ROCZNIKI GLEBOZNAWCZE T. XIII, Z. 2, WARSZAWA 1963

STANISŁAW MOSKAL, WACŁAW SROCZYŃSKI

BADANIA NAD SORPCJĄ FOSFORANÓW W CZASIE SPORZĄDZANIA WYCIĄGU GLEBOWEGO METODĄ EGNERA ZA POMOCĄ ^{32}P

Katedra Chemii Rolniczej SGGW Warszawa. Kierownik — prof. dr J. Goralski

Przy ocenie zasobności gleb w fosfor szczególne znaczenie ma określenie tych ilości, które roślina może pobierać natychmiast lub w najbliższych latach. Do oceny stanu przyswajalnych dla roślin fosforanów najczęściej używa się metod chemicznych, a ekstrakcję prowadzi się za pomocą wody nasyconej CO_2, roztworami kwasów, zasad i soli oraz roztworami buforowymi.

Stężenie stosowanych środków, stosunek gleby do wyciągu oraz czas ekstrakcji wahają się w szerokich granicach, a w związku z tym ilość ekstrahowanych fosforanów również jest bardzo różna. Niektóre z roztworów ekstrakcyjnych działają tylko na określone związki fosforu, inne natomiast na różne fosforany. Ilość ekstrahowanych fosforanów jest większa, podobna lub mniejsza niż ilość fosforanów pobranych przez rośliny w doświadczeniach polowych lub wazonowych w ciągu jednego okresu wegetacji.

Przydatność metody chemicznej ocenia się przez wyliczenie współczynnika korelacji między ilością fosforu oznaczoną przy jej pomocy a ilością fosforu pobranego przez rośliny. Współczynnik korelacji nie uwzględnia jednak, czy otrzymane metodą chemiczną wyniki są większe, czy mniejsze od wyników doświadczeń polowych lub wazonowych.

Już dawno starano się ustalić ilość rzeczywiście dostępnych dla roślin fosforanów. Przypuszczano, że w czasie ekstrakcji następuje wtórna sorpcja już rozpuszczonych fosforanów i w rezultacie oznacza się mniejsze ilości fosforu niż w rzeczywistości występują w glebie, przy czym sorpcja ta jest zmienna.

Prianisznikow [11] zwracał uwagę, że jeśli do oznaczania łatwo rozpuszczalnych fosforanów używamy roztworów ekstrakcyjnych, niezdolnych do rozpuszczania fosforanów żelaza, następuje w czasie wytrząsania wtórna sorpcja rozpuszczonych już fosforanów. Russel i Pres-

kott [13] ustalili, że z roztworu kwasu cytrynowego zostało zaabsorbowane mniej fosforanów niż z roztworów kwasów solnego i azotowego. Nelson i Mehlih [9] twierdzą, że było to spowodowane tym, że kwas cytrynowy rozpuścił mniej związków żelaza i glinu i wskutek tego mniej fosforu wytrąciło się z roztworu. Cook [2] badając sorpcję fosforanów dodawał do 0,5n kwasu octowego różne odczynniki, np. kwas selenowy, 8-hydroksychinolinę, kwas cytrynowy, kwas salicylowy i fluorek amonu i stwierdził, że zapobiegały one w różnym stopniu wytrącaniu się fosforu. Związki te tworzą nierozpuszczalne lub kompleksowe połączenia z żelazem, glinem, manganem i innymi pierwiastkami, które powodują wytrącanie się fosforu z roztworu. Cook stwierdził sorpcję fosforanów w wyciągu w 0,5n kwasie octowym przez związki żelaza, glinu, manganu i tytanu. W ostatnich latach do studiowania sorpcji fosforanów w czasie robienia wyciągów Sokołow wprowadził izotop fosforanu ^{32}P [5, 6, 10, 11, 17, 18, 19]. Według tego autora ilość fosforanów w wyciągu oznaczoną metodą chemiczną należy powiększyć o procent ^{32}P, który przeszedł z fazy ciekłej do fazy stałej. Wprawdzie nie można przyjąć, że cała ilość ^{32}P, która znika z wyciągu, jest wytrącana lub zasorbowana na powierzchni cząstek glebowych, bo zachodzi jeszcze wymiana izotopowa, ale sorpcja odgrywa tu główną rolę.

