

شیب پخش در غشای نازک (DGT) تکنیکی جدید در اندازه‌گیری زیست فراهمی عناصر معدنی خاک برای گیاهان

عادل ریحانی تبار^۱ و صابر حیدری

دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز.

areyhani@tabrizu.ac.ir

دانشجوی دکتری، شیمی و حاصلخیزی خاک، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز.

s.heidari@tabrizu.ac.ir

*دریافت: آبان ۱۳۹۳ و پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

چکیده

مقدار کل عناصر معدنی در خاک ارتباط بسیار ضعیفی با فراهمی عناصر برای گیاهان دارد. تکنیک DGT (شیب پخش در غشای نازک) اخیراً در پیش‌بینی زیست فراهمی عناصر کمیاب و کم مصرف، فسفر و پتاسیم عملکرد خوبی از خود نشان داده است. در این تکنیک، عناصر پس از عبور از لایه هیدروژل در زل پیوندی تجمع می‌یابند. در این مقاله مروری، جزئیات ساخت و استفاده از DGT، شرایطی که در آن همبستگی DGT با پاسخ‌های گیاهی قابل توجه است، بحث می‌شود. تئوری روش DGT تشریح شده و به برخی نتایج حاصله در مورد عناصر کمیاب، فسفر و پتاسیم اشاره خواهد شد. اگر جریان پخشیدگی عنصر مورد نظر از خاک به ریشه-های گیاهی محدود کننده سرعت جذب باشد، همبستگی قوی بین DGT و جذب گیاهی قابل پیش‌بینی است. اگر جذب توسط جریان پخشیدگی محدود کننده نشود، ممکن است شارش DGT و جذب گیاهی همبستگی نشان دهد به شرطی که جذب گیاهی هنوز اشباع نشده باشد. اما رقابت کاتیون‌ها ممکن است بر جذب عناصر توسط گیاهان تحت این شرایط تاثیرگذار باشد. در حالی که بر شارش DGT اثری ندارند. همچنین اگر پخشیدگی محدود کننده نباشد، کمپلکس‌های ناپایدار، مشارکتی در جذب عناصر نخواهند داشت اما توسط DGT اندازه‌گیری می‌شوند. بنابراین اگر جذب گیاهی توسط پخشیدگی محدود نشود، تفسیر همبستگی مشاهده شده با اندازه‌گیری DGT صحیح نخواهد بود.

واژه‌های کلیدی: زیست فراهمی، گرادیان پخشیدگی، هیدروژل، شارش.

مقدمه

کمبود عناصر غذایی در خاک‌های کشاورزی یکی از معضلات جهانی بوده و در این زمینه کمبود نیتروژن و فسفر مشهودتر از بقیه است. اگرچه به تدریج کمبود عناصر غذایی دیگری همچون پتاسیم، گوگرد و برخی عناصر کم مصرف در حال گسترش است (ویلیام و همکاران، ۱۹۸۳). مصرف کودها برای جبران این کمبود، خود سبب ایجاد مشکلات دیگری شده است که یکی از مهمترین موارد، آلودگی منابع آب و خاک‌ها است.

فراهمی عناصر غذایی برای گیاهان توسط عوامل گیاهی یا خاکی قابل ارزیابی است. عوامل مربوط به خاک توانایی خاک در عرضه عناصر و عوامل گیاهی، توانایی گیاه در جذب و مصرف این عناصر را تحت تاثیر قرار می‌دهند (کوری و همکاران، ۱۹۷۳). سه فرایند در عرضه عناصر غذایی به سطح ریشه تشخیص داده شده است که عبارتند از:

(۱) تبادل تماسی^۱ (۲) جریان توده‌ای^۲ (۳) پخشیدگی یا انتشار^۳

در تبادل تماسی رشد ریشه در خاک موجب افزایش جرم مخصوص خاک نزدیک ریشه شده در نتیجه غلظت عناصر بالا رفته و شیب غلظت به سمت ریشه گیاه ایجاد می‌شود (مارشتر، ۱۹۹۵). میزان عناصر فراهم شده توسط تماس ریشه‌ای وابسته به حجم ریشه گیاه در خاک بوده که این حجم برای گیاهان یکساله تقریباً یک درصد حجم خاکی است که در آن قرار گرفته است و بنابراین تقریباً یک درصد عناصر قابل دسترس خاک توسط تماس ریشه‌ای قابل تأمین است (باربر، ۱۹۸۴). هرچند که امروزه فراهمی عناصر از طریق تماس ریشه‌ای مورد تردید است. در جریان توده‌ای عناصر غذایی حل شده در محلول خاک به سمت ریشه توسط جریان آب^۴ حرکت می‌کنند. لذا تعرق و متوسط غلظت عناصر غذایی در محلول

خاک نقش اصلی در اهمیت این سازوکار دارند. در مورد عناصری همچون فسفر که به طور معمول غلظت آن در محلول خاک کم است، سهم جریان توده‌ای به یک درصد یا حتی کمتر هم می‌رسد (هاولین و همکاران ۲۰۰۵). در این فرایند، عناصر از غلظت بیشتر به سمت غلظت کمتر حرکت می‌کنند. به دلیل جذب عناصر توسط گیاه شیب غلظت به سمت ریشه گیاه شکل گرفته و عناصر در جهت ریشه‌ها انتشار می‌یابند (باربر، ۱۹۸۴). به طور معمول پخشیدگی در فاصله بین ۰/۱ تا ۱۵ میلی متر اثرگذار بوده و مهمترین مکانیزم در عرضه عناصر فسفر، پتاسیم، آهن و روی به سطح ریشه می‌باشد (مارشتر، ۱۹۹۵).

عوامل موثر بر قابلیت دسترسی عناصر غذایی برای گیاهان به دو قسمت خاکی و گیاهی قابل تقسیم است. در قسمت مربوط به خاک غلظت عنصر مورد نظر در محلول خاک و توانایی خاک در بافر کردن عناصر غذایی حائز اهمیت هستند و عواملی مثل pH خاک، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، ظرفیت بافری، کیلیت کننده‌ها، ظرفیت نگهداری آب خاک، جرم مخصوص خاک، رسوبات و رقابت عناصر هم در این میان اثرگذار هستند. از عوامل وابسته به گیاه هم می‌توان به توانایی ژنتیکی گیاه، کمیت و ماهیت ترشحات ریشه‌ای و میکروارگانسیم‌های رایزوسفر اشاره کرد (مک لاولین و همکاران، ۲۰۰۰). ارزیابی قابلیت دسترسی عناصر غذایی در خاک برای گیاهان به دلیل پیچیدگی شیمی خاک و مکانیسم‌های جذب عناصر بسیار مشکل است (بلر و همکاران، ۱۹۹۳).

