

MARIAN GÓRSKI , OLGIERD NOWOSIELSKI, EWA URBAŃSKA

BADANIA NAD OZNACZANIEM SIARKI DOSTĘPNEJ ZA POMOCĄ *ASPERGILLUS NIGER*

Zakład Chemii Rolniczej SGGW Warszawa

W poprzednich badaniach stwierdzono, że za pomocą *Aspergillus niger* można oznaczyć siarkę dostępną [6] oraz że metoda ta odznacza się pewnymi zaletami. Praca niniejsza przedstawia dalsze doświadczenia w tym zakresie.

PORÓWNANIE WYNIKÓW METODY *A. NIGER* I METODY NEFELOMETRYCZNEJ CHENSINA-YIENA.

Aby ułatwić interpretację wyników uzyskanych metodą *A. Niger* porównano je z wynikami nefelometrycznej metody Chensina-Yiena [3]. Do porównania wybrano tę ostatnią metodę (oznaczanie siarczanów w wyciągu według Morgana) dlatego, że jest ona stosunkowo najbardziej wypróbowana [1, 3, 4, 5].

Wymienionymi metodami oznaczono siarkę dostępną w 81 różnych glebach woj. warszawskiego. Metodą nefelometryczną dokonywano oznaczeń dokładnie w taki sposób jak Jordan i Bardsley [5], dodając większe ilości CaCl_2 w celu wywołania większego zmętnienia, które mierzono za pomocą kolorymetru Leitza.

Istnieje ogólna proporcjonalna zależność między wynikami obu metod (współczynnik korelacji: 0,7—0,9). W jej ramach trafiają się jednak duże dysproporcje. Na ogół gleby, które według oznaczeń chemicznych zawierają dużo siarki dostępnej, zawierają także dużo siarki dostępnej dla *A. niger*, natomiast odwrotna zależność występuje nie zawsze.

W ogólnym rachunku w przeszło połowie gleb stwierdzono obu metodami podobne zawartości siarki dostępnej, w przeszło 1/3 gleb stwierdzono więcej siarki dostępnej metodą *A. niger* niż metodą chemiczną i tylko w małej liczbie gleb stwierdzono więcej siarki metodą chemiczną niż metodą *A. niger*. Tą ostatnią stwierdza się średnio do około 30—50%

większe zawartości niż metodą chemiczną (tabl. 1). Można by to tłumaczyć m. in. dostępnością dla grzyba prócz siarki siarczanowej także siarki niektórych związków organicznych.

Wydaje się, że liczbę graniczną dla metody *A. niger* można by zwiększyć w porównaniu do liczby granicznej dla metody nefelometrycznej (0,3 mg S na 100 g gleby) do około 0,5 mg.

T a b l i c a 1

Porównanie wyników metody *A. niger* i metody nefelometrycznej Chensina-Yiena
The comparison of results of *A. niger* method and Chensin-Yien nefelometric method

Gleby - Soils	Ilość Amount	S dostępna - Available S mg/100 g				Współczynnik korelacji dla wyników obu metod Correlation coefficient for results of both meth.
		met. <i>A. niger</i>		met. nefelom.		
		zawartości krajcowe extreme contents	średn. averag	zawartości krajcowe extreme contents	średn. averag	
Piaski luźne zbiel. Loose pods. sands	5	1,1-1,6	1,3	0,7-1,3	1,0	0,7
Piaski słaboglinias. Slightly loamy sands	26	0,4-2,0	1,0	0,3-1,1	0,7	
Piaski gliniaste Loamy sands	23	0,3-2,6	1,1	0,2-1,5	0,7	
Bielice lekkie i śr. Podsoils light-medium	19	0,2-2,9	1,5	0,5-1,6	1,1	
Gł. brun. i czarn. z. Brown and black soils	8	0,9-4,6	1,5	0,6-2,5	1,2	

Metoda *A. niger* jest czulsza od metody nefelometrycznej. Ma to szczególne znaczenie przy małych, a częstych w naszych glebach, zawartościach siarki dostępnej. Należy dodać, że metoda *A. niger* jest przy tym dostatecznie dokładna ($\pm 5\%$).

SIARKA DOSTĘPNA A SIARKA URUCHAMIAJĄCA SIĘ

Przypuszczano, że wskaźnikiem potrzeb nawozowych, być może lepszym niż siarka aktualnie dostępna, może być siarka uruchamiająca się w wyniku różnych procesów zachodzących w glebie.

