

تعیین فسفر خاک با روش گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT) در برخی خاک‌های آهکی

رضا خراسانی^{۱*}، اکرم حلاج نیا^۲، حدیثه رحمانی^۳، حمیدرضا محمد پوران^۴

۱. دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴. محقق، انستیتو مطالعات خاورمیانه، دانشگاه لندن

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۲۵ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۱/۲۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۲/۳)

چکیده

گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT) به‌عنوان یک روش تعیین فسفر در برخی از خاک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش در ۱۰ خاک آهکی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت، میزان استخراج فسفر توسط این روش با ۵ روش مختلف دیگر و میزان فسفر جذب‌شده توسط گیاه گندم در یک آزمایش گلدانی در گلخانه مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد با توجه به تنوع زیاد خاک‌ها، مقدار غلظت فسفر قابل‌استخراج با روش DGT (C_{DGT}) دارای دامنه گسترده بین ۲۳/۴ تا ۴۹۴/۶ میکروگرم بر لیتر بود. به علت این تغییرات زیاد، همبستگی قوی بین فسفر استخراج‌شده توسط روش DGT با سایر روش‌ها و جذب فسفر گیاه مشاهده نشد؛ اما با بررسی جداگانه خاک‌هایی با C_{DGT} کم این همبستگی‌ها افزایش چشم‌گیری داشت. لذا می‌توان گفت روش DGT برای ارزیابی فسفر در خاک‌های آهکی با C_{DGT} کمتر از ۲۵۰ $\mu\text{g/l}$ به دلیل همبستگی بیشتر این روش با سایر روش‌های ارزیابی فسفر و به‌ویژه جذب فسفر گیاه، قابل توصیه است.

واژه‌های کلیدی: جزء بندی فسفر، جذب فسفر، روش استخراج فسفر، فسفر قابل‌استفاده

مقدمه

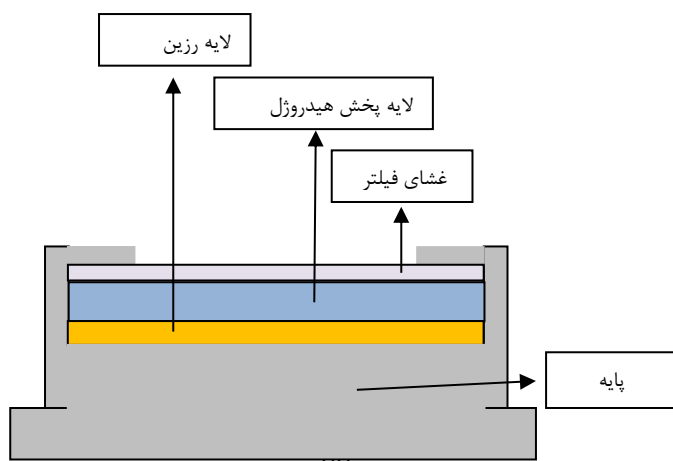
فسفر یکی از مهم‌ترین عناصر غذایی محدودکننده رشد گیاهان است (Grant *et al.*, 2005). آزمون فسفر خاک برای تعیین حدود بحرانی، کفایت و کمبود بر پایه اندازه‌گیری فسفر خاک با روش‌های مختلف استوار است. اغلب این روش‌ها بر مبنای عصاره‌گیری توسط محلول‌های شیمیایی هستند. برخی از روش‌ها نیز بر اساس مکانیسم جذب فسفر در یک مخزن عمل می‌کنند (Mason and McNeill 2008). به‌عنوان مثال روش گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT)^۱ در این گروه قرار می‌گیرد. گرادیان پخشیدگی در لایه نازک یک تکنیک نسبتاً جدید برای اندازه‌گیری عناصر هست که ابتدا به‌طور موفقیت‌آمیزی برای سیستم‌های آبی به‌کاربرده شد (Zhang *et al.*, 1998). اولین بار در اواخر دهه نود میلادی تکنیک گرادیان پخشیدگی در لایه نازک (DGT) توسط Davison, and Zhang (1995) برای تعیین مقدار عناصر سنگین در محلول‌های آبی معرفی شد. در مراحل اولیه، روش DGT بیشتر برای مطالعه کاتیون‌های فلزی در آب کاربرد داشت. با

تغییراتی در ماهیت و نوع موادی که به‌عنوان 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^۲ توسط Zhang *et al.* (1998). منتشر شد. DGT اخیراً برای تخمین غلظت فسفر قابل‌استفاده در خاک‌ها نیز تطبیق یافته است (Burkitt *et al.*, 2016). این تکنیک تلاش می‌کند تا فرآیندهای فیزیکی-شیمیایی مؤثر بر جذب املاح توسط ریشه‌های گیاه را شبیه‌سازی نماید (Heidari *et al.*, 2016). روش DGT می‌تواند ابزاری برای ارزیابی توانایی خاک در نگهداری فسفر، در پاسخ به جذب فسفر توسط گیاه باشد (Menzies *et al.*, 2005). DGT از سه لایه تشکیل شده است ۱- رزین، ۲- لایه پخش هیدروژل ۳- غشاء فیلتر (شکل (a)). در اندازه‌گیری فسفر از فری‌هیدریت که دارای گزینش-پذیری بسیار زیاد نسبت به فسفر است به‌عنوان رزین تبادل یونی استفاده می‌شود. در این روش لایه پخش هیدروژل برای کنترل پخشیدگی و انتقال یون‌ها تا لایه رزین تبادل یونی به‌کاررفته است (Zhang *et al.*, 1998).

