آشنایی با روش گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT) برای تعیین فسفر قابل استفاده وهمبستگی آن با جذب فسفر توسط گیاه گندم در خاکهای آهکی

رضا خراسانی [۱]، اکرم حلاج نیا [۲]، حدیثه رحمانی [۳]
۱-دانشیارگروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد، ۲- استادیارگروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد،۳-دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد

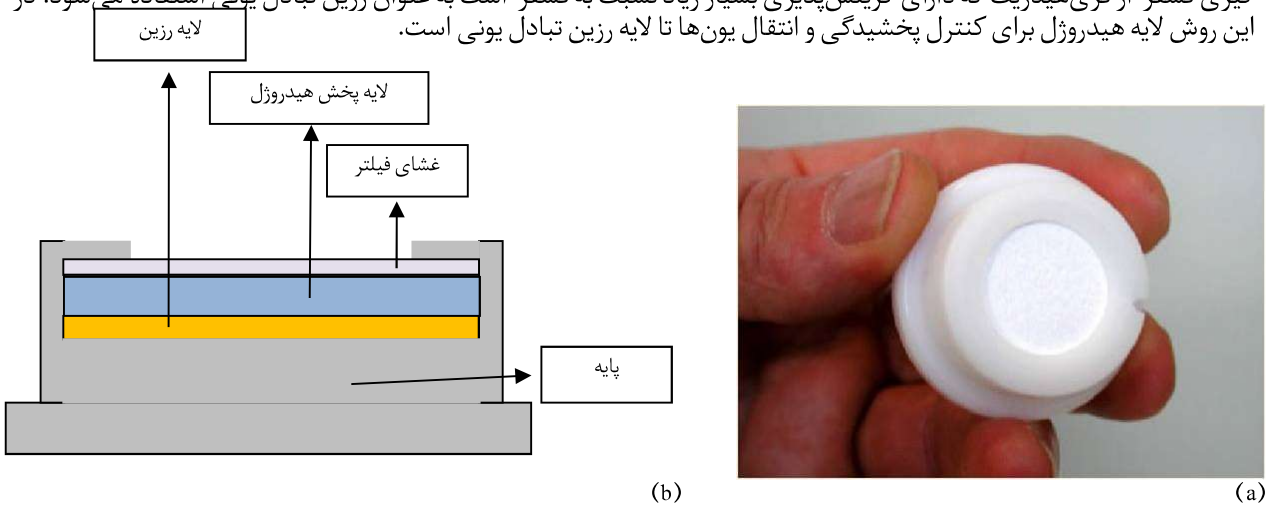
چکیده
با اینکه روشهای عصاره‌گیری رایج برای تعیین قابلیت استفاده فسفر در برخی خاکها روش مناسبی محسوب می‌شود، اما اینروشها در تخمین فسفر قابل استفاده خاکهای خاص مثل خاکهای آهکی- بازی دقیق عمل نمی‌کنند. روش گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT) یک روش نوین در زمینه به شمار می‌آید. هدف اصلی از این مقاله معرفی تکنیک DGT برای تعیین قابلیت استفاده فسفر در خاکهای آهکی می‌باشد. برای این منظور آزمایشی با دستگاه DGT مستقیما بر روی ۱۰خاک مختلف برای تعیین غلظت فسفرقابل استفاده در خاک اجرا شد. همچنین در یک آزمایش مجزا در گلخانه بر روی این ۱۰ خاک، میزان جذب فسفر توسط گیاه گندم مورد بررسی قرار گرفت. همبستگی بین غلظت اندازه‌گیری شده فسفر با DGT و مقدار جذب گیاه تعیین شد. نتایج حاکی از تایید امکان استفاده از روش DGT برای بررسی قابلیت استفاده فسفر در خاکهای آهکی ما است.

واژه های کلیدی: فسفر، قابلیت استفاده، جذب .