Aby poznać zdolność gleb do uruchamiania siarki, oznaczono w nich metodą *A. niger* siarkę przed inkubacją oraz po inkubacji. Gleby inkubowano przy 50% maksymalnej pojemności wodnej w temperaturze 35 °C w ciągu 7 i 10 dni.

Po 7 dniach inkubowania zawartość siarki dostępnej nie uległa istotnej zmianie w 39 glebach, w 30 glebach zmalała (przeważnie o 30—60%),

a w 7 glebach wzrosła (średnio o około 50%). Natomiast po 10 dniach inkubowania zawartość siarki dostępnej w większości gleb wzrosła zarówno w stosunku do zawartości wyjściowej, jak i w stosunku do zawartości w glebie inkubowanej 7 dni. Przykłady takich zmian podano w tabl. 2.

T a b l i c a 2

Uruchamianie się S dostępnej dla *A. niger* w wyniku inkubacji gleby
Mobilization of *A. niger* available sulfur during soil incubation

Gleba - Soil	Zawartość S dostępnej - S available content mg S/100 g		
	gleba nie inkubowana not incubated soil	gleba inkubowana incubated soil	
		doby - days	
		7	10
Piasek glin. - Loamy sand	0,7	0,7	0,7
Piasek glin. - Loamy sand	0,5	0,5	1,0
Gl. brunatna pył. - Brown earth silty	0,9	1,0	1,6
Bielica lekka - Podzol light	1,4	2,0	2,5
Czarna ziemia pias. - Black earth sandy	1,4	2,1	1,0
Czarna ziemia pias. - Black earth sandy	4,6	2,3	5,3
Bielica lekka - Podzol light	0,3	0,2	1,7
Bielica lekka - Podzol light	1,4	2,1	1,0

Ponieważ w części gleb stwierdza się istotne zmiany w zawartości siarki dostępnej w wyniku inkubacji oraz ponieważ zmiany te są różne co do wielkości i charakteru (in plus i in minus), wydaje się więc potrzebne dalsze ich badanie w celu poznania istniejących tu być może prawidłowości. W szczególności należałoby lepiej poznać wpływ czasu inkubacji.

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ SIARKI DOSTĘPNEJ A JEJ OGÓLNĄ ZAWARTOŚCIĄ

Zależność tę badano na przykładzie 20 różnych gleb oraz różnie nawożonej od 40 lat gleby biellicowej lekkiej Pola Doświadczalnego SGGW w Skierniewicach. W glebach tych oznaczono siarkę dostępną metodą *A. niger* i metodą nefelometryczną [3] oraz siarkę ogółem nefelometrycznie po uprzednim stopieniu gleby z azotanem magnezu [2].

W zbadanych glebach nie stwierdzono bliższych zależności między zawartością dostępnych form siarki a jej ogólną zawartością (tabl. 3).

T a b l i c a 3

Porównanie zawartości siarki dostępnej i ogółem w różnych glebach i różnie nawożonej glebie
The comparison of content of available sulfur and total sulfur in different soils and
in differently fertilized soil

Gleba - Soil	Zawartość S w glebie - S content in soil mg S/100 g		
	S dost. - S avail.		S ogólna Total S
	met. A. niger	met. nefel.	
Piasek luźny leśny - Loose sand-forest	1,0	1,6	6,2
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,3	0,3	12,7
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,4	0,3	15,6
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,5	0,6	26,2
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,5	0,7	36,2
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,7	0,7	16,2
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	0,8	0,3	11,2
Piasek słabogliniasty - Slightly loamy sand	1,1	0,7	30,0
Piasek gliniasty - Loamy sand	0,3	0,3	12,5
Piasek gliniasty - Loamy sand	0,5	0,3	26,2
Piasek gliniasty - Loamy sand	0,6	0,5	21,0
Piasek gliniasty - Loamy sand	0,8	0,8	11,2
Piasek gliniasty - Loamy sand	1,0	0,8	6,2
Piasek gliniasty - Loamy sand	1,0	0,9	7,2
Piasek gliniasty - Loamy sand	1,1	0,7	30,0
Piasek gliniasty - Loamy sand	1,7	-	7,5
Bielice średnie - Podsols medium	1,2	0,6	11,2
Bielice średnie - Podsols medium	1,4	1,8	30,6
Bielice średnie - Podsols medium	2,4	2,5	11,2
Bielice średnie - Podsols medium	2,8	0,8	13,1
Różnie nawożona gleba biel.lezka Pola Dośw.SGCW Differently fertilized light podsol of Exp.Field			
Kombinacje: 0	0,4	-	8,7
Treatment: NPK	2,9	2,8	12,5
CaNPK	5,0	4,2	26,2

W niektórych glebach stwierdzono kilka razy więcej siarki ogółem niż dostępnej, w innych — aż kilkadziesiąt razy więcej. Ogólna zawartość siarki wahała się od 6,2 do 36,2 mg w 100 g gleby.