* نویسنده مسئول: khorasani@um.ac.ir

1. Diffusive Gradients in Thin films

2. Ferrihydrite



شکل ۱. ساختار (a) و اندازه DGT (b)

(JENWAY)، بافت خاک به روش هیدرومتری، EC و pH به ترتیب در عصاره و گل اشباع (Mclean, 1982) و با استفاده از دستگاه‌های هدایت سنج الکتریکی (مدل JENWAY4310) و بی اچ متر (مدل METROHM632) تعیین شدند. گستره این ویژگی‌ها برای خاک‌های مورد مطالعه عبارت بودند از: آهک (۵/۸-۳۶/۹ درصد)، کربن آلی (۰/۳۳-۰/۹۶ درصد)، نیتروژن کل (۱۲۶۰-۴۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، پتاسیم قابل‌استفاده (۲۴۳-۴۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، EC (۰/۹۶-۳/۲۱ دسی‌زیمنس بر متر) و pH (۷/۳۰-۷/۵۷).

دامنه میزان فسفر قابل‌استفاده با روش اولسن ۱۳ تا ۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. مقادیر زیاد فسفر احتمالاً مربوط به کوددهی زمین‌های مورد مطالعه بوده است.

آزمایش گلدانی

گیاه گندم (رقم فلات) 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. بدین منظور، گلدان‌های چهار کیلوگرمی انتخاب و هر گلدان به ترتیب با ۴۰۰ گرم سنگریزه کف گلدان، سه کیلوگرم خاک هوا خشک و ۳۲۰ گرم شن شسته شده در روی خاک پر شد. سپس بذره‌های گندم در هر گلدان کاشته شد. پس از مدتی، گلدان‌ها در دو مرحله تنک شدند به طوری که تعداد گیاهان در هر گلدان به دو عدد تقلیل یافت. طی مرحله داشت، آبیاری در حد ظرفیت زراعی انجام شد. عناصر نیتروژن و پتاسیم بر اساس آزمون خاک به مقدار ثابت به خاک‌ها داده شد (به ترتیب ۱۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم از هر عنصر به ازای یک کیلوگرم خاک). چون فسفر باید توسط روش DGT اندازه‌گیری می‌شد به خاک‌های مختلف فسفر اضافه نشد.

مطالعه‌های گوناگونی به بررسی میزان کارایی این روش در تعیین فسفر خاک تحت شرایط مختلف پرداخته‌اند (Mason and McNeill, 2008; Mason *et al.*, 2010b; Santner *et al.*, 2015)؛ اما با توجه به جدید بودن این روش، به نظر می‌رسد همچنان پژوهش‌های بیشتری در زمینه بررسی میزان تطبیق‌پذیری این روش با انواع مختلف خاک‌ها خصوصاً خاک‌های آهکی کشور ایران نیاز است؛ بنابراین، هدف از این مطالعه، بررسی کاربرد روش DGT در ارزیابی فراهمی فسفر خاک برای گیاه گندم و مقایسه این روش با تعدادی از روش‌های مرسوم تعیین فسفر خاک است.

مواد و روش‌ها

برای بررسی امکان استفاده از دستگاه DGT در خاک‌های آهکی، تعداد ۱۰ نمونه خاک (با توجه به هزینه زیاد دستگاه DGT) 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. نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن، برای استفاده در آزمایش گلدانی از الک ۴ میلی‌متری (<۴) و برای مطالعات آزمایشگاهی از الک ۲ میلی‌متری (<۲) عبور داده شدند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اولیه خاک‌ها شامل میزان آهک به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون برگشتی با سود در حضور معرف فنل فتالین (FAO, 1990)، کربن آلی به روش واکلی و بلک (Walkley and Black, 1934)، نیتروژن کل به روش کجلدال (Bremner, 1970)، پتاسیم قابل‌استفاده به روش استات آمونیوم (Klute, 1986) و با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر (مدل

گیاهان ۴۹ روز پس از کشت برداشت شدند و میزان ماده خشک گیاهی (بخش هوایی و ریشه‌ها) اندازه‌گیری شد. به‌منظور اندازه‌گیری مقادیر فسفر نمونه‌های گیاهی، تجزیه نمونه‌ها به روش هضم خشک انجام شد و غلظت فسفر نمونه‌های گیاهی (Murphy and Riley, 1962) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل UV/VIS S 2000) اندازه‌گیری شد.

تعیین فسفر قابل‌استفاده خاک با روش‌های مختلف عصاره‌گیری فسفر قابل‌استفاده خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از پنج روش عصاره‌گیری تعیین شد. این روش‌ها شامل روش اولسن با استفاده از محلول بیکربنات سدیم ۰/۵ نرمال با pH=۸/۵ (Olsen et al., 1954)؛ روش کول‌ول که مشابه روش اولسن بوده و تنها تفاوت آن‌ها در زمان شیک نمونه‌ها است که در این روش ۱۶ ساعت بود (Colwell, 1936)؛ روش EDTA، با استفاده از محلول Na-EDTA با غلظت ۰/۰۲۵ مولار با pH=۷ (Ahmed and Islam, 1975)؛ روش سلطان‌پور، با استفاده از محلول بیکربنات آمونیوم یک مولار و DTPA با غلظت ۰/۰۰۵ با pH=۷/۶ (Soltanpour and Schwab, 1977) و روش کلرید کلسیم، با استفاده از محلول CaCl₂ با غلظت ۰/۰۱ مولار (Aslyng, 1964) بودند.

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" قابل بررسی است.