در سیستم خاک بین فاز جامد و محلول حالت شبه تعادلی وجود دارد و به طور ایده‌آل بهترین روش اندازه‌گیری قابلیت دسترسی عناصر روشی است که در این حالت شبه تعادلی خاک ایجاد اختلال نکند (هودا، ۱۹۷۹). به دلیل سادگی، معمول‌ترین روش مورد استفاده برای پیش‌بینی مقدار قابل جذب عناصر عصاره‌گیری و استفاده از عصاره‌گیرهای شیمیایی است. اما تا کنون یک

1- Root interception

2- Mass flow

3 - Diffusion

4 - Water flow

لایه هیدروژل یا پخشنده^۳ از مونومرهای اکریل آمیدی ساخته شده است که توسط یک عامل پیوند دهنده عرضی (Cross-Linker) مشتق شده از آگاروز با یکدیگر پیوند یافته‌اند. این لایه هیدروژل به دلیل اینکه تا بیش از ۹۵٪ از آب تشکیل شده است، کمترین ممانعت را در مقابل پخشیدگی دارد (ژانگ و دویسون ۱۹۹۹). ضخامت این لایه حدود ۰/۸ میلی‌متر است و گونه‌های شیمیایی که اندازه مولکولی کمتر از منافذ هیدروژل دارند، به راحتی در آن پخشیده می‌شوند. دومین قسمت DGT، هیدروژل با رزین یونی است که قادر به جذب آنالیت‌ها می‌باشد. کاتیون‌ها یا آنیون‌هایی که از لایه پخشنده عبور می‌کنند، به سرعت در لایه رزینی متوقف می‌شوند. -Chelex-100 (یک پلی مر استیرن دی وینیل بنزن^۴ با گروه‌های ایمینو دی استیک اسید است که حالت انتخابی برای عناصر فلزی چند ظرفیتی دارد) به عنوان یک رزین تبادل کاتیونی در DGT بکار می‌رود.

در مراحل اولیه ابداع تکنیک DGT، اندازه-

گیری عناصر کاتیونی مانند Cu, Fe, Mn, Zn, Ni و Cd ممکن بود. اما با جایگزینی Chelex-100 با دیگر رزین‌های یونی مانند فری هایدرایت^۵، سیلیس تغییر یافته با تیول^۶، اسپرن-تیول^۷ و یدید نقره حدود آنالیت‌های مورد استفاده گسترش یافت. در جدول (۱) تعدادی از موادی که به عنوان لایه پیوندی مورد استفاده قرار گرفته است، ارائه شده است (ژانگ و دویسون ۱۹۹۵).

عصاره‌گیر جهانی قابل قبول برای عناصر غذایی در همه خاک‌ها و گیاهان ارائه نشده است. عموماً عصاره‌گیرهای ارائه شده برای عناصر در سه بخش خلاصه می‌شوند: (۱) نمک‌های یونی با توان جایگزینی کم مانند کلرید منیزم، کلرید کلسیم، نترات آمونیوم و غیره (۲) محلول‌های رقیق از اسیدهای ضعیف تا قوی (۳) عوامل کلاته‌کننده مانند EDTA و DTPA. نمک‌ها قادر به رهاسازی عناصر به شکل تبدلی هستند که اغلب به عنوان بخش زیست فراهم^۱ شناخته می‌شوند.

اما بدیهی است که شکل قابل جذب عناصر صرفاً محدود به بخش تبدلی نمی‌شود. یک ایراد اساسی به عصاره‌گیرها اعم از اسیدها یا عوامل کلاته‌کننده علاوه بر تغییر شرایط خاک، نسبت خاک به محلول است که با شرایط طبیعی اختلاف زیادی دارد و ممکن است منجر به آزاد سازی بیشتر عناصر شود (مک لاولین و همکاران ۲۰۰۰).

DGT

DGT یک روش به نسبت جدید می‌باشد که در سال ۱۹۹۴ توسط دویسون و ژانگ در دانشگاه لانکستر انگلیس ارائه شده است. این روش به عنوان یک ابزار مفید در تشخیص و گونه‌بندی آنالیت‌ها و زیست فراهمی^۲ آنها در آب و خاک به کار می‌رود. این روش بر پایه انتقال به صورت پخشیدگی آنالیت‌ها در لایه نازک هیدروژل استوار است.

³ - Diffusive

⁴ - Styrenedivinylbenzene Co-Polymer

⁵ - Ferrihydrite

⁶ - Thiolmodified Silica

⁷ - Speron-Thiol

¹ - Bioavailable

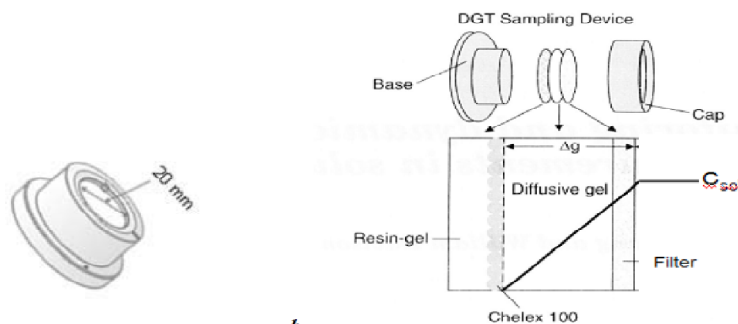
² - Bioavailability

جدول ۱- تعدادی از موادی که به عنوان لایه پیوندی در تحقیقات DGT بکار رفته‌اند.