Sierdobolski i Siniagina [16] stwierdzili na różnych typach gleb, że wymiana izotopowa nie odgrywa dużej roli zwłaszcza wtedy, gdy stężenie fosforanów w roztworze jest małe. W glebach bielicowych i czarnoziemach przy zawartości fosforu poniżej 20 mg/100 g gleby udział wymiany izotopowej nie przekraczał 20% zasorbowanych fosforanów. Szczególnie mały udział wymiany izotopowej stwierdzono w glebach czerwonych. Znikanie ^{32}P jest powodowane również tym, że część fosforanów trudno rozpuszczalnych przechodzi w formy łatwo rozpuszczalne ulegając zaznakowaniu [7]. Fosforany te nie przechodzą do roztworu i nie oznacza się ich, a są stosunkowo łatwo dostępne dla roślin. Odróżnienie sorpcji fosforanów od tego procesu jest trudne, a uwzględnienie obu procesów prowadzi do oznaczenia stosunkowo łatwo przyswajalnych fosforanów, dlatego traktujemy je tu łącznie jako wtórną sorpcję. Metoda Sokołowa może więc służyć do oceny wtórnej sorpcji w czasie robienia wyciągów. Wyniki obarczone będą oczywiście niewielkim błędem z powodu wymiany izotopowej. W glebach zasobnych w łatwo rozpuszczalne związki fosforu wymiana izotopowa będzie miała dość duży udział w znikaniu ^{32}P z wyciągu.

W niniejszej pracy przedstawione są badania nad wtórną sorpcją w czasie robienia wyciągu metodą Egnera, która jest u nas używana przy masowych oznaczeniach łatwo przyswajalnego dla roślin fosforu.

BADANIA WŁASNE

W badaniach nad sorpcją fosforanów z wyciągu robionego metodą Egnera uwzględniono czas wytrząsania gleby z roztworem, stosunek gleby do roztworu oraz jego pH.

Do oznaczania zapasu łatwo rozpuszczalnych fosforanów użyto metody Sokołowa, która polega na powiększaniu ilości łatwo dostępnych fosforanów, oznaczonej jedną z metod chemicznych, o procent fosforu ^{32}P, który znikł z wyciągu w czasie ekstrakcji. Łatwo przyswajalny fosfor oznaczono metodą Egnera.

Odczyn gleby oznaczano w wodzie i KCl za pomocą elektrody szklanej i kalomelowej.

Skład mechaniczny gleby oznaczono metodą Bouyoucosa w modyfikacji Casagrande i Prószyńskiego.

Zawartość próchnicy oznaczono metodą Iszczerikowa-Rołłowa w modyfikacji dublańskiej.

Badania przeprowadzono na 35 glebach, w tym na 17 profilach. W pozostałych 18 glebach próbki pobrano z warstwy ornej. Wśród badanych gleb było: 12 gleb bielicowych, 5 gleb brunatnych, 7 czarnych ziem, 3 czarnoziemy, 4 rędziny i 4 mady. Użyte do doświadczeń gleby scharakteryzowane są w tabl. 1 i 5.

WYNIKI BADAŃ NAD SORPCJĄ FOSFORANÓW

Wpływ czasu wytrząsania na sorpcję fosforanów

W metodzie Egnera czas wytrząsania gleby z rozpuszczalnikiem wynosi 2 godziny. W celu zbadania dynamiki procesu sorpcyjnego podczas ekstrakcji zastosowaliśmy różny czas wytrząsania, a mianowicie: 15 min., 30 min, 1, 2 i 4 godz. Okazało się, że wraz ze wzrostem czasu wytrząsania coraz więcej fosforu z gleby przechodzi do wyciągu, ale równocześnie wzrasta ubytek aktywności roztworu. Prawidłowość ta została zachowana we wszystkich glebach. Aktywność wyciągu po 4 godz. była mniejsza od aktywności roztworu wyjściowego o 10—72% (warstwach ornych gleby).