رابطه (۱) $J = D \frac{dc}{dx}$ در این معادله J مقدار جریان (mol cm⁻² s⁻¹)، D ضریب پخشیدگی (cm² s⁻¹)، C غلظت یون (mol cm⁻³)، x فاصله (cm) و $\frac{dc}{dx}$ شیب غلظتی است. اگر Δg برابر با مجموع ضخامت لایه هیدروژل پخشیدگی و غشای فیلتر (شکل (۱)) باشد که در واقع مسافت حرکت یون است، داریم:

رابطه (۲) $J = D \frac{C}{\Delta g}$

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

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

در این معادله، C غلظت عنصر در محلول شستشو (μg ml⁻¹)، V_{acid} حجم اسید استفاده‌شده (اسیدنیتریک) برای شستشو (یک میلی‌لیتر)، V_{gel} حجم ژل پیوندی و f_e فاکتور شستشو است. با محاسبه M و با داشتن سطح تماس (A) و زمان تماس (t) می‌توان جریان را به دست آورد:

رابطه (۴) $J = \frac{M}{A \cdot t}$

از تلفیق معادلات (۲) و (۴) می‌توان غلظت عنصر را به دست آورد:

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

A مساحت پنجره نمونه‌گیری DGT (cm²)، t مدت زمان به‌کارگیری دستگاه (s)، Δg ضخامت کل لایه ژل پخشیدگی و غشای فیلتر (cm) و D ضریب پخشیدگی عنصر موردنظر در ژل پخشیدگی (Zhang et al., 2004) است (۶/۰۵ × ۱۰^{-۶} cm² s⁻¹).

مقدار عنصر تجمع یافته در ژل پیوندی (M) از طریق معادله (۳) محاسبه شد. غلظت متوسط عنصر در یک بازه زمانی مشخص در سطح مشترک DGT و خاک (C_{DGT}, μg L⁻¹) با استفاده از معادله (۵) تعیین شد.

تعیین فسفر قابل‌استفاده خاک با روش‌های مختلف عصاره‌گیری

تعیین فسفر قابل‌استفاده خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از پنج روش عصاره‌گیری تعیین شد. این روش‌ها شامل روش اولسن با استفاده از محلول بیکربنات سدیم ۰/۵ نرمال با pH=۸/۵ (Olsen et al., 1954)؛ روش کول‌ول که مشابه روش اولسن بوده و تنها تفاوت آن‌ها در زمان شیک نمونه‌ها است که در این روش ۱۶ ساعت بود (Colwell, 1936)؛ روش EDTA، با استفاده از محلول Na-EDTA با غلظت ۰/۰۲۵ مولار با pH=۷ (Ahmed and Islam, 1975)؛ روش سلطان‌پور، با استفاده از محلول بیکربنات آمونیوم یک مولار و DTPA با غلظت ۰/۰۰۵ با pH=۷/۶ (Soltanpour and Schwab, 1977) و روش کلرید کلسیم، با استفاده از محلول CaCl₂ با غلظت ۰/۰۱ مولار (Aslyng, 1964) بودند.

آزمایش DGT

دستگاه‌های DGT از دانشگاه لنکاستر انگلیس (DGT Research Ltd, Lancaster, UK) تهیه شد. دستگاه DGT با لایه پخش هیدروژل دارای ضخامت ۰/۹۴ میلی‌متر (ژل پخشیدگی به‌علاوه فیلتر) و یک لایه پیوندی فری‌هیدریت، برای تعیین فسفر خاک‌ها مورد استفاده قرار گرفت. این آزمایش با دو تکرار انجام شد. دستگاه DGT در خاک با محتوای رطوبتی بین ۸۰ تا ۱۰۰ درصد ظرفیت نگهداری آب قرار داده شد (Hooda et al., 1999). بر این اساس ۱۰۰ گرم از هر نمونه خاک (هوا خشک) وزن شد و پس از انتقال به ظروف مناسب، به روش اشباع از کف، به نقطه اشباع رسانده شد. سپس ظروف محتوی خاک اشباع‌شده جهت ایجاد تعادل، به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از گذشت این مدت، دستگاه‌های DGT کار گذاشته شدند. قبل از کارگذاری هر دستگاه، به‌منظور اطمینان از تماس کامل دستگاه با خاک، پنجره DGT با خاک مرطوب آغشته شد و سپس دستگاه با فشار ملایم بر سطح خاک مرطوب قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت، دستگاه‌ها از روی خاک‌ها برداشته شدند و خاک چسبیده به آن‌ها را جدا شد و سپس دستگاه‌های DGT باز شدند و ژل پیوندی جدا و در یک

جزء بندی فسفر معدنی خاک

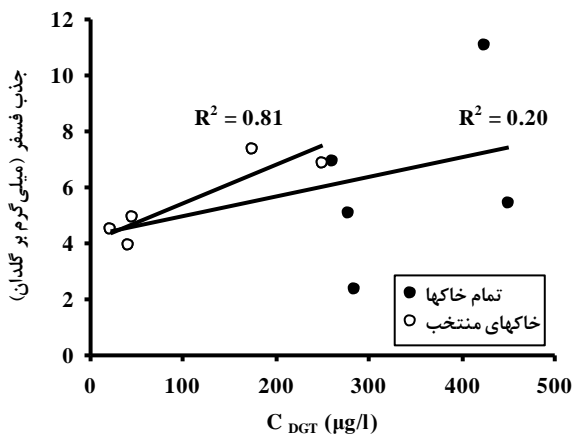
به منظور بررسی وجود ارتباط بین اشکال معدنی فسفر و فسفر استخراج شده به وسیله هر یک از عصاره گیرها، اشکال مختلف فسفر معدنی در خاک های مورد آزمایش به روش عصاره گیری متوالی (Jiang and Gu, 1989) جداسازی و تعیین شد. مطابق این روش، اشکال مختلف فسفر معدنی و عصاره گیرهای مورد استفاده برای هر شکل عبارتند از: ۱- دی کلسیم فسفات (DCP) (0.25 NaHCO_3 مولار و $\text{pH}=7/5$)، ۲- اکتا کلسیم فسفات (OCP) ($0.5 \text{ NH}_4\text{Ac}$ مولار و $\text{pH}=4/2$)، ۳- فسفات پیوند شده با آلومینیوم (Al-P) ($0.5 \text{ NH}_4\text{F}$ مولار و $\text{pH}=8/2$)، ۴- فسفات پیوند شده با آهن^۱ ($0.1 \text{ NaOH-Na}_2\text{CO}_3$) (Fe-P)، ۵- فسفر محبوس در اکسیدهای آهن^۲ (FeO-P) مولار ($0.3 \text{ Na}_2\text{Cit}$ مولار و $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{NaOH}$) و ۶- فسفر موجود در آپاتایت (R-P) ($0.5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ مولار). مقدار فسفر در هر یک از عصاره ها به روش رنگ سنجی (Murphy and Riley, 1962) اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