Analytes and purpose	Resin
Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Mn, Ga (Pb and Zn) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, B, Tl, P, S, As, Bi, Se, Si, Sn, Sb, Te, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Th, and Ag	Chelex-100
Cs, Sr	AG50W-X
S	Silver iodide
P	Ferrihydrite
Radionuclides Cs	Ammoniummolybdophosphate (AMP)
Tc	TEVA
MeHg	3-mercaptopropyl functionalized silica gel resin
Heavy metals	Thiol-modified silica resin gel
Hg	Spheron - Thiol
As	Ferrihydrite
Se (soil)	Ferrihydrite
Cu, Cd	a Poly(4-styrenesulfonate) Liquid binding layer (PSS)
Cd, Cu, Mn, Zn and P	Mixed binding layer (Chelex+ferrhydrite)
Co Ni, Cu, Cd and Pb (natural waters)	SPR-IDA (suspended particulate reagent-iminodiacetate) (smaller bead size than the coarser chelex-100)

قطر قسمت پنجره‌ای که ژل با محیط بیرون در تماس است، حدود ۲۰ میلی‌متر است. عموماً ضخامت لایه رزین ۰/۴، لایه پخشنده ۰/۸ و غشاء ۰/۱۳۵ میلی‌متر است (ژانگ و دوپسون ۱۹۹۵).

ابزار DGT شامل دو قسمت پلاستیکی است که لایه‌ها را به یکدیگر متصل می‌کند شکل (۱). لایه پخشنده بر روی لایه رزین قرار گرفته و بر روی آن نیز یک لایه غشائی قرار می‌گیرد که با محیط بیرون در تماس است.



شکل ۱- شکل شماتیک از ابزار DGT

محلول ژل^۳: با افزودن ۷۵ میکرولیتر پرسولفات آمونیوم^۴ ۱۰٪ (w/v) و ۲۰ میکرولیتر کاتالیزور TEMED^۵ به ۱۰ میلی لیتر محلول اصلی تهیه می‌شود. این محلول تقریباً بعد از پنج دقیقه شروع به جامد شدن می‌کند بنابراین باید برای تهیه لایه پخشنده، قالب‌گیری شود.

آماده‌سازی ژل

آماده‌سازی DGT بر طبق روش ژانگ و همکاران (۱۹۹۸) انجام می‌گیرد که شامل: محلول اصلی^۱: شامل ۱۵٪ (w/v) آکریل آمید^۲ و ۰/۳٪ (w/v) ژل پیوندی می‌باشد.

³ - Gel Solution

⁴ - Ammonium Persulphate

⁵ - N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine

¹ - Bulk Solution

² - Acrylamide

اندازه‌گیری درجا^۳: اساساً روش DGT در ابتدا به منظور اندازه‌گیری درجای بخش لبایل فلزات کم مقدار در محیط‌های آبی توسعه یافت (ژانگ و دویسون، ۱۹۹۵) و به تدریج در رسوبات و خاک نیز مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات زیادی بیان می‌کنند که با انتقال نمونه به آزمایشگاه و یا ذخیره آن، تغییرات زیادی در غلظت عناصر مورد اندازه‌گیری به وجود می‌آید.

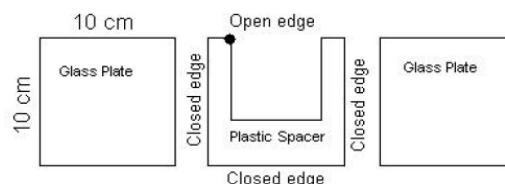
اما با اندازه‌گیری درجا، این مشکلات مانند آلودگی در طول نمونه‌برداری، از بین رفتن گونه‌های فرار، رسوب و جذب فلزات در دیواره ظروف حمل‌کننده ایجاد نمی‌گردد (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۱).

اندازه‌گیری گونه‌بندی^۴: روش‌های آزمایشگاهی گونه‌بندی فلزات در آب سبب دستکاری محیط واقعی شده و عدم دقت و آلودگی در نمونه‌ها را ایجاد می‌کنند. به علاوه اینکه این روش‌ها اغلب زمان‌بر بوده و در غلظت‌های پایین دقیق نیستند (میلان و همکاران ۲۰۰۴). نظارت بر سطوح آلودگی^۵: روش DGT حدود آشکارسازی مناسب برای سطوح فلزات در آب را با دقت و صحت برآورد می‌کند (منکسگارد و پری ۲۰۰۳). سینتیک^۶: می‌توان از این روش برای تشخیص ثابت پایداری کمپلکس‌ها و سینتیک تفکیک آنها استفاده کرد (اسکالی و همکاران ۲۰۰۳).

دینامیک فلزات در خاک^۷: آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین یک مشکل شایع در تمام نقاط دنیا بوده و یک موضوع اساسی در تشخیص سطوح آلودگی فلزات سنگین در خاک، ارزیابی مخزن لبایل این فلزات در خاک است. روش‌های استخراج متوالی یا پی‌درپی^۸ اگرچه برای این منظور بکار می‌روند، اما به دلیل متمرکز بودن بر شرایط آزمایشگاهی و معایب مربوطه ممکن است بازگوکننده شرایط واقعی خاک نباشند (بینویت و روزان، ۱۹۹۹). DGT تنها گونه‌های لبایل را اندازه‌گیری می‌کند

ژل پیوندی^۱: برای تهیه ژل پیوندی، یک گرم از عامل پیوندی را به ۵ ml از محلول ژل اضافه کرده و قالب‌گیری می‌کنیم.

قالب‌گیری^۲: برای تهیه لایه پخشنده و پیوندی، محلول ژل و ژل پیوندی بین دو صفحه شیشه‌ای که توسط یک جداکننده پلاستیکی از یکدیگر فاصله گرفته‌اند، قالب‌گیری می‌شود. ابتدا یک ورقه پلاستیکی ۱۰×۱۰ سانتی‌متر و به ضخامت ۰/۵ میلی‌متر را به صورت U شکل برش داده و بین دو صفحه شیشه‌ای قرار می‌دهیم. سپس محلول ژل را توسط میکروپیپت در حفره U شکل تزریق می‌کنیم (شکل ۲).



شکل ۲- شکل شماتیک از صفحات شیشه‌ای و ورقه پلاستیکی مورد نیاز برای قالب‌گیری

نگهداری ژل‌ها

هر دو ژل به مدت ۲۴ ساعت در آب دی‌یونیزه قرار داده می‌شوند تا هیدراته شوند. این عمل اجازه خروج یون‌های ناخواسته از ژل را می‌دهد. همچنین هیدراته شدن سبب افزایش حجم ژل می‌شود به گونه‌ای که ضخامت ژل به ۰/۸ میلی‌متر می‌رسد. بعد از این زمان، ژل پیوندی در آب دی‌یونیزه و ژل پخشنده در محلول NaNO_3 ۰/۱ مولار نگهداری می‌شود (ژانگ و همکاران ۱۹۹۸).