Na początku (15 min) wytrząsania obserwowano bardzo szybki ubytek aktywności, a następnie proces ten zachodzi powoli, przy czym w niektórych glebach zostaje on zakończony już po pół godzinie, w innych po jednej lub po dwu godzinach, a w jeszcze innych trwał po czterech godzinach wytrząsania. W początkowym okresie ubytek aktywności spowodowany jest prawdopodobnie sorpcją wymienną, ale następuje zapewne i wytrącanie się trudno rozpuszczalnych fosforanów. W pewnym stopniu ubytek ten spowodowany może być również wymianą izotopową, która

Tablica 1

Charakterystyka użytych do doświadczeń gleb
Characteristics of the soils used in experiments

Nr gleby Soil No.	Gleba - Soil	Miejscowość - powiat Locality	Ø cząstek gleby w mm Ø of soil particles in mm				Zawartość próchnicy % Humus content %	pH	
			1-0,1	0,1-0,02	<0,02	<0,002		H_2O	KCl
			%						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gleby bielicowe - Podzolic soils									
1	Piasek luźny	Leśniczówka - Osieczno	94	4	2	1	1,5	5,30	4,40
2	Piasek słabo gliniasty	Sobieszyn - Ryki	73	19	8	6	1,8	5,90	5,10
3	Piasek gliniasty lekki	Kozłów Biskupi - Sochaczew	72	17	11	4	1,3	6,50	5,43
4	Piasek gliniasty lekki	Krobów - Grójec	66	20	14	5	1,3	5,80	4,75
5	Piasek gliniasty mocny	Dobrzyce - Radomsko	59	27	16	4	1,5	5,70	4,60
6	Piasek gliniasty mocny	Łaznów - Brzeziny	55	26	18	6	1,4	5,30	4,70
7	Piasek gliniasty mocny	Rokiciny - Brzeziny	63	19	18	4	1,2	5,00	4,90
8	Glina lekka silnie spiaszczona	Sobieszyn - Ryki	28	52	20	8	2,3	6,20	5,50
9	Glina lekka silnie spiaszczona	Lipce Reymontowskie-Skierniewice	48	30	22	6	1,5	4,90	4,30
10	Glina lekka silnie spiaszczona	Lipce Reymontowskie-Skierniewice	43	35	22	6	1,1	4,80	4,60
11	Glina lekka słabo spiaszczona	Wolica - Warszawa	51	33	16	6	1,4	5,30	4,80
12	Glina średnia	Antonówka - Tomaszów Lubelski	10	48	42	11	1,2	5,47	4,50
Gleby brunatna - Brown soils									
13	Piasek słabo gliniasty	Wierzyca - Kołobrzeg	78	12	10	4	1,5	5,25	4,30
14	Piasek gliniasty lekki	Nadbrzeże - Elbląg	73	15	12	3	1,2	6,22	5,32
15	Glina lekka silnie spiaszczona	Laskowice - Swiecie	51	27	23	12	2,0	7,10	6,25
16	Glina lekka słabo spiaszczona	Nadarzyn - Pruszków	49	25	26	10	1,1	6,90	6,25
17	Glina lekka słabo spiaszczona	Parchatka - Puławy	13	59	28	13	1,4	6,40	5,30