مقدمه
اولین بار در اواخر دهه نود میلادی تکنیک گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT)[۸۷] توسط داویسون و زانگ در سال ۱۹۹۴ برای تعیین مقدار عناصر سنگین در محلول‌های آبی معرفی شد.این تکنیک بر اساس انتقال مواد محلول به صورت پخشیدگی به داخل یک لایه نازک از هیدروژل کار می‌کند و لذا برای تعیین غلظت عناصر در آب، خاک و رسوبات کاربرد دارد و به واسطه استفاده آسان و دامنه کاربری زیاد امروزه خیلی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در مراحل اولیه، روش DGTبیشتر برای مطالعه کاتیونهای فلزی در آب مورد استفاده قرارگرفت (زانگ و داویسون ۱۹۹۵). با تغییراتی که در ماهیت ونوع موادی که به عنوان جاذب استفاده می‌شد این تکنیک برای سایر عناصر و مواد (علاوه بر آب) مورد استفاده قرار گرفت. اولین نتایج برای اندازه‌گیری فسفر در آب با استفاده از جاذب فری‌هیدریت[۸۸]توسط زانگ و همکاران در سال ۱۹۹۸ منتشر شد. در سالهای اخیر، از DGT برای تعیین قابلیت استفاده فسفر درخاک نیز استفاده می‌شود. ماسون و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی کارایی DGT در تعیین فسفر قابل‌استفاده خاک در کشت گندم در ۳۴ خاک گزارش کردند که روش DGT در مقایسه با دو روش رزین و کول‌ول روش دقیقتری جهت تعیین فراهمی فسفر بود. روش DGT توجیه کننده ۷۷ تا ۸۱ درصد تغییرات عملکرد وزن خشک و ۸۰ تا ۸۴ درصد تغییرات عملکرد دانه نسبت به کاربرد کود فسفر بود. تندی و همکاران (۲۰۱۱) در مقایسه روش اولسن با روش DGT جهت تعیین دقیقتر فراهمی فسفر در رنج وسیعی از خاک‌ها همبستگی بالایی بین فسفر عصاره‌گیری شده به روش DGT با جذب فسفر توسط گیاه بدست آوردند و این روش را روش مناسبتری در برآورد فسفر فراهم در مقایسه با روشهای معمول معرفی کردند. همچنین گزارش شد DGT نسبت به سایر روشها (عصاره‌گیری و رزین) همبستگی بیشتری با عملکرد نسبی گیاه داشت (سیکس و همکاران ۲۰۱۳). بررسی منابع به خوبی نشان می‌دهد که میزان فسفری که توسط عصاره گیرها از خاکهای مختلف استخراج می شود در اکثر موارد با میزان جذب گیاه همبستگی زیادی ندارد و عوامل متعددی می‌تواند باعث این مسئله باشد. یکی از عوامل مهم انتقال فسفر در خاک به سمت ریشه است که ظرفیت بافریفسفر خاک (PBC_P)[۸۹] نقش بسزایی در این رابطه دارد. شاید دو خاک از نظر میزان فسفر قابل استفاده (که بوسیله یکی از روشهای عصاره گیری تعیین شده است) تقریباً یکسان باشند ولی به دلیل ظرفیت بافری مختلف، دارای توان عرضه متفاوت فسفر به گیاه باشند و لذا جذب گیاه قابل تخمین با آن روش نیست. به همین دلیل برای اصلاح نتایج روشهای رایج عصاره‌گیری ازشاخصهای مختلف از جمله شاخص بافری فسفر (PBI)[۹۰] استفاده می‌شود. روش DGT برای تعیین فسفر قابل استفاده گیاه به خوبی شرایط جذب فسفر بوسیله ریشه را با ارائه یک مخزن جهت جذب فسفر از محلول خاک شبیه سازی می‌کند (ماسون و

[۸۷] Diffusive Gradients in Thin films
[۸۸] Ferrihydrite
[۸۹] Potential Buffering Capacity of Phosphorus
[۹۰] Phosphorous Buffering Index

همکاران، ۲۰۰۸). DGT از سه لایه تشکیل می‌گردد ۱- رزین تعبیه شده در لایه هیدروژل، ۲- لایه پخش هیدروژل ۳- غشائ فیلتر (شکل ۱a). اساس این روش بر پخشیدگی عناصر در یک لایه هیدروژل و جذب آن‌ها بوسیله یک رزین تبادل یونی می‌باشد. در اندازه گیری فسفر از فری‌هیدریت که دارای گزینش‌پذیزی بسیار زیاد نسبت به فسفر است به عنوان رزین تبادل یونی استفاده می‌شود. در این روش لایه هیدروژل برای کنترل پخشیدگی و انتقال یون‌ها تا لایه رزین تبادل یونی است.