Natomiast w różnie nawożonej glebie stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy porównywanymi formami siarki. Najmniejszą zawartość siarki ogółem oraz dostępnej stwierdzono w glebie poletka nie nawożonego od 40 lat (kombinacja 0), a proporcjonalnie większe ilości stwierdzono w glebie poletka otrzymującego co roku około 60 kg S (z superfosfatem i siarczanem amonu), ale nie wapnowanego „NPK” i w glebie poletka tak samo nawożonego, lecz ponadto wapnowanego „CaNPK”.

Na podstawie otrzymanych tą drogą danych można orientacyjnie wyliczyć (przy założeniu, że rośliny pobierały rocznie około 20 kg S z hektara), że straty siarki przypuszczalnie głównie przez wymywanie wynosiły rocznie z hektara ok. 40 kg w kombinacji NPK i ok. 25 kg w kombinacji CaNPK. Wapnowanie zmniejszałoby zatem straty siarki z gleby (przypuszczalnie w wyniku wiązania siarczanów w formę mniej rozpuszczalną). Nie jest również wykluczone, że nie będzie ściślejszej zależności między zawartością siarki dostępnej i ogółem w różnych glebach ze względu na różnice w ich odczynie.

PORÓWNANIE WYNIKÓW METODY *A. NIGER* Z WYNIKAMI WSTĘPNYCH DOŚWIADCZEŃ WAZONOWYCH

Doświadczenia wazonowe z nawożeniem siarką założono na 9 glebach z okolic Skierniewic z kilkoma roślinami. Wprowadzono 2 kombinacje: CaNPK i CaNPK + S (w ilości 0,5 g na wazon w postaci CaSO_4) przy 0,8 g N na wazon. Część tych doświadczeń zlikwidowano we wczesnym okresie wzrostu roślin (gleby 2, 5, 6) ze względu na późny siew (tabl. 4).

W przypadku gleb uboższych w siarkę dostępną (i ogółem) wystąpiło mniej lub bardziej wyraźne dodatnie działanie siarki na plon. W zasobniejszych glebach takiego działania siarki nie stwierdzono.

Wydaje się, że jako zawartość krytyczną dla tych gleb (i dla tych warunków doświadczeń wazonowych) można by przyjąć około 0,5 mg siarki dostępnej dla *A. niger* w 100 g gleby, a więc zawartość podobną do wprowadzonej na podstawie porównania metody *A. niger* z metodą nefelometryczną.

Porównanie wyników metody A. niger z wynikami wstępnych doświadczeń wazonowych z nawożeniem siarką
 Comparison of A. niger method results with results of preliminary pot experiments with sulfur fertilization

Gleba Soil	Zawartość siarki S content mg/100 g			Roślina Plant	Plon s.m. Yields d.m.		Reakcja na nawożenie Reac- tion on ferti- lizing
	S dostępna S available		S ogólna total S		CaNFK	CaNFK + S	
	met. A. niger	met. nefelom.					
Piasek luźny leśny Loose sand-forest	0,3	0,3	12,7	owies: słoma oat: straw	21,0 ± 0,3 4,1 ± 0,6	24,6 ± 0,1 7,1 ± 0,1	
				ziarno grain			
				peluszka na zielono field pea for hay	20,2 ± 0,5	22,9 ± 0,1	
				gorczyca na zielono mustard for hay	15,3 ± 0,3	17,8 ± 0,2	
Piasek słaboglin. slightly loamy sand	0,3	0,3	12,5	kukur. na ziel. maize for hay	6,6 ± 0,1	10,2 ± 0,6	+
Pias. glin. mocny Loamy sand	0,4	-	8,7	owies: słoma oat: straw	34,7 ± 0,9	36,1 ± 1,2	+ ?
				ziarno grain	11,7 ± 0,2	13,2 ± 0,5	
Pias. glin. mocny Loamy sand	0,5	0,6	26,2	łubin - lupine pelusz.-f. pea na ziel.-f. hay	27,1 ± 0,7 36,9 ± 2,6	26,5 ± 2,3 35,6 ± 2,1	-
				gorczyca na ziel. mustard f. hay	16,1 ± 0,3	15,6 ± 0,7	
Pias. glin. mocny Loamy sand	0,5	0,7	36,2	rzepak na ziel. rape for hay	15,9 ± 0,1	17,9 ± 0,1	+ ?
Pias. glin. mocny Loamy sand	0,8	-	11,2	owies: słoma oat: straw	42,6 ± 1,2	42,9 ± 1,3	-
				ziarno grain	13,5 ± 0,7	15,2 ± 1,0	
Gleba brunatna lekka Brown earth light	1,1	0,7	30,0	koński ząb maize for hay	237,6 ± 6,1	207,8 ± 4,1	-
Czarna ziemia średn. Black earth med.	1,4	-	30,6	koński ząb maize for hay	156,9 ± 7,0	147,3 ± 4,0	-