c.d. tablicy 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Czarne ziemie - Black earth									
18	Glina lekka silnie spiaszczona	Brwinów - Pruszków	52	28	20	1	1,9	7,40	7,10
19	Glina lekka słabo spiaszczona	Kozłów Biskupi - Sochaczew	67	6	27	15	1,8	6,00	5,80
20	Glina lekka słabo spiaszczona	Gagolin - Łowicz	54	18	28	13	2,2	7,80	7,60
21	Glina średnia	Kozłów Biskupi - Sochaczew	29	36	36	15	2,0	6,40	5,83
22	Glina średnia	Krobów - Grójec	38	22	40	14	2,9	6,30	5,60
23	Glina średnia	Szprundowo - Gniew	-	-	-	-	3,1	6,35	5,43
24	Glina średnia	Łaźniki - Łowicz	29	24	47	20	2,0	7,50	7,10
Czarnoziemy - Chernozems									
25	Glina lekka słabo spiaszczona	Łaszczów - Łaszczów	38	40	32	12	2,1	6,21	5,41
26	Glina lekka słabo spiaszczona	Koźuszek - Grodzisk Mazowiecki	18	48	34	12	2,6	7,95	7,60
27	Glina średnia	Werbkowice - Hrubieszów	9	49	42	14	2,3	6,15	5,20
Rędziny - Rendzina soils									
28	Piasek gliniasty mocny	Góra Płazowska - Lubaczów	78	4	18	8	2,0	7,10	6,85
29	Glina lekka słabo spiaszczona	Bełżec - Tomaszów Lubelski	46	20	34	11	2,2	6,60	5,74
30	Glina średnia	Lipówka - Chełm	36	15	49	25	2,8	7,80	7,05
31	Glina ciężka	Ruda Żurawiecka	32	15	53	22	2,1	7,28	6,41
Mady - Alluvial soil									
32	Piasek słabo gliniasty	Kozłów Biskupi - Sochaczew	66	26	8	2	1,6	7,45	6,33
33	Glina średnia	Groszkowo - Żuławy	27	28	46	20	2,4	7,05	6,38
34	Glina średnia	Jantor - Dw.Gdański	33	21	46	22	2,8	6,65	5,68
35	Ił pylasty	Stare Pole - Malbork	18	25	47	24	2,7	7,10	6,31

według Mc Auliffe [4] zachodzi na początku bardzo szybko. Część sorpcji chemicznej i wymiany izotopowej przebiega bardzo powoli i często nie jest jeszcze zakończona w ciągu kilku tygodni [3, 14]. Również przechodzenie części fosforu glebowego do wyciągu jest procesem długotrwałym [1]. Tej części sorpcji i przechodzenia fosforu do wyciągu nie bierzemy pod uwagę ze względu na stosowany w metodzie czas ekstrakcji. Przy małych stężeniach fosforu w roztworze przedłużana sorpcja chemiczna nie ma większego znaczenia.

Znaczna większość badanych gleb zawierała jednak mało łatwo dostępnego fosforu. Biorąc zatem pod uwagę badania Sierdobolskiego i Siniaginy [16] można przypuszczać, że ubytek aktywności spowodowany jest głównie wtórną sorpcją, ponieważ przy tak małej koncentracji fosforanów jaka jest w wyciągu podczas ekstrakcji mleczanem wapnia, wymiana izotopowa jest bardzo mała.

Ubytek aktywności na początku jest tak szybki, że do 15 min wytrząsania wynosi on zawsze ponad połowę ogólnie zasorbowanego fosforu po czterech godzinach wytrząsania. Wielkość sorpcji i dynamika tego procesu w poszczególnych glebach jest bardzo różna. Przedstawia to tabl. 2 (błąd średni średniej arytmetycznej wyników dotyczących sorpcji nie przekraczał 1%).

W glebach nr 3 i 31 proces sorpcyjny zakończony został już po 30 min wytrząsania. Oznacza to, że w glebach tych ustalony został stan równowagi i prawdopodobnie została zakończona sorpcja wymienna i większa część sorpcji chemicznej oraz szybko przebiegająca wymiana izotopowa. Dalsze znikanie ^{32}P jest już bardzo powolne. Wymienione gleby wyraźnie różnią się od siebie. Jedna z nich jest rędziną zawierającą 53% części spławialnych, 2,11% próchnicy, a pH jej wynosi 7,30, drugą zaś bielicą zawierającą 11% części spławialnych, 1,33% próchnicy, o pH 6,50.

Spośród 36 badanych gleb w dwu (nr 3 i 31) sorpcja zakończona została po 30 min wytrząsania, w trzech (nr, 1, 6, 19) po 1 godz., w siedmiu (nr 18, 22, 25, 27, 28, 29, 32 i 34) glebach po 2 godz., a w 21 glebach proces ten nie został zakończony nawet po 4 godz. kontaktu gleby z rozpuszczalnikiem. Jak widać, w większości gleb ustalanie równowagi jest procesem długotrwałym. W grupie gleb, w których sorpcja nie została zakończona po 4 godz. wytrząsania, dynamika procesu sorpcyjnego nie jest jednakowa. Są gleby, gdzie sorpcja zachodzi stopniowo przez cztery godziny kontaktu gleby z rozpuszczalnikiem. W innych glebach proces ten zachodzi intensywnie do 30 min wytrząsania, a następnie rośnie bardzo powoli.