موارد کاربرد DGT

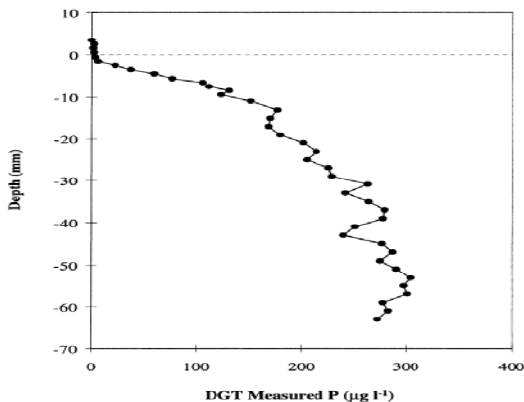
استفاده از این ابزار برای اهداف متفاوتی توسعه

یافته است.

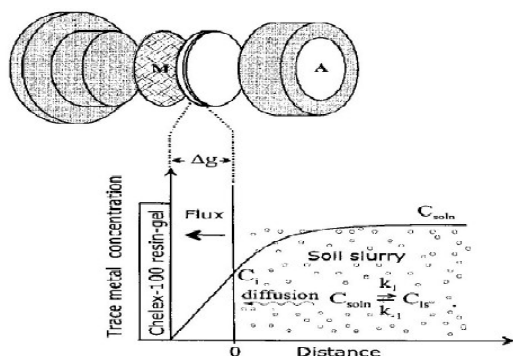
³ - In situ measurements
⁴ - Speciation measurements
⁵ - Monitoring of contaminant levels
⁶ - Kinetics
⁷ - Metal dynamics in soils
⁸ - Sequential Extraction Procedures (SEP)

¹ - Binding Gel
² - Casting

نام غلظت موثر (C_E) ارائه شده است که شامل غلظت محلول به علاوه آن قسمتی است که از فاز جامد خاک فراهم می‌شود (ژانگ و همکاران ۲۰۰۱).



شکل ۳- اندازه‌گیری درجای فسفر در رسوبات با توجه به عمق



شکل ۴- شکل شماتیک غلظت عناصر در مقابل فاصله از DGT

و کلونیدهای بزرگ و کمپلکس‌های آلی به شدت پیوند یافته را در نظر نمی‌گیرد (دیوسون و ژانگ، ۱۹۹۹).

مطالعات زیست‌فراهمی: اگرچه روش‌های استخراج شیمیایی جزئی^۱ به عنوان رایج‌ترین روش در ارزیابی قابلیت دسترسی عناصر در خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد اما هنوز هم ارزیابی دقیق قابلیت دسترسی عناصر در خاک با اشکال همراه است. یک مثال ساده فسفر است که روش‌های استخراج شیمیایی به دلیل شکل‌های بسیار متنوع فسفر در خاک، تا حدودی ناموفق بوده‌اند (ماسون و همکاران، ۲۰۰۵).

سیستم DGT- خاک می‌تواند به طور موثری فرآیندهای اصلی درگیر در جذب عناصر توسط گیاه در خاک را تقلید کند. اگرچه DGT نمی‌تواند به طور دقیق جریان توده‌ای و تماس ریشه در رایزوسفر را تقلید کند، اما برای نمونه‌برداری از جزء قابل دسترس فلزات در خاک، رزین موجود در این ابزار به عنوان یک مخزن (Sink) عمل کرده و با تخلیه عناصر در محلول خاک متعاقباً منجر به بازفراهمی آن از قسمت ذخیره فاز جامد خاک می‌شود. تحقیقات بسیاری بیان کرده‌اند که DGT بهتر از دیگر روش‌های رایج، در ارزیابی زیست‌فراهمی عناصر توسط گیاه عمل می‌کند (لتو و همکاران، ۲۰۰۶).

اصول و تئوری DGT

با کاربرد این ابزار در خاک، آنالیت‌های حل شده در محلول خاک توسط لایه پیوندی جذب شده و در لایه پخشنده، پخشیده می‌شوند. سرعت تجمع این آنالیت‌ها در لایه پیوندی توسط شیب غلظت ایجاد شده در لایه پخشنده، تشخیص داده می‌شود (هارپر و همکاران، ۱۹۹۸). این شیب به ضخامت لایه پخشنده (Δg) و غلظت (C_i) در مرز بین DGT و محلول خاک بستگی دارد. DGT رفتار گیاه را تقلید کرده و با کاهش غلظت عناصر به صورت موضعی، پخشیدگی آزادسازی از فاز جامد را تقلید می‌کند. به این ترتیب یک مفهوم جدید به

^۱ - Partial Chemical Extraction

شویس^۱ می‌باشد (ژانگ و همکاران ۱۹۹۵). Δg ، A و t قابل اندازه‌گیری بوده و D ، ضریب پخشیدگی در آب و در دمای داده شده است. از آنجا که پخشیدگی وابسته به دما است، D باید نسبت به دمای حقیقی تصحیح شود (ژانگ و دیویسون ۱۹۹۵).

نسبت غلظت در محل تماس (C_{diff}) که به علت پخشیدگی می‌باشد به غلظت در محلول اولیه (C_{soln}) به عنوان R_{diff} بیان می‌شود (ژانگ و همکاران ۲۰۰۱).

$$R_{diff} = C_{diff}/C_{soln} \quad (۷)$$

R_{diff} توسط شکل هندسی DGT، زمان و اعوجاج خاک قابل تعیین است.