بررسی اولیه نتایج نشان داد که خاک های مختلف در مقادیر کم یا زیاد C_{DGT} رفتارهای متفاوتی را در همبستگی با سایر روش ها و پارامترهای خاک از خود نشان می دهند. به طوری که خاک های با C_{DGT} کمتر از $250 \mu\text{g/l}$ در این بررسی دارای رویکردی متفاوت و مشهود نسبت به خاک های دیگر بودند. مشاهده این مسئله در نوع خود جالب توجه بود؛ بنابراین برای ارزیابی دقیق تر، خاک ها به دو گروه "کل خاک ها" (الف) و خاک های دارای C_{DGT} کمتر از $250 \mu\text{g/l}$ "خاک های منتخب" (ب) تقسیم شدند.

شکل (۲)، رابطه بین جذب فسفر توسط گیاه گندم با غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT در خاک های مورد مطالعه را نشان می دهد. با افزایش مقادیر جذب فسفر در گیاه، غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT، در هر دو گروه تمامی خاک ها (گروه الف) و خاک های منتخب (گروه ب) افزایش یافت. باین حال، رابطه ضعیفی بین غلظت فسفر حاصل از روش DGT و جذب فسفر توسط گیاه، در گروه "الف" مشاهده شد ($R^2=0/20$) در حالی که مقدار R^2 متعلق به گروه "ب" برابر $0/81$ بود.

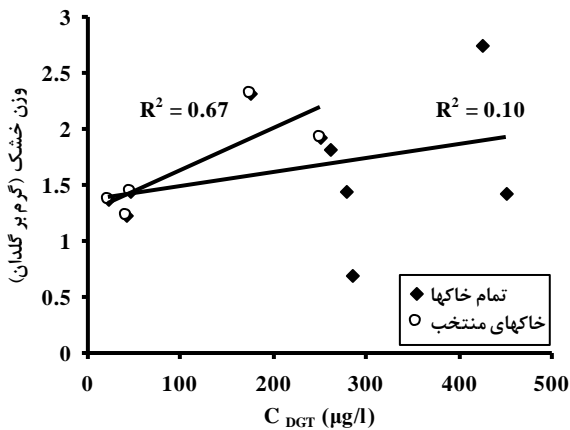
(santner *et al.*, 2015) در مطالعه ای مشابه نشان دادند با وجود همبستگی معنی دار بین غلظت فسفر DGT (C_{DGT}) با جذب فسفر توسط گیاه ذرت، رابطه این دو با هم برای همه نقاط کاملاً خطی نبود. به طوری که نقاط برای ۴ خاک از ۶ خاک بر روی یک خط راست قرار گرفت در حالی که نقاط ۲ خاک دیگر که دارای C_{DGT} بیشتر بودند رابطه را از حالت خطی خارج کردند. البته آن ها همچنین گزارش کردند که به دلیل کوتاه بودن دوره استقرار DGT در خاک (۲۴ ساعت)، مقادیر C_{DGT} برای پیش بینی مقدار فسفری که گیاهان می توانند از خاک بگیرند دقیق نیست. از سویی، برخی از پژوهشگران دیگر نشان دادند مقادیر C_{DGT} ۲۴ ساعته، پیش بینی خوبی را از کمبود فسفر و عملکرد نسبی ارائه می دهند (Degryse *et al.*, 2009; Mason *et al.*, 2010b).



شکل ۲- رابطه بین جذب فسفر توسط گیاه گندم با غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT

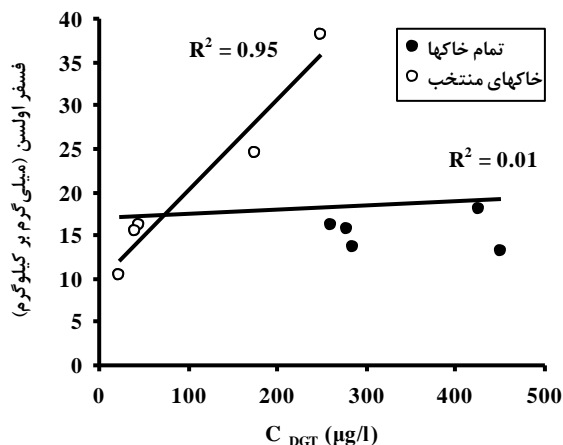
رابطه بین وزن خشک گیاه گندم با غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT در خاک های مورد مطالعه، در شکل (۳) نشان داده شده است. رابطه مثبتی بین غلظت فسفر حاصل از روش DGT با وزن خشک گیاه، در دو گروه تمام خاک ها (الف) و خاک های منتخب (ب) مورد آزمایش مشاهده شد. باین حال، مقدار R^2 در گروه "ب" ($R^2=0/67$) بیشتر از گروه "الف" ($R^2=0/10$) بود. همبستگی زیادتر خاک های گروه "ب" که دارای C_{DGT} کمتری هستند با وزن خشک گیاه می تواند گویای انطباق بیشتر روش DGT در این خاک ها باشد. Mason *et al.* (2010b) طی پژوهشی به بررسی پاسخ گندم به کاربرد فسفر تحت شرایط مزرعه و پیش بینی این پاسخ با استفاده از روش DGT و برخی روش های عصاره گیری دیگر پرداختند. بر اساس نتایج حاصل از مطالعه آن ها، روش DGT در پیش بینی پاسخ گندم به کاربرد کود فسفر موفق بود به طوری که در تخمین تولید