(b) (a)

DGT (b)و اندازه (a) شکل ۱ شمای کلی از ساختار

وقتی دستگاه در خاک جایگذاری می‌شود در ابتدای آزمایش چون لایه جاذب فری‌هیدریت فاقد فسفر است، گرادیان غلظتی باعث می‌شود فسفر از اطراف به سمت لایه جاذب حرکت کند که این جریان توسط "قانون اول پخشیدگی فیک"[۹۱] قابل بررسی است.

$$J = D\frac{dC}{dx} \quad (۱)$$

در این معادله J مقدار جریان، D ضریب پخشیدگی، C غلظت یون ، x فاصله و $\frac{dC}{dx}$ شیب غلظتی است. اگر g برابر با مجموع ضخامت لایه هیدروژل پخشیدگی و فیلتر ممبران (شکل ۱) باشد که در واقع مسافت حرکت یون است، داریم:

$$J = D\frac{C}{\Delta g} \quad (۲)$$

از طرفی در انتهای آزمایش میزان عنصر تجمع یافته در ژل جاذب (M) توسط روشهای معمول قابل اندازه‌گیری است:

$$M = \frac{C(V_{acid} + V_{gel})}{f_e} \quad (۳)$$

در این معادله،Mمقدار عنصر تجمع یافته در ژل جاذب، C برابر با غلظت عنصر در محلول شستشو ، V_{acid}حجم اسید استفاده شده برای شستشو، V_{gel}حجم ژل جاذب و f_e فاکتور شستشو است.با محاسبه Mوبا داشتن سطح تماس (A) و زمان تماس(t) می‌توان جریان را بدست آورد:

$$J = \frac{M}{A+t} \quad (۴)$$

از تلفیق معادلات ۲ و ۴ می‌توان غلظت عنصر را بدست آورد:

$$C_{DGT} = \frac{M\,\Delta g}{D\,A\,t} \quad (۵)$$

A برابر با مساحت پنجره نمونه‌گیری ، t برابر با مدت زمان بکارگیری دستگاه (s)، g برابر با ضخامت کل لایه ژل پخشیدگی و غشای فیلتر و D ضریب پخشیدگی عنصر مورد نظر در ژل می‌باشد (زانگ و همکاران، ۲۰۰۴).

اگرچه تحقیقات انجام شده نشان دهنده کارایی بالای روش DGTدر مقایسه با سایر روشها در استخراج فسفر فراهم از خاک می‌باشد با این حال با توجه به تعداد بسیار کم این مطالعات نیاز به تحقیقات بیشتری بر روی بررسی کارایی این روش در برآورد فسفر

۹۱ Fick's first law of diffusion

قابل استفاده توسط گیاه بویژه در خاکهای آهکی می‌باشد. هدف اصلی از این مقاله آشنایی بیشتر با روش DGT است که در قالب بررسی همبستگی بین میزان غلظت فسفر برآورد شده با روش DGT و جذب گیاه، امکان کاربرد این روش را در خاکهای آهکی مورد کنکاش قرار می‌دهد

.