در صورتی که شرایط مکشی^۲ بی‌نهایت حفظ شود، به دلیل وجود فاز جامد، C_{soln} بازگوکننده غلظت موثری که DGT و ریشه گیاه ایجاد میکنند، نخواهد بود. اخیراً پیشنهاد شده است که مفهوم غلظت موثر، ترکیبی از غلظت در محلول خاک و بازفراهمی آن از فاز جامد باشد. غلظت موثر از معادله زیر می‌تواند به دست آید:

$$C_E = C_{DGT}/R_{diff} \quad (۸)$$

اندازه‌گیری C_E از DGT تا حدود زیادی بوسیله ویژگی‌های خاک تعیین می‌شود ولی به طور کلی مستقل از مساحت سطح DGT است. به هر حال C_E با زمان افزایش می‌یابد و با افزایش ضخامت لایه پخشنده، کاهش می‌یابد. این حالت به این دلیل است که عرضه عناصر به صورت پخشیدگی با زمان کاهش می‌یابد. C_E با افزایش ضخامت لایه پخشنده به دلیل کاهش در تقاضای بازفراهمی محلول خاک، کاهش می‌یابد (ژانگ و همکاران ۲۰۰۱).

محاسبه R_{diff} با استفاده از جریان القاء شده از DGT در خاک و رسوبات^۳ DIFS یک نرم افزار و یک مدل ریاضی می‌باشد که پخشیدگی عناصر در محلول خاک، در پاسخ

محاسبه C_E : DGT به صورت موضعی، غلظت عناصر در نزدیک سطح خود را کاهش می‌دهد. به این معنی که اگر آنالیت فقط از طریق پخشیدگی تامین شود، C_{soln} به C_{diff} کاهش می‌یابد و شرایط تقریباً ماندگار ایجاد می‌شود. این حالت قابل تفسیر با قانون اول فیک است.

$$J = -D\delta C/\delta x \quad (۱)$$

که در آن:

شدت جریان در جهت مخالف شیب غلظت می‌باشد.

بنابراین شدت جریان از لایه پخشنده برابر است با

$$F = DC_{diff}/\Delta g \quad (۲)$$

که در آن:

D ضریب پخشیدگی در لایه پخشنده (cm^2s^{-1}) به ضخامت Δg (cm) است و C_{diff} غلظت لحظه‌ای در سطح DGT (moles cm^3) می‌باشد (ژانگ و همکاران ۲۰۰۱). شدت جریان (F) به صورت زیر محاسبه شود که در آن زمان (t)، میزان عناصر تجمع یافته در رزین M (moles) و سطحی از رزین A (cm^3) که در تماس با محلول می‌باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$F = M/(At) \quad (۳)$$

با ترکیب معادله (۲) و (۳)، غلظت در محل تماس می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود.

$$C_{diff} = M\Delta g/(DA t) \quad (۴)$$

اما از آنجا که میزان عناصر تجمع یافته در لایه پیوندی در سیستم خاک، ترکیب عناصر موجود در محلول خاک به علاوه آن مقداری است که از فاز جامد بازفراهمی می‌شود. در نتیجه داریم:

$$C_{DGT} = M\Delta g/(DA t) \quad (۵)$$

این معادله برای اندازه‌گیری عناصر کم مقدار در محلول بکار می‌رود. مقدار M نیز از فرمول زیر قابل محاسبه است.

$$M = C_e (V_g + V_e) / f_e \quad (۶)$$

که در آن:

C_e غلظت در ژل شسته شده، V_g حجم ژل رزینی، V_e حجم محلول افزوده شده برای شستشوی ژل و f_e فاکتور

^۱ - Elution Factor

^۲ - Sink

^۳ - DGT Induced Fluxes in Soils and Sediments (DIFS)

(۱۹۹۰). سابقاً DIFS یک مدل تک بعدی بود و برای بدست آوردن R_{diff} در پخشیدگی دو بعدی نیاز به یک فاکتور تصحیح بود ولی امروزه نسخه‌ی دو بعدی از این مدل نیز در دسترس است بنابراین نیاز به فاکتور تصحیح وجود ندارد (سوهازویسکی و همکاران ۲۰۰۶).

همبستگی غلظت موثر (C_E) توسط DGT با پاسخ‌های گیاه

همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود بین روش‌های اندازه‌گیری Cu و میزان جذب آن توسط گیاه *Lepidium heterophyllum* مقایسه‌ای انجام شده است. آنالیزها شامل اندازه‌گیری C_E توسط DGT، فعالیت Cu^{+2} ، غلظت Cu در محلول خاک و همچنین مقدار استخراج شده با EDTA بود. نتایج نشان داد که نسبت به دیگر روش‌ها غلظت Cu در گیاه بیشترین همبستگی را با C_E اندازه‌گیری شده توسط DGT داشت و رابطه آن دو نیز به صورت خطی بود (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۱). نتایج مشابهی نیز در مورد سه عنصر Zn، Cd و Pb در گیاه گندم به دست آمد که در شکل‌های (۶، ۷ و ۸) نشان داده شده است (نولان و همکاران ۲۰۰۵).

به شیب غلظت القاء شده از کاربرد DGT در هر مکان و زمان را بررسی می‌کند (ژانگ و همکاران ۲۰۰۱). اگر اینگونه فرض شود که تبادل عناصر بین فاز محلول و جامد توسط سینتیک مرتبه اول کنترل شود.

$$DGT \leftarrow C_{soln} \frac{kl}{k-1} C_{LP}$$

که در آن:

C_{soln} ، غلظت عناصر در محلول خاک و C_{LP} ، غلظت عناصر لبایل پیوند یافته با فاز جامد خاک است. سرعت بازفراهمی بستگی به سرعت انتقال و مخزن عناصر در فاز جامد دارد. تبدیل C_{DGT} به C_E نیازمند محاسبه R_{diff} است که توسط نرم افزار DIFS بدست می‌آید. R_{diff} با استفاده از پارامترهای ورودی به نرم افزار DIFS مانند غلظت ذرات (P_c)، تخلخل خاک (Φ) و ضریب پخشیدگی (D_s) بدست می‌آید (نولان و همکاران ۲۰۰۵).