1. Non occluded Fe bound P
2. Occluded Fe



شکل ۳- رابطه بین وزن خشک گیاه گندم با غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT

رابطه بین غلظت فسفر برآورد شده به روش اولسن به‌عنوان روش رایج و روش DGT در خاک‌های مورد مطالعه در شکل (۴) نشان داده شده است. بر اساس نتایج، رابطه بین غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT با فسفر استخراج شده به روش اولسن در هر دو گروه خاک‌های مورد مطالعه مثبت بود، هرچند این رابطه در گروه الف به شدت ضعیف ($R^2=0/01$) و غیر معنی‌دار بود در مقابل، در گروه "ب" بسیار قوی ($R^2=0/95$) و در سطح یک درصد معنی‌دار بود. زیاد بودن ضریب تعیین در خاک‌های گروه ب حاکی از انطباق نزدیک‌تر دو روش در برآورد فسفر خاک است. به عبارت دیگر می‌توان گفت خاک‌هایی با C_{DGT} کمتر رابطه نزدیک‌تری با روش اولسن دارند.



شکل ۴- رابطه بین غلظت فسفر برآورد شده به روش اولسن و DGT

در جدول (۱)، ضرایب همبستگی بین غلظت فسفر حاصل از روش DGT با غلظت فسفر حاصل از روش‌های مختلف عصاره‌گیری ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، بالاترین ضرایب همبستگی، بین غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT و غلظت فسفر حاصل از روش‌های عصاره‌گیری

ماده خشک اولیه در مکان‌های انتخابی مورد مطالعه منجر به ایجاد ضرایب تعیین زیاد شد. بر اساس C_{DGT} پاسخ گندم به کود فسفر را در ۱۸ مکان از ۲۰ مکان مورد مطالعه (۹۰ درصد نمونه‌ها) به درستی پیش‌بینی شد. در مطالعه مذکور روش کول-ول، پیش‌بینی ضعیفی از پاسخ گندم به فسفر، تحت شرایط مزرعه، در گستره وسیعی از انواع خاک‌های مختلف داشت. اصلاح روش کول‌ول با اندازه‌گیری شاخص بافیری فسفر PBI^۱، نتایج آن‌ها را بهبود بخشید، اما باز هم این روش تنها دارای توانایی متوسطی برای پیش‌بینی پاسخ گیاه بود. Mason and McNeill (2008) نیز طی مطالعه‌ای به بررسی و اعتبارسنجی دقت DGT در ارزیابی فراهمی فسفر و پاسخ گیاه به کاربرد کود فسفر در ۲۰ مزرعه (شامل ۱۶ مزرعه گندم، دو مزرعه جو، یک مزرعه کانولا و یک مزرعه جو دوسر) واقع در استرالیا جنوبی پرداختند؛ در مطالعه آن‌ها اندازه‌گیری فسفر فراهم با استفاده از روش‌های کول‌ول، رزین و DGT انجام شد؛ نتایج مطالعه آن‌ها، ضریب تعیین معنی‌داری را در رابطه رگرسیونی (R^2) برای فسفر کول‌ول نشان نداد که این امر، ناکارآمد بودن این آزمون خاک را در خاک‌های مختلف، جهت پیش‌بینی پاسخ وزن خشک مشخص نمود؛ آن‌ها ارجحیت روش DGT را در مقایسه با دیگر آزمون‌های خاک، در پیش‌بینی پاسخ گیاه به فسفر برای گستره-ای از انواع مختلف خاک‌ها، گزارش نمودند. همچنین، Mason et al. (2010a) با انجام پژوهشی، گسترش استفاده از روش DGT برای ارزیابی نیاز فسفر برای انواع مختلف گیاهان (گندم، جو، کانولا و نخودفرنگی) را مورد ارزیابی قرار داد و روابط بین فسفر قابل استفاده اندازه‌گیری شده توسط سه روش DGT، رزین و کول‌ول (با و بدون شاخص بافیری فسفر) را با پاسخ رشدی (وزن خشک) گیاهان مذکور به کود فسفر، تحت شرایط مزرعه مقایسه نمودند. آنالیز رگرسیون تولید ماده خشک اولیه ثابت کرد که روش DGT پاسخ گندم نسبت به فسفر به کار رفته را با دقتی بیشتر از روش‌های کول‌ول و رزین پیش‌بینی نمود. با استفاده از رگرسیون، روش DGT حدود ۷۵ درصد از تغییرات وزن خشک اولیه را پوشش داد. درحالی‌که روابط رگرسیونی معنی‌دار دیگری برای سایر روش‌ها مشاهده نشد. درنهایت، مشاهدات آن‌ها نشان دادند که تکنیک DGT می‌تواند فسفر فراهم گیاه را در خاک‌ها مختلف، به‌طور معنی‌داری با دقتی بیشتر نسبت به دیگر روش‌های آزمون فسفر خاک ارزیابی نماید.