Rozpatrując gleby o różnej dynamice procesu sorpcyjnego nie stwierdzono zależności między szybkością ustalania się równowagi a zawartością próchnicy, części spławialnych oraz odczynem badanej gleby. Nie stwierdzono także wyraźnych różnic w dynamice procesu sorpcyjnego na

Tablica 2

Zawartość łatwo rozpuszczalnych fosforanów oraz ich sorpcja w czasie ekstrakcji metodą Egnera
Content of easily soluble phosphates and sorption of them during extraction by Egner method

Nr gleby Soil No.	Po 15 minutach After 15 minutes		Po 30 minutach After 30 minutes		Po 1 godzinie After 1 hour		Po 2 godzinach After 2 hours		Po 4 godzinach After 4 hours	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	1,8	25	2,5	27	3,2	30	5,2	31	5,8	31
2	2,5	16	2,5	18	3,0	18	4,0	23	4,1	30
3	2,0	10	2,3	13	2,3	12	3,8	14	3,9	14
4	2,2	13	2,3	14	3,6	18	5,0	19	6,0	24
5	1,5	14	1,5	19	2,5	27	2,5	29	2,9	31
6	1,0	9	0,9	12	1,2	15	1,7	15	1,6	15
7	1,1	13	1,1	18	1,3	15	2,4	22	2,5	25
8	1,5	17	1,8	19	2,0	19	2,5	21	2,3	29
9	1,9	22	2,0	25	3,0	27	3,2	28	3,2	30
10	1,5	24	1,7	24	4,2	25	6,7	26	7,0	29
11	1,8	17	1,9	18	2,1	19	3,5	25	3,2	30
12	1,4	25	1,6	26	2,3	36	3,3	45	3,6	50
13	0,8	32	0,7	33	2,1	34	3,3	51	3,2	56
14	5,3	13	5,5	13	8,2	14	12,3	14	12,5	18
15	7,3	24	8,5	22	11,8	26	13,1	30	13,5	31
16	5,2	14	5,2	17	6,8	16	11,7	28	12,2	36
17	1,9	32	2,3	32	2,5	36	3,2	42	3,2	42
18	10,0	15	10,3	14	12,1	15	15,7	21	15,8	26
19	2,8	24	2,8	34	2,8	37	3,6	40	3,5	47
20	2,8	12	2,8	10	3,6	12	4,5	14	4,4	16
21	4,8	27	5,3	32	6,2	38	7,9	40	8,4	45
22	18,6	22	21,5	21	26,0	25	28,0	27	28,0	32
23	1,8	37	2,0	38	2,7	41	3,3	51	3,3	49
24	3,8	13	3,9	12	5,3	15	7,2	15	7,0	16
25	2,7	22	2,8	20	3,6	23	4,7	25	5,0	31
26	2,2	35	2,4	37	2,4	42	4,2	43	4,0	45
27	1,5	26	1,4	27	2,0	33	2,7	40	2,7	39
28	2,3	31	2,5	33	3,0	39	3,3	51	3,2	50
29	1,3	20	1,2	20	1,8	22	2,2	33	2,2	30
30	1,4	49	1,4	55	1,5	59	2,2	62	2,2	71
31	3,8	16	4,2	18	6,0	18	6,2	17	6,2	18
32	2,3	18	2,4	26	2,3	34	3,5	33	3,7	35
33	1,8	53	1,8	55	2,3	62	2,6	62	2,5	73
34	6,0	43	6,2	45	7,5	49	9,3	61	9,4	59
35	17,8	46	20,0	48	25,0	52	26,0	58	28,0	61

A - mg P_2O_5/100 g gleby wg Egnera - soil by Egner method
B - Sorpcja fosforanów w % - Phosphate sorption in %

poszczególnych typach gleb. Jedynie na madach dynamika procesu sorpcyjnego jest nieco inna niż w pozostałych typach gleb. We wszystkich badanych madach sorpcja zachodzi dość intensywnie, co najmniej w 1 godz. kontaktu gleby z rozpuszczalnikiem. W pozostałych typach gleb okres intensywnej sorpcji przeważnie trwa do 30 min wytrząsania.