ZAWARTOŚĆ W ROŚLINIE SIARKI DOSTĘPNEJ DLA *A. NIGER*
I SIARKI OGÓŁEM

Wydaje się, że zawartość w roślinie siarki dostępnej dla grzyba (tj. oznaczonej metodą *A. niger* wprost w roślinie) może być wskaźnikiem potrzeb nawozowych. Można bowiem przypuszczać, że w roślinie dobrze odżywionej siarką znaczna część ogólnej zawartości siarki jest nie związana w białku, a zatem dostępna dla grzyba, natomiast w roślinach nie dożywionych, wymagających nawożenia siarką, zawartość siarki dostępnej dla grzyba jest mała.

Aby przekonać się, czy przypuszczenie to jest słuszne, oznaczono siarkę ogółem i dostępną dla grzyba w roślinach z wazonów kombinacji nie nawożonych i nawożonych siarką. Ogólną zawartość siarki w roślinie oznaczono metodą *Buttersa* i *Henery* [2], zaś siarkę dostępną dla grzyba metodą *A. niger*, stosując przeważnie 100 mg odważki powietrznie suchej, zmielonej rośliny na 50 ml pożywki.

T a b l i c a 5

Stosunek w roślinie siarki dostępnej dla grzyba do siarki ogólnej
Ratio of *A. niger* available sulfur to total sulfur in plant

Roślina Plant	Nawożenie siarką S fertilization	Zawartość S ogól. w roślinie Total S content in plant %	Stosunek S dost. do S ogólnej Ratio: S avail. to total S 100% = S og.
Owies - słoma	-	0,12	14
Oat - straw	+	0,35	22
Bobik pęd	-	0,31	25
Field bean stems	+	0,47	23
Gorczyca (łodygi)	-	0,53	21
Mustard-stems	+	0,87	88

W większości stwierdzano znacznie więcej, nawet kilkakrotnie więcej ogólnej zawartości siarki w roślinach nawożonych niż nie nawożonych siarką. Także stosunek siarki dostępnej dla grzyba do siarki ogółem był przeważnie większy w roślinach nawożonych. W kilku roślinach nie nawożonych stwierdzono jednak także duże zawartości siarki dostępnej [8]. W tabelicy 5 podano dla przykładu kilka liczb obrazujących te stosunki.

Uzyskane wyniki są zbyt skąpe, aby na ich podstawie można było wnioskować o możliwości oznaczania potrzeb nawozowych na podstawie zawartości siarki dostępnej dla grzyba w roślinie, wydaje się jednak, że zachęcają one do podjęcia dalszych badań w tym kierunku.

LITERATURA

- [1] Bartlett D., Neller J. R.: Turbidimetric determination of sulfate in soils. *Soil Sci.*, 81, 1960, s. 201—204.
- [2] Butters L., Chenery E. M.: A rapid method for the determination of total sulfur in soils and plants. *The Analyst*, 8, 1959, s. 239—245.
- [3] Chensin L., Yien E. H.: Turbidimetric determination of available sulfates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 15, 1950, s. 149—151.
- [4] Jordan H. V., Ensminger L. E.: The role of sulfur in soil fertility. *Adv. in Agron.*, 10, 1958, s. 407—434.
- [5] Jordan H. V., Bardsley C. E.: Response of crops to sulfur on Spetheastern soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 1958, s. 254—256.
- [6] Nowosielski O.: Oznaczanie siarki dostępnej i innych jej form za pomocą *A. niger*. *Roczn. Glebozn.*, 1961, s. 165—171.
- [7] Nowosielski O.: Zagadnienie siarki dostępnej w glebach polskich. Zawartość siarki dostępnej w zależności od rodzaju gleby i nawożenia. *Roczn. Nauk Roln.*, 84—A, 1961, 36—62.
- [8] Urbńska E.: Ocena zasobności gleb polskich w siarkę dostępną. Praca magisterska. Zakład Chemii Rolniczej SGGW — 1961.