1. Phosphorus Buffering Index

سلطانپور، EDTA و کلرید کلسیم) در گروه تمامی خاک‌ها، هیچ نوع همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد. در گروه خاک‌های غیر منتخب (خاک‌هایی با C_{DGT} بیشتر) نیز به جز روش کلرید کلسیم (در سطح ۵ درصد)، همبستگی معنی‌داری بین غلظت فسفر حاصل از روش DGT با سایر روش‌ها مشاهده نگردید، این درحالی‌که است که در گروه خاک‌های منتخب، عدم وجود همبستگی معنی‌دار تنها متعلق به رابطه فسفر حاصل از روش DGT با روش کلرید کلسیم بود.

کولول، سلطانپور و EDTA در گروه "ب" (خاک‌های منتخب) مشاهده شد که این همبستگی‌های مثبت همگی در سطح یک درصد معنی‌دار بودند. در این میان، بالاترین ضریب همبستگی بین غلظت فسفر حاصل از روش DGT با روش عصاره‌گیری EDTA (۰/۹۴) مشاهده شد. همچنین، بین فسفر برآورد شده به روش DGT و روش کلرید کلسیم در گروه خاک‌های منتخب، همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد. بین غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT و سایر روش‌های استخراج فسفر (کولول،

جدول ۱. ضرایب همبستگی بین غلظت فسفر برآورد شده به روش DGT با فسفر برآورد شده توسط روش‌های مختلف استخراج فسفر فراهم خاک

کلرید کلسیم	EDTA	Soltanpour	Colwell	C_{DGT} ($\mu\text{g/l}$)
-۰/۰۳ns	۰/۴۱ns	-۰/۱۱ns	-۰/۱۸ns	تمام خاک‌ها
۰/۲۲ns	۰/۹۴**	۰/۸۲**	۰/۸۰**	خاک‌های منتخب
-۰/۶۱*	۰/۰۹ns	۰/۵۷ns	-۰/۲۸ns	خاک‌های غیرمنتخب

پیوندیافته با اکسیدهای آهن به دلیل مقدار بسیار کم قابل اندازه‌گیری نبود. نتایج اندازه‌گیری اشکال مختلف معدنی فسفر نشان داد که در همه خاک‌ها سهم فسفر نسبت به کل در جزءهای دی کلسیم فسفات و پیوند شده یا آلومنیوم حدوداً کمتر از ۵ درصد و در جزءهای محبوس در اکسیدهای آهن (جزء پنجم) و به شکل آپاتیت بیش از ۳۰ درصد بود به طوری‌که بیش از ۶۵ درصد فسفر در این خاک‌ها به شکل‌های محبوس در اکسیدهای آهن و آپاتیت وجود داشت. مقدار فسفر به شکل دی کلسیم فسفات در خاک‌ها بین ۱۴ تا ۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر کرد.

جالب‌توجه این‌که مقایسه مقادیر اشکال مختلف فسفر معدنی در دو گروه خاک نشان داد که دو جزء تقریباً فراهم‌تر فسفر یعنی اکتا کلسیم فسفات (OCP) و فسفات‌های آلومنیوم (Al-P) در گروه خاک‌های منتخب به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از خاک‌های غیر منتخب بود. لذا می‌توان گفت خاک‌هایی که دارای C_{DGT} کم می‌باشند (خاک‌های منتخب)، مقدار اجزای اکتا کلسیم فسفات و فسفات‌های آلومنیوم در آن‌ها زیاده‌تر از سایر خاک‌ها (خاک‌های غیرمنتخب) است.

با توجه به دسته‌بندی خاک‌ها همبستگی بین اشکال مختلف فسفر معدنی با مقدار فسفر استخراج‌شده با عصاره‌گیریهای مختلف در دو گروه نیز جداگانه تعیین شد (جدول ۳). نتایج نشان داد که در خاک‌های غیر منتخب همبستگی معنی‌داری بین اشکال مختلف فسفر معدنی با مقدار فسفر استخراج‌شده با عصاره‌گیریهای مختلف وجود نداشت (نتایج

بر اساس جدول (۱) معنی‌دار نبودن رابطه بین C_{DGT} با اکثر روش‌های اندازه‌گیری و همچنین منفی بودن ضریب همبستگی در خاک‌های غیرمنتخب و کل خاک‌ها حاکی از عدم انطباق این روش‌ها با روش DGT است که بیانگر تفاوت رفتار در خاک‌های منتخب و غیرمنتخب است. برای ارزیابی این تفاوت و پیدا کردن علت آن به دو صورت عمل شد. ابتدا با بررسی پارامترهای تأثیرگذار در فراهمی فسفر خاک (درصد رس، میزان آهک، ماده آلی، pH و غیره) و تعیین ضریب همبستگی آن‌ها به‌صورت مجزا در خاک‌های منتخب و غیرمنتخب مشخص شد که اولاً تمایز خاصی بین این دو گروه از نظر مقادیر مطلق وجود نداشت و ثانیاً همبستگی آماری معنی‌داری بین پارامترهای مختلف خاک و C_{DGT} (فسفر) در هر دو گروه خاک‌های منتخب و غیرمنتخب مشاهده نشد. در نتیجه علت تفاوت رفتار این دو گروه به‌طور مستند مشخص نشد. در همین راستا، در مرحله بعد با مطالعه جزءبندی^۱ فسفر معدنی به تفاوت گروه منتخب و غیرمنتخب پرداخته شد که نتایج آن در زیر آورده شده است.