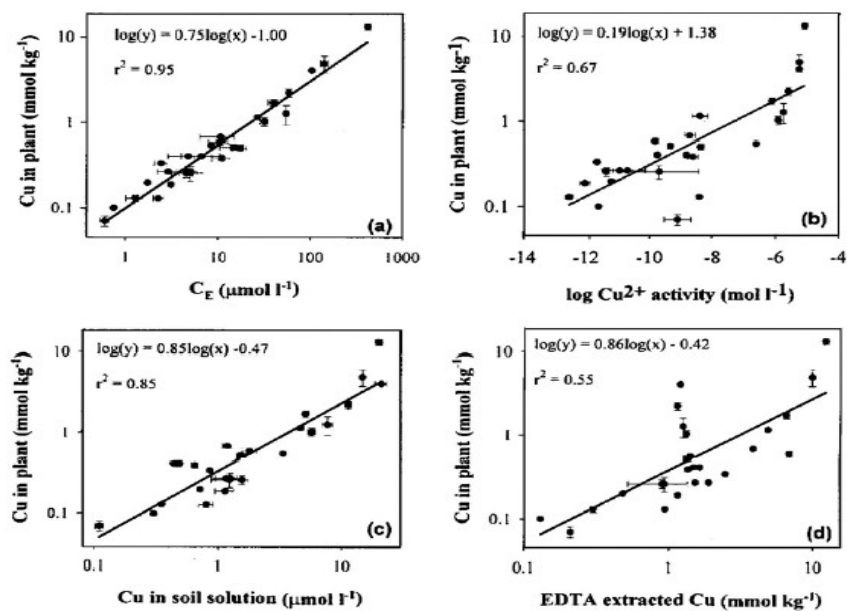
$$P_c = m / V \quad (9)$$

$$\Phi = d_p / (P_c + d_p) \quad (10)$$

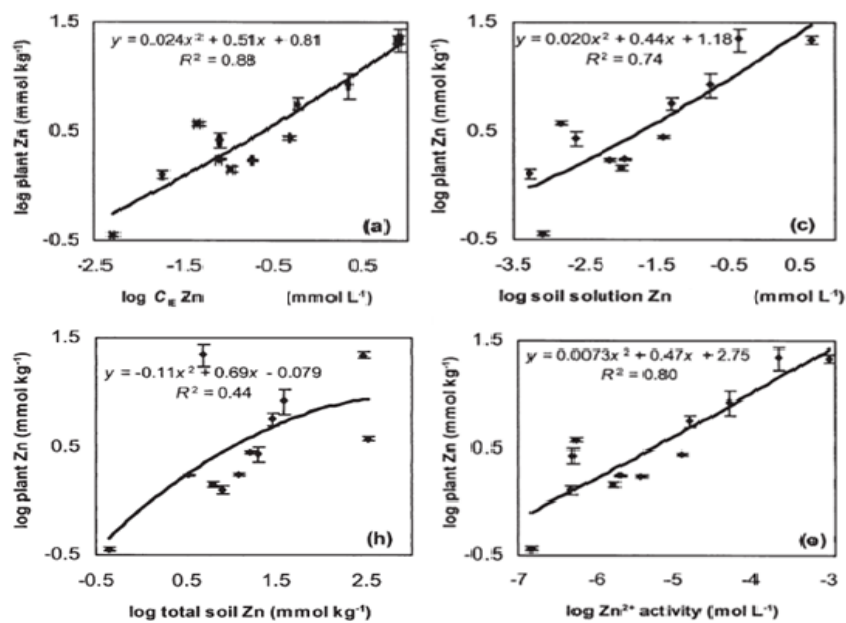
$$D_s = D_0 / (1 - \ln \Phi^2) \quad (11)$$

که در آن:

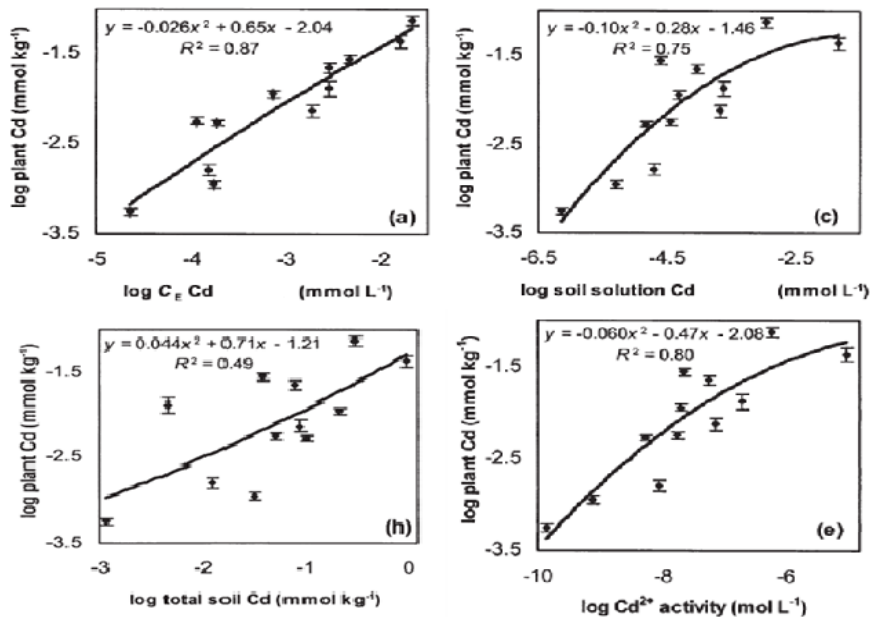
m جرم کل ذرات خاک، V حجم آب منفذی در حجم معینی از خاک، d_p جرم مخصوص حقیقی خاک که معمولاً ۲/۶۵ گرم در سانتی متر مکعب است و D_0 هم ضریب پخشیدگی در آب می باشد (بیلدرز و همکاران



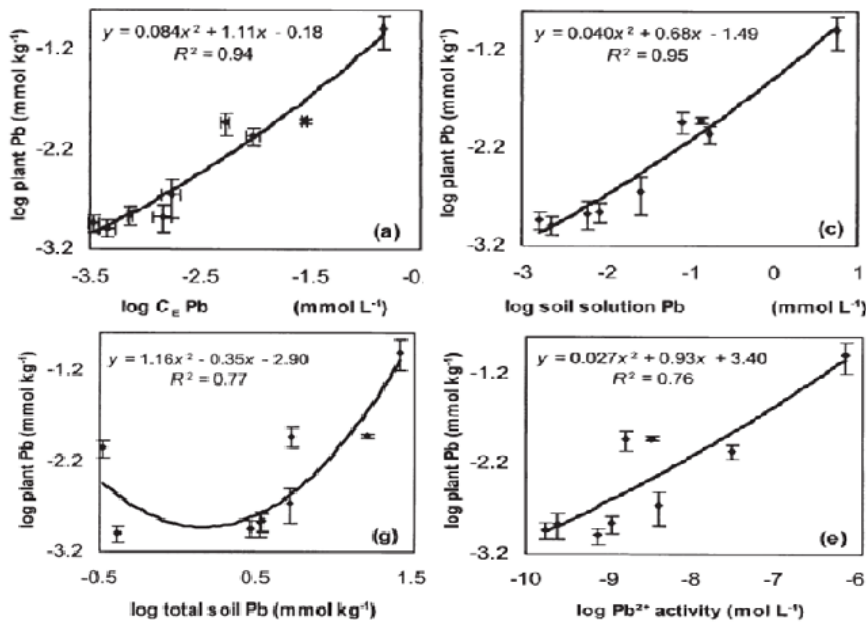
شکل ۵- لگاریتم غلظت Cu در گیاه در برابر لگاریتم (a) غلظت موثر (C_E) (b) فعالیت Cu⁺² (c) Cu محلول خاک (d) استخراج شده با EDTA