M. ГУРСКИ | , О. НОВОСЕЛЬСКИ, Е. УРБАНЬСКА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДОСТУПНОЙ СЕРЫ ПОСРЕДСТВОМ *ASPERGILLUS NIGER*

Кафедра Агрохимии Главной Сельскохозяйственной Школы, Варшава

Резюме

Исследовалась пригодность метода *A. niger* для определения доступной в почве серы.

Обнаружена общая пропорциональная взаимозависимость между результатами метода *A. niger* и нефелометрического метода Хенсина-Иена (3) в образцах 81 исследования почвы (коэффициент $r = 0,7—0,9$). Путем обоих методов получено одинаковое количество доступной серы в более, чем половине образцов, а в остальной части найдено преимущественно больше доступной серы посредством *A. niger* — примерно в 30—50% (табл. 1). Сравнительно с предельной величиной для нефелометрического метода (0,3 мг S в 100 г почвы) для метода *A. niger* можно бы принять в качестве ориентационной величину 0,5 мг S в 100 г. Чувствительность метода *A. niger* превышает чувствительность химического метода при малых количествах доступной в почве серы.

В результате инкубации содержание доступной серы в части почв не подверглось существенному изменению, а в части оно изменилось; оно преимущественно значительно возросло, особенно после 10-дневной инкубации (табл. 2).

Следует продолжать изучение проблемы приведения в движение серы во время инкубации.

Не обнаружилась более близкая взаимозависимость между содержанием доступной и валовой серы в 20 исследованных почвах (табл. 3). Они содержали в несколько раз и даже в несколько десятков раз больше валовой серы против доступной. В различно удобренной почве отмечена более тесная взаимосвязь между содержанием этих форм серы. Известкование увеличило содержание обеих форм серы.

Сравнение результатов метода *A. niger* с результатами предварительных вегетационных опытов с удобрением серой позволяет предполагать, что при содержании в почве меньше, чем 0,5 мг доступной серы в 100 г существует вероятность положительного воздействия серы в вегетационных опытах. На основании предварительных испытаний (табл. 5) представляется целесообразность ведения исследований с целью возможности определения потребностей в удобрениях, на основании содержания в растении доступной серы или ее отношения к содержанию валовой серы.

M. GORSKI , O. NOWOSIELSKI, E. URBAŃSKA

STUDIES ON DETERMINATION OF AVAILABLE SULFUR WITH *ASPERGILLUS NIGER*

Department of Agrochemistry, Central School of Agriculture, Warsaw

Summary

In 81 tested soils only some general proportional correlation was observed between the results obtained by the *A. niger* method and the Chensin-Yien nefelometric method [3], the correlation coefficient r being 0.7—0.9. In over one half of the soils similar contents of available sulfur were determined by both methods, while in the remaining soils the determination of available sulfur with the *A. niger* method yielded mostly results which were higher by 30—50% (tabl. 1). In comparison with the limit figure of the nefelometric method (0.3 mg S in 100 g soil) one may assume for the *A. niger* method a corresponding, orientative, value of 0,5 mg S/100 g soil. For low soil contents of available sulfur the *A. niger* method is more sensitive.

Incubation did not produce essential changes in available sulfur content in part of the soils, while changes did occur in other soils, notably a considerable rise was noted after 10 days incubation (tab. 2). The problem of sulfur mobilization during incubation deserves further study.

No closer relationship between available and total sulfur content was observed in 20 tested soils (tab. 3). Total sulfur content in those soils was from several to several tens of times higher than that of available sulfur. In differently ferti-

zed soils a closer correlation was found between the contents of those two forms of sulfur. Liming raised the contents of both sulfur forms.

Comparison of the results obtained by *A. niger* method with the preliminary findings of pot experiments with sulfur fertilization on 9 soils (tab. 4) leads to the surmise that in soils with less than 0.5 mg available sulfur content per 100 g soil the sulfur probably excises a positive influence. The preliminary findings (tab. 5) appear to invite further research in the direction of determining fertilizer requirements on basis of available sulfur content in the plant or its ratio to total sulfur content.