorus availability in two soils with different phosphorus sorption capacities. *Biology and Fertility of Soils*, 51: 113-122.

Effect of incubation period of different levels of apple and grape biochars on the adsorption behavior of phosphorus in a calcareous soil

Negar Rashidi[1], Abbas Samadi[2], Ali Mohammad Nikbakht[3]

(Received: June 2016 Accepted: April 2017)

Abstract

Organic manures can effect on phosphorus sorption and its availability. Biochar as a renewable organic source of phosphorus could have a significant role in the enhancement of increase phosphorus availability in calcareous soils In this study, phosphorus sorption was performed in a calcareous soil treated with two types of of biochar prouduced from apple and grape pruning at 400 ° C at different rates (0, 10 and 20 g kg^{-1} soil, w/w) and three incubation periods (40, 80, 120 days). Phosphorus adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin models. According to the observations the use of biochar reduced phosphorus adsorption in the soil while increased the release of phosphorus. Based on the coefficient of determination (R^2) and the standard error of estimation (SE), all three models Langmuir, Freundlich and Temkin fitted well with the experimental data. High values of Langmuir (q_{max}) was observed (785 $mg.kg^{-1}$) in untreated soil and low values were observed (415 $mg.kg^{-1}$) at the 2$g.kg^{-1}$ levels of grape biochar. Moreover the binding energy (K_l) declined from 0.3 to 0.04 (l mg^{-1}). Capacity parameters (K_F) of freundlich was variable from 14-90.5 in the apple and grape biochar treated soil and was 95 in the untreated soils .The intensity adsorption (n) parameter of freundlich was variable from (0.1-1.5) in the apple and grape biochar treated soil and 1.25 in the untreated soil. The parameter of (kt) of temkin declined from 93 to 40 $g.kg^{-1}$. Phosphorus adsorption parameters, qmax and K_l of Langmuir, n and K_f of Freundlich and K_t of Temkin declined in all treatments with the in incubation periods.The value of soil buffering indices including buffering capacity maximum (MBC), phosphorus buffering capacity (PBC), standard buffering capacity (SBC), equilibrium buffering capacity (EBC), and phosphorus standard requirement (SPR) declined in the apple and grape biochar treated soil as Compared to the untreated soil. It can be generally concluded that use of apple and grape biochar reduces the phosphorus adsorption zones in calcareous soils while increases the solution phosphoruse.

Keywords: Apple, Biochar, Grape, Phosphoruse sorption

1- MSc Student, Department of Soil Science, Urmia University, Iran
2- Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Iran
3- Associate Professor, Department of Soil Science, Urmia University
* Corresponding Author Email: Rashidi.ngr.93@gmail.com