مواد و روش ها

برای بررسی امکان استفاده از DGT در خاکهای آهکی تعداد ۱۰ نمونه بر اساس خصوصیات مختلف از جمله میزان آهک در دو مرحله غربالگری طوری انتخاب شدند که خصوصیات آنها متفاوت باشد. نمونه‌های خاک از منطقه وسیعی به طول حدود ۵۰ کیلومتر از مزارع گندم اطراف جاده محور مشهد- چناران (استان خراسان رضوی) برداشت شدند. میزان آهک، مواد آلی، نیتروژن کل، پتاسیم قابل استفاده، بافت، pH و EC با روشهای رایج تعیین شد (جدول ۱). فسفر قابل استفاده در خاک توسط روش اولسن اندازه‌گیری شد. در فاز اول، گیاه گندم (رقم فلات) در یک طرح کاملاً تصادفی ساده با سه تکرار به صورت کشت گلدانی در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه فردوسی مشهد در شرایط کنترل شده (حداکثر و حداقل دما به ترتیب ۲۵ و ۱۶ درجه سانتیگراد) در هریک از خاکها کشت شد. آبیاری در حد ظرفیت زراعی انجام شد. عناصر نیتروژن و پتاسیم بر اساس آزمون خاک به مقدار ثابت به خاکها داده شد. چون فسفر باید توسط روش DGT اندازه‌گیری می‌شد به خاکها مختلف فسفر اضافه نشد. گیاه ۴۹ روز پس ازکشت برداشت شد و میزان ماده خشک گیاهی، غلظت فسفر اندازه گیری شد (اینها پارامترهایی هستند که در این مقاله مطرح می‌شوند که یک قسمت از تحقیق بزرگتر را شامل می‌شود).

در فاز دوم به منظور تعیین فسفر فراهم نمونه‌های خاک مورد مطالعه، دستگاه DGT (DGT Research Ltd, Lancaster, UK) با لایه پخشیدگی دارای ضخامت ۹۴/۰ میلی متر (ژل بعلاوه فیلتر) و یک لایه پیوندی فری هیدریت، برای تعیین فسفر فراهم خاک‌ها مورد استفاده قرار گرفت. این آزمایش با دو تکرار انجام شد. DGT باید در خاک با محتوای رطوبتی بین ۸۰ تا ۱۰۰ درصد ظرفیت نگهداری آب قرار داده شود. بر این اساس، ۱۰۰ گرم از نمونه‌های خاک (خاک هوا خشک) وزن شدند و پس از انتقال به ظروف مناسب، به روش اشباع از کف، به نقطه اشباع رسانده شدند. سپس ظروف محتوی خاک اشباع شده جهت ایجاد حالت تعادل، به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از گذشت این مدت، دستگاه‌های DGT کار گذاشته شدند. پس از ۲۴ ساعت، دستگاه ها از روی خاک های مورد مطالعه برداشته شدند و خاک چسبیده به آنها با جریان آرام آب دوبار تقطیر شسته شد. سپس دستگاه‌های DGT باز شدند و ژل جاذب جدا و در یک میلی‌لیتر از اسید نیتریک هفت درصد شسته شد. بعد از ۲۴ ساعت قرارگیری در اسید، ژل پیوندی حذف گردید و یک میلی لیتر شوینده (اسید نیتریک) با ۵/۹ میلی لیتر آب دوبار تقطیر رقیق‌سازی شد و سپس محتوای فسفر نمونه ها به روش مورفی و ریلی (۱۹۶۲) اندازه گیری گردید.مقدار عنصر تجمع یافته در ژل پیوندی (M) از طریق معادله (۳) محاسبه می‌گردد (زانگ و همکاران، ۲۰۰۴). با به دست آوردن M، غلظت متوسط عنصر در یک بازه زمانی مشخص در سطح مشترک لایه ژل DGT و خاک با استفاده از معادله (۵) تعیین می‌شود.