اشکال مختلف فسفر معدنی

توزیع اشکال مختلف فسفر معدنی در خاک‌های مورد مطالعه در دو گروه مجزا خاک‌های منتخب و خاک‌های غیر منتخب در جدول (۲) نشان داده شده است.

شکل فسفر پیوند شده با آهن (فرکشن جزء چهارم) فرم

DGT و عصاره گیرهای مورد مطالعه در خاک‌هایی که مقدار فسفر در شکل اکتا کلسیم فسفات زیاد است تقریباً یکسان عمل کرده و عمدتاً از این جزء فسفر را استخراج می‌کنند. به عبارت دیگر، فسفر در شکل اکتا کلسیم فسفات شکل قابل استخراج با عصاره گیرهای مورد مطالعه و در نتیجه شکل قابل استفاده گیاه می‌باشد.

به صورت جدول آورده نشده است). همبستگی معنی داری بین فسفر به شکل اکتا کلسیم فسفات که یک جزء با فراهمی نسبتاً زیاد می‌باشد با فسفر قابل استخراج با DGT، EDTA، اولسن و سلطان پور و در خاک‌های منتخب وجود داشت. با توجه به همبستگی زیاد فسفر قابل استخراج با عصاره گیرهای مختلف و مقدار فسفر در جزء اکتا کلسیم فسفات می‌توان نتیجه گرفت که

جدول ۲. توزیع اشکال مختلف فسفر معدنی در خاک‌های مورد مطالعه

DCP	OCP	Al-P	FeO-P	R-P	
(mg kg ⁻¹)					
۱۹/۹	۱۷۵/۷	۸/۷	۳۰۶/۰	۳۲۶/۴	خاک‌های غیر منتخب
۱۴/۳	۱۵۰/۰	۹/۹	۲۸۱/۶	۳۲۹/۰	
۱۲/۴	۱۴۷/۷	۱۲/۰	۴۰۹/۸	۳۲۵/۸	
۲۷/۸	۱۱۵/۳	۸/۶	۳۱۸/۴	۳۳۷/۲	
۷/۰	۱۲۱/۸	۴/۴	۲۵۶/۰	۲۶۶/۱	
۸/۷	۲۸۴/۶	۲۰/۴	۳۴۹/۹	۳۴۰/۶	
۲۰/۵	۲۴۱/۶	۳۹/۹	۳۰۰/۸	۲۲۷/۸	خاک‌های منتخب
۱۶/۲	۲۴۰/۰	۴۱/۷	۲۸۱/۱	۳۶۱/۰	
۱۴/۲	۲۰۵/۰	۲۵/۲	۳۱۶/۷	۲۶۱/۳	
۲۴/۷	۲۰۱/۲	۴۱/۰	۲۸۳/۱	۲۴۵/۲	

دی کلسیم فسفات (DCP)، اکتا کلسیم فسفات (OCP)، فسفات پیوند شده با آلومینیوم (Al-P)، فسفات پیوند شده با آهن (Fe-P)، فسفر محبوس در اکسیدهای آهن (FeO-P)، فسفر موجود در آپاتیت (R-P)

جدول ۳. ضرایب همبستگی بین اشکال مختلف فسفر معدنی در خاک‌های منتخب با مقدار فسفر استخراج شده با عصاره گیرهای مختلف

DCP	OCP	Al-P	FeO-P	R-P	Total	
-۰/۵۶۲	*۰/۸۹۰	-۰/۵۰۵	۰/۷۶۴	۰/۱۸۳	۰/۶۰۵	DGT
-۰/۵۳۶	*۰/۹۲۲	-۰/۳۸۷	۰/۶۶۵	۰/۲۴۶	۰/۶۴۴	Olsen
-۰/۲۴۵	۰/۷۴۹	-۰/۲۷۰	۰/۵۲۵	۰/۱۹۰	۰/۵۲۹	Colwell
-۰/۵۰۰	**۰/۹۶۴	-۰/۱۷۸	۰/۴۳۶	۰/۵۹۳	۰/۸۴۴	Soltanpour
-۰/۶۱۷	**۰/۹۶۵	-۰/۴۷۵	۰/۷۱۳	۰/۴۵۸	۰/۸۰۱	EDTA
-۰/۴۹۴	۰/۰۷۴	-۰/۲۷۶	-۰/۰۹۴	-۰/۳۰۴	-۰/۱۴۰	CaCl ₂
-۰/۶۷۵	۰/۷۵۴	-۰/۴۲۱	۰/۴۷۸	*۰/۸۸۳	*۰/۹۳۳	Plant-P

*معنی داری در سطح ۰/۰۵ درصد، **معنی داری در سطح ۰/۰۱ درصد، سایر اعداد معنی دار نیستند

دی کلسیم فسفات (DCP)، اکتا کلسیم فسفات (OCP)، فسفات پیوند شده با آلومینیوم (Al-P)، فسفات پیوند شده با آهن (Fe-P)، فسفر محبوس در اکسیدهای آهن (FeO-P)، فسفر موجود در آپاتیت (R-P)، مجموع اجزاء (Total)

نتیجه گیری نهایی

منتخب داشتن مقادیر زیاد اکتا کلسیم فسفات (OCP) و فسفات‌های آلومینیوم (Al-P) بود که در تأمین فسفر فراهم نقش بسزایی دارند. برعکس در خاک‌هایی با CDGT زیاد (غیرمنتخب) هیچ‌گونه انطباقی با نیاز گیاه مشاهده نشد و حتی می‌توان گفت علت عدم تطابق کل خاک‌ها نیز خصوصیات متفاوت و پراکنده آن‌ها محسوب می‌شد. همچنین در بخش خاک‌های غیر منتخب هیچ‌گونه همبستگی معنی داری بین گونه‌های مختلف شیمیایی و فسفر قابل استخراج با روش‌های مختلف و همچنین جذب فسفر وجود نداشت. البته از نظر