شکل ۶- لگاریتم غلظت Zn در گیاه در برابر لگاریتم Zn اندازه گیری شده با روش های مختلف



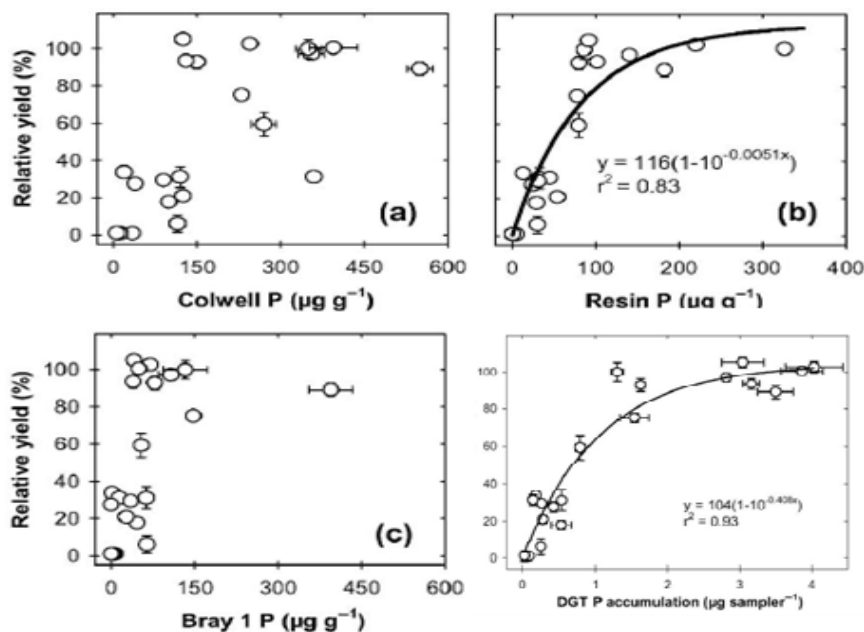
شکل ۷- لگاریتم غلظت Cu در گیاه در برابر لگاریتم Cu اندازه‌گیری شده با روش‌های مختلف



شکل ۸- لگاریتم غلظت Pb در گیاه در برابر لگاریتم Pb اندازه‌گیری شده با روش‌های مختلف

در مقایسه با دیگر روش‌ها داشت (منزیس و همکاران، ۲۰۰۴).

همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود در گیاه گوجه فرنگی ارزیابی فسفر قابل جذب خاک با استفاده از روش DGT همبستگی بالایی با عملکرد گیاهی



شکل ۹- رابطه بین میزان عملکرد و میزان P استخراج شده از روش‌های متفاوت در ۲۴ خاک

پیوندی نمی‌رسند. در عمل چون اکثر خاک‌ها در محدوده pH بین ۴/۵-۸/۵ هستند پس در کاربرد DGT در خاک با محدودیت کمتری مواجه هستیم مگر در خاک‌های به شدت اسیدی، که این خاک‌ها برای کشاورزی مناسب نیستند و گیاهان بسیار کمی در این خاک‌ها قادر به ادامه حیات می‌باشند (جیمپی و همکاران، ۲۰۰۱). حد پایین قدرت یونی که در آن نتایج DGT قابل اطمینان بود، 100mM است.

در پایین‌تر از این قدرت یونی، نتایج بسیار نامنظم و غیرقابل پیش‌بینی می‌باشد که دلیل آن هم احتمالاً به برهمکنش بین فلزات با ژل پخشنده مربوط می‌شود (پیترز و همکاران ۲۰۰۳). البته کاهش عملکرد DGT در قدرت یونی کمتر از 0.1mM به دلیل افزایش مقدار pH در لایه پخشنده است که این افزایش pH به دلیل وجود TEMED باقیمانده در لایه پخشنده است که آن نیز حاصل روش هیدراته کردن نامناسب است. عملکرد DGT می‌تواند با بهبود روش‌های هیدراته کردن در قدرت‌های یونی بسیار پایین‌تر از 0.01mM مورد بررسی قرار گیرد (وارنکن و همکاران ۲۰۰۵).

محدودیت‌های DGT

راندمان استحصال^۱ فلزات از ژل رزینی ۱۰۰٪ نیست. نتایج نشان می‌دهد که میزان استحصال فلزات از ژل رزینی به صورت زیر است (ژانگ و همکاران ۱۹۹۵). Zn, 80.3 ± 5.5%; Cd, 83.9 ± 2.7%; Cu, 79.3 ± 6.4%; Mn, 81.4 ± 2.2%; and Fe 69.7% ± 5.0%; Ni, 81.6 ± 6.9 به طور میانگین راندمان استحصال را می‌توان ۸۰٪ در نظر گرفت. تنها در مورد Fe، میزان راندمان استحصال پایین است که با اکسیداسیون جزئی به Fe⁺³ قابل تفسیر است. به همین دلیل مقدار فاکتور شویش در معادله ۶، ۰/۸ بیان می‌شود.