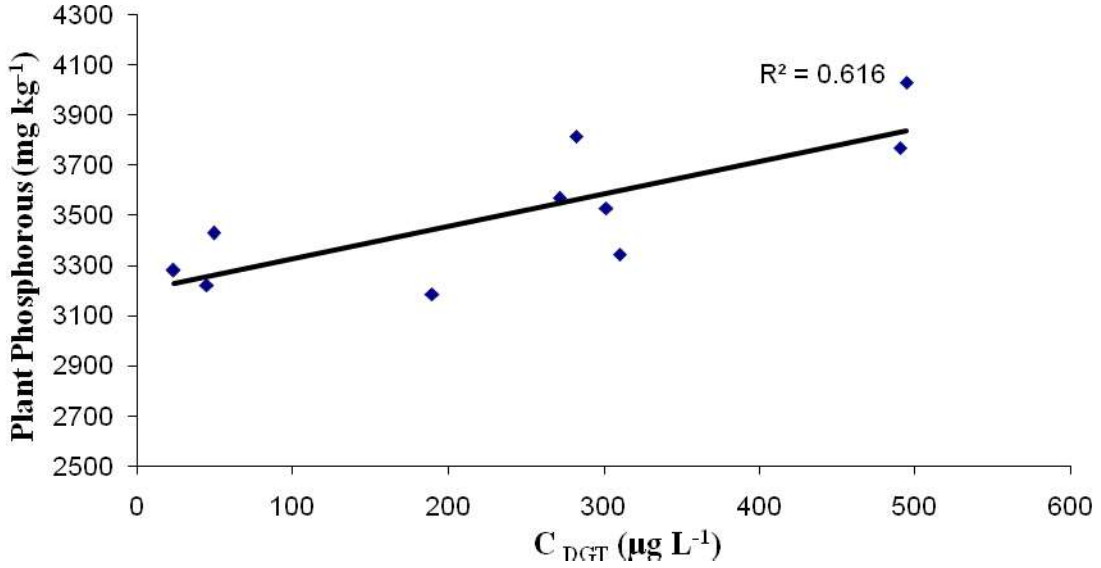
نتایج و بحث

خاکهای مورد آزمایش جزو خاکهای غیر شور محسوب می‌شوند که تغییرات آهک و سایر خصوصیات در آنها زیاد است. مقدار فسفر خاکها از مقادیر نسبتاً مناسب تا زیاد تغییر می‌کند به همین دلیل تصمیم گرفته شد به خاکها کود فسفر داده نشود.

جدول ۱ دامنه تغییرات برخی خصوصیات خاک

پارامتر	واحد	دامنه تغییرات
pH		۶/۷-۳/۷
EC	dS m^{-1}	۲۱/۳-۹۶/۰
P	mg kg^{-1}	۰/۳۸-۵/۱۳
K	mg kg^{-1}	۴۷۰-۲۴۳
N	mg kg^{-1}	۱۲۶۰-۴۲۰
$CaCO_3$	%	۹/۳۶-۸۰/۵
Sand	%	۶۳-۲۳
Silt	%	۲۹-۱۵
Claty	%	۴۸-۲۰

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود همبستگی نسبتاً مناسبی (R^2=۰.۶۲) بین میزان جذب فسفر توسط گیاه گندم در خاکهای مختلف و غلظت برآورد شده توسط روش DGT وجود دارد که می‌تواند حاکی از یک روند صعودی بین این دو پارامتر مذکور باشد. به طوریکه با افزایش غلظت فسفر در خاک میزان جذب آن توسط گیاه افزایش می‌یابد.



با میزان جذب توسط گیاه گندم DGT شکل ۱ همبستگی بین غلظت فسفر برآورد شده با روش

با اینکه پژوهش‌ها با استفاده از روش DGT برای فسفر خیلی محدود است و جامعیت پیدا نکرده است ولی نتایج مشابه‌ای توسط زانگ و همکاران(۲۰۰۱) برای برخی کاتیونهای فلزی مثل مس با جذب گیاه گزارش شد. گزارشات مختلفی وجود دارد که بیانگر عدم تطابق بین برداشت گیاه با روشهای رایج اندازه‌گیری فسفر قابل استفاده خاک است(Bertrand *et al* ۲۰۰۳). لذا استفاده از روش DGT نسبت به سایر روشها می‌تواند ارجحیت داشته باشد. با توجه به اینکه دستگاه DGT نقش "سینک[۹۲]" را برای فسفرخاک بازی می‌کند لذا بحث ظرفیت بافری خاک در عرضه فسفر به گیاه راحتر قابل بررسی و مطالعه می‌باشد. البته هدف از این مقاله تایید دقیق آماری برازش این روش با نیاز گیاه نیست، ولی با این اطلاعات می‌توان مهر تاییدی بر امکان استفاده از این روش جدید برای برآورد میزان فسفر قابل استفاده در خاکهای آهکی با pH نسبتاً زیاد همانند (سایر خاکهای غیر آهکی مطالعه شده) زد. همچنین مقایسه این روش با روشهای دیگر تعیین فرم قابل استفاده فسفر در خاک می‌تواند بیشتر روشنگر اهمیت استفاده از روش DGT باشد که در مقاله اصلی به آن اشاره خواهد شد.