جمع‌بندی نتایج نشان می‌دهد در خاک‌های مورد مطالعه همبستگی قوی بین غلظت فسفر تعیین شده با روش DGT با جذب فسفر و وزن خشک گیاه مشاهده نشد. از طرف دیگر با بررسی دقیق‌تر مشاهده شد برای خاک‌هایی که دارای CDGT کمتری بودند (خاک‌های منتخب) همبستگی‌های مذکور به طور چشمگیری افزایش یافت، به طوری که با بررسی جداگانه آن‌ها مشخص شد روش DGT قادر به تخمین نیاز گیاه به فسفر است. در بررسی علت این امر، مهم‌ترین ویژگی مشترک خاک‌های

توجه به هدف اصلی آن که بررسی امکان‌سنجی کاربرد روش DGT بود، می‌تواند سر نخ خوبی برای مطالعات بعدی باشد.

آماري نمی‌توان این یافته‌ها را به‌عنوان یک نتیجه‌گیری جامع و قطعی برای کل خاک‌های آهکی پذیرفت، اما نتایج این مقاله با

REFERENCES

- Ahmed, B. and Islam, A. (1975). The use of sodium EDTA as an extractant for determining available phosphate in soil. *Geoderma*, 14, 261-265.
- Aslyng, H.C. (1964). Phosphate potential and phosphate status of soils. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 14, 261-285.
- Bremner, J. M. (1970). Nitrogen total, regular kjeldahl method. In *Methods of soil analysis, part 2: Chemical and microbiological properties*. (2nd ed.) Agronomy, 9(1). (pp. 610-616). A.S.A. Soil Science Society of America. Inc. Madison Publisher, Wisconsin, USA.
- Burkitt, L. L., Mason, S. D., Dougherty, W. J. and Sale, P. W. G. (2016). The ability of the DGT soil phosphorus test to predict pasture response in Australian pasture soils—a preliminary assessment. *Soil Use and Management*, 32, 27–35.
- Colwell, J. D. (1963). The estimation of the phosphorus fertilizer requirements of wheat in Southern New South Wales by soil analysis. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry*, 3, 190-197.
- Degryse, F., Smolders, E., Zhang, H. and Davison, W. (2009). Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, 6, 198–218.
- FAO. (1990). Management of gypsiferous soils. *Soil Bulletin*, 62, Feed and Agriculture Organization, Rome, Italy.
- Grant, C., Bittman, S., Montreal, M., Plenchette, C. and Morel, C. (2005). Soil and fertilizer phosphorus: Effects on plant P supply and mycorrhizal development. *Canadian Journal of Plant Science*, 85(1), 3-14.
- Heidari, S., Reyhanitabar, A. and Oustan, S. (2016). The Comparison of Olsen, DMT-HFO and DGT Methods for Assessment of Plant Available Phosphorus in Soils. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 6(1), 27-34.
- Hooda, P., Zhang, H., Davison, W. and Edwards, A.C. (1999). Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils. *European Journal of Soil Science*, 50, 285–294.
- Jiang, B. and Gu, Y. (1989). A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils. *Fertilizer Research*, 20, 159-165.
- Klute, A. (1986). *Methods of soil analysis, part 1: Physical and mineralogical methods* (2nd ed.). ASA. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA: Madison.
- Mason, S. and McNeill, A. (2008). Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) as a technique for accurately predicting Phosphorus fertiliser requirements. In: *14th Australian Society of Agronomy Conference*, 21-25 Sept., Adelaide.
- Mason, S., McNeill, A. and McLaughlin, M. J. (2010a). Expanding the use of Diffusive Gradients in Thin-Films (DGT) for assessing phosphorus requirements of different crop types. *N.Z. Grasslands. In: 15th Australian Society of Agronomy Conference*, 15-18 Nov., Lincoln University, Christchurch.
- Mason, S., McNeill, A., McLaughlin, M. J. and Zhang, H. (2010b). Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin-films (DGT) and extraction methods. *Plant and Soil*, 337, 243–258.
- Mclean, E.O. (1982). Soil pH and lime requirement. In *Methods of soil analysis, part 2: Chemical and microbial properties*. (2nd ed.) Agronomy, 9(1). ASA. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA: Madison.
- Menzies, N. W., Kusumo, B. and Moody, P. W. (2005). Assessment of P availability in heavily fertilized soils using the diffusive gradient in thin films (DGT) technique. *Plant and Soil*, 269, 1–9.
- Murphy, J. and Riley, H. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S. and Dean, L. A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circular*. Government. Printing Office, Washington D.C., 939, 1-19.
- Santner, J., Mannel, M. D., Burrell, L., Hoefler, C., Kreuzeder, A. and Wenzel, W. W. (2015). Phosphorus uptake by Zea mays L. is quantitatively predicted by infinite sink extraction of soil P. *Plant and Soil*, 386, 371–383.
- Soltanpour, P. N. and Schwab, A. P. (1977). A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8, 195-207.
- Walkley, A. and Black, I. A. (1934). Method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*, 63, 251-263.
- Zhang, H., Lombi, E., Smolders, E. and McGrath, S. (2004). Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin films. *Environmental Science and Technology*, 38(13), 3608–3613.
- Zhang, H. and Davison, W. (1995). Performance

characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. and Kobayashi, T. (1998). In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370, 29-38.