اثر دما، pH و قدرت یونی: ضریب پخشیدگی با DGT در محیط‌های آبی در حدود دمایی ۵-۳۵ با ضریب پخشیدگی در آب همبستگی مناسبی دارد. pH در محدوده ۵-۱۰ بر اندازه‌گیری DGT موثر می‌باشد. اعتقاد بر این است که در pH بالای ۱۰، فلزات مورد نظر بیشتر به صورت کلوئیدی یا تقریباً خنثی وجود دارند و به لایه

^۱ - Recovery Efficiencies

نتیجه‌گیری و پیشنهاد

در این مقاله تکنیک شیب پخش در غشای نازک (DGT) به عنوان یک روش جدید اندازه‌گیری عناصر در محیط های آبی و در خاکها مطرح شد. اجزای تشکیل دهنده و نحوه کار بحث شد. پیشنهاد می شود در خاکهای کشور جهت اندازه‌گیری شکل قابل جذب عناصر غذایی و یا فلزات سنگین آلاینده از این تکنیک استفاده و نتایج با شیوه های رایج و جذب گیاهی مقایسه شود.

سیتتیک جذب و واجذب عناصری همچون فسفر، روی، مس، کادمیوم و غیره با این تکنیک اندازه‌گیری و همچنین مشخص شود که غلظت موثر (C_E) که روش DGT برآورد می کند آیا می تواند در اندازه‌گیری شکل قابل جذب عناصر در خاکهای متنوع ایران موفق عمل کند یا خیر؟ همچنین مدل DIFS در این روش بر اساس سیتتیک مرتبه اول توسعه یافته است، امکان سنجی کاربرد همدمای غیر خطی در مدل DIFS و توسعه این مدل از دیگر پیشنهادهای این مقاله است.

ظرفیت DGT: ظرفیت لایه پیوندی و حداکثر زمان استفاده از آن که می تواند نتایج قابل قبولی ارائه دهد، باید تعیین گردد. ظرفیت آن بوسیله کاربرد DGT در محلول‌های با غلظت بالای عنصر مورد نظر در زمان کوتاه بدست می‌آید (Zhang et al. 1995).

رقابت: ثابت شده است که کلسیم در رزین Chelex اثر بسیار کمی در پیوند Cu و Cd در آب‌های با غلظت Ca معمول (۰/۰۱ مولار) دارد. همچنین بیان شده است که Cu و Cd گرایش زیادی برای رزین دارند، بنابراین قادر به جایگزینی Ca در رزین هستند. اثر Ca در جذب فلزات در خاک‌های کشاورزی هنوز مورد بررسی قرار نگرفته است (جیمپل و همکاران، ۲۰۰۱).

فهرست منابع

1. Barber S A, 1984. Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach. Toronto, Canada, John Wiley & Sons.
2. Bielder C L, Debacker LW and Delvaux B, 1990. Particle density of volcanic soils as measured with a gas pycnometer. Soil Science Society of America Journal. 54, 822- 826.
3. Benoit G, Rozan TF, 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. Geochim. Cosmochim. Acta. 63 (1), 113–127.
4. Blair G and Lefroy R, 1993. Interpretation of soil tests: a review. Australian Journal of Experimental Agriculture. 33, 1045-1052.
5. Corey R B and Schulte E E, 1973. Factors affecting the availability of nutrients to plants. In Soil Testing and Plant Analysis. L M Walsh, and Beaton JD. Madison, Wisconsin USA, Soil Science Society of America, Inc. 23-34.
6. Davison W and Zhang H, 1994. In site speciation measurement of trace components in natural waters using thin film gels. Nature. 367, 546-548.
7. Gimpel J, Zhang H, Hutchinson W and Davison W, 2001. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradients in thin films technique. Analytica Chimica Acta. 448, 93-103.
8. Havlin JL, JD Beaton, SL Tisdale, and WL Nelson. 2005. Soil Fertility and Nutrient Management: An Introduction to Nutrient Management. 7th Edition. Pearson/Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ.

9. Harper MP, Davison W, Zhang H and Tych W, 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochim.Cosmochim. Acta.* 62, 2757-2770.
10. Hooda PS, 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.
11. Lehto N.; Davison W.; Zhang H.; Tych W, 2006. Theoretical comparison of how soil processes affect uptake of metals by DGT and plants. *Journal of Environmental Quality.* 35 (5), 1903-1913. ISSN 0047-2425.
12. Marschner H, 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants.* London, UK, Academic Press Limited.
13. Mason S, Hamon R, Nolan A, Zhang H and Davison W, 2005. Performance of a Mixed Binding Layer for Measuring Anions and Cations in a Single Assay Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique. *Anal. Chem.* 77, 6339-6346.
14. McLaughlin M J, Hamon R E, McLaren R G, Speir TW and Rogers SL, 2000. Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Australian Journal of Soil Research.* 38, 1037-1086.
15. Menzies NW, Kusumo B and Moody PW, 2004. Assessment of P availability in heavily fertilized soils using the diffusive gradient in thin films (DGT) technique. *Plant and Soil.* 269, 1-9.
16. Meylan S, Odzak N, Behra R and Sigg L, 2004. Speciation of copper and zinc in natural freshwater. *Anal. Chim. Acta.* 510, 91.
17. Munkhsгаard NC and Parry DL, 2003. Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *J. Environ. Monit.* 5, 145.
18. Nolan A, Zhang H. and McLaughlin M, 2005. Assessment of metal availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, DGT, extraction and isotopic dilution techniques. *Journal of Environmental Quality.* 34, 497-506.
19. Peters A J, Zhang H and Davison W, 2003. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Analytica Chimica Acta.* 478, 237-244.
20. Scally S, Davison W and Zhang H, 2003. In Situ Measurements of Dissociation Kinetics and Labilities of Metal Complexes in Solution Using DGT *Environ. Sci. Technol.* 37, 1379.
21. Sochaczewski L, Tych W, Davison W and Zhang H, 2006. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environment Modelling Software.* 22, 14-23.
22. Warnken K, Zhang H, and Davison W, 2005. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry.* 77, 5440-5446.
23. Williams C H and Raupach M, 1983. Plant nutrients in Australian soils. In *Soils: An Australian Viewpoint.* Division of Soils, CSIRO. London, Academic Press. 777-793.
24. Zhang H and Davison W, 1999. Diffusional characteristics of hydro gels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta.* 398, 329.
25. 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. *Anal Chem.* 67, 3391-400.
26. Zhang H, Davison W, Gadi R and Kobayashi T. 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT?. *Analytica Chimica Acta*, vol. 370, 29 – 38.

27. Zhang H, Zhao FJ, Sun B, Davison W and McGrath SP, 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. & Technol.* 35, 2602-2607.