نتیجه گیری نهایی

اولاً، روش DGT به عنوان یک روش نوین برای برآورد فسفر قابل استفاده خاک قابل مطالعه بیشتر است و در آینده توجهات بیشتری را جلب خواهد کرد. ثانیاً، امکان استفاده از روش DGT در خاکهای آهکی مناطق کشور ما برای مطالعه دقیقتر فرم فراهم فسفر وجود دارد.

منابع

Bertrand I, Holloway RE, Armstrong RD, McLaughlin MJ ۲۰۰۲.Chemical characteristics of phosphorus inalkaline soils from southern Australia. Australian Journal of Soil Research ۴۱ : ۶۱ - ۷۶.

Davison, W. & Zhang, H. ۱۹۹۴.In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. Nature, ۳۶۷(۶۴۶۳), ۵۴۶-۵۴۸..

Mason S.D., Hamon, R.E, Zhang, H., Anderson, J. ۲۰۰۸. Investigating chemical constraints to the measurement of phosphorus in soils using DGT (Diffusive Gradients in Thin-films) and resin methods. Talanta. ۷۴ : ۷۷۹-۷۸۷.

Mason, S.D, McNeill, A., McLaughlin, M.J., Zang, H. ۲۰۱۰. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin-films (DGT) and extraction methods. ۱۹th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. ۱-۶ August. Brisbane, Australia.

Six L, Smolders E, Merckx R ۲۰۱۳ The performance of DGTversus conventional soil phosphorus tests in tropical soilsmaizeand rice responses to P application. Plant Soil ۳۶۶ :۴۹

[۹۲] Sink

Tandy, S., Mundus, S., Yngvesson, J., Bang, T. C., Lombi, E., Schjoerring, J. K. & Husted, S. ۲۰۱۱. The use of DGT for prediction of plant available copper, zinc and phosphorus in agricultural soils. Plant and Soil, ۳۴۶(۱-۲), ۱۶۷-۱۸۰.

Zhang H.; Davison W. ۱۹۹۵: Performance characteristics of diffusion gradients in thin films forthe in situ measurement of trace metals in aqueous solution. Anal Chem. ۶۷:۳۳۹۱-۴۰۰.

Zhang H.; Zhao F.J.; Sun B.; Davison W.; McGrath S.P. ۲۰۰۱: A new method to measureeffective soil solution concentration predicts copper availability to plants. Environ. Sci. & Technol.۳۵: ۲۶۰۲-۲۶۰۷.

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. & Kobayashi, T. ۱۹۹۸. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT.AnalyticaChimicaActa, ۳۷۰(۱), ۲۹-۳۸.

Zhang, H., Zhao, F.-J., Sun, B., Davison, W. & McGrath, S. P. ۲۰۰۱. A New Method to Measure Effective Soil Solution Concentration Predicts Copper Availability to Plants. Environmental Science & Technology, ۳۵(۱۲), ۲۶۰۲-۲۶۰۷

Abstract

The current extraction methods are useful for determining P availability in some of soils, but they are less accurate in predicting available P on particular soil types, such as alkaline calcareous soils.A more recent development is the Diffuse Gradients in Thin Films test (DGT). The main objective of this article is to introduce of the DGT technique as a method to determine P availability in some calcareous soils. An experiment was conducted with ۱۰ different soils to determine P concentration by DGT technique. Also, a greenhouse experiment wasseparately carried out with these ۱۰ soils which they were planted with wheat. The correlation between P concentration measured by DGT and P plant uptake was determined. As a result, it is possible to use DGT technique to study P availability in our alkaline calcareous soils.