Wpływ stosunku gleby do rozpuszczalnika na sorpcję fosforanów (tabl. 3)

W badaniach zastosowano następujące stosunki gleby do rozpuszczalnika: 1 : 25, 1 : 50, 1 : 100 (czyli na 250 ml roztworu przypadało: 60, 5 i 2,5 g gleby). Roztworem ekstrakcyjnym był mleczan wapnia o pH 3,7. Czas wytrząsania wynosił 2 godz. Wielu badaczy już od dawna wskazywało, że stosunek gleby do rozpuszczalnika ma wpływ na rozmiary wtórnej sorpcji w czasie ekstrakcji. Znana jest np. metoda Truoga oznaczania tzw. „łatwodostępnych" fosforanów, gdzie stosunek gleba : roztwór wynosi aż 1 : 200. Szerszy stosunek gleby do roztworu proponował również Cook. Nasze badania za pomocą radioaktywnych izotopów w pełni potwierdziły założenia Truoga i Cooka. Wyniki przedstawione w tabl. 3 wskazują, że przy szerszym stosunku gleby do rozpuszczalnika przechodziło do wyciągu więcej fosforu. Jednocześnie sorpcja fosforanów była mniejsza. Prawidłowość tę obserwowano we wszystkich badanych glebach.

Zmiana stosunku gleby do rozpuszczalnika miała większy wpływ na ilość fosforanów przy metodzie Egnera niż przy metodzie Sokołowa, tj. po uwzględnieniu sorpcji. Uwzględnienie sorpcji zmniejszyło różnice między wynikami uzyskanymi przy różnych stosunkach gleby do rozpuszczalnika. Stwierdzony zapas łatwo rozpuszczalnych fosforanów przy szerszym stosunku gleby do rozpuszczalnika jest zawsze nieco większy. Stosunek gleby do rozpuszczalnika wpływa więc na obliczenie zapasów łatwodostępnych fosforanów metodą Sokołowa, ale w znacznie mniejszym stopniu niż przy oznaczaniu ilości łatwo rozpuszczalnych fosforanów metodami chemicznymi.

Choć we wszystkich badanych glebach procent zasorbowanych fosforanów przy najszerszym stosunku jest najmniejszy, to jednak w poszczególnych glebach zmiana stosunku gleby do rozpuszczalnika nie wpływa jednakowo na zmniejszenie lub zwiększenie sorpcji. Na 35 badanych gleb w 9 ubytek aktywności był taki sam przy stosunku gleby do rozpuszczalnika 1 : 50 i 1 : 25 gleby (nr, 11, 12, 21, 23, 24, 28, 29, 30, 33). Gleby te są dość różne i zawierają zmienne ilości próchnicy, części spławialnych i fosforu (oznaczonego metodą Egnera) oraz mają różne pH. We wszystkich glebach obserwowano systematyczny wzrost fosforu przechodzącego do wyciągu w miarę rozszerzania stosunku gleby do rozpuszczalnika. Do-

Tablica 3

Zawartość rozpuszczalnych fosforanów oraz ich sorpcja w czasie ekstrakcji metodą Egnera przy różnym stosunku gleba : roztwór
Content of easily soluble phosphates and sorption during extraction by Egner method by different ratio soil : solution

Nr gleby Soil No.	1 : 100		1 : 50		1 : 25	
	A	B	A	B	A	B
1	6,6	33	5,2	31	3,8	46
2	4,7	21	4,0	23	3,1	35
3	4,4	50	3,8	14	3,4	32
4	6,1	11	5,0	19	3,0	38
5	3,0	11	2,5	29	2,0	33
6	1,7	8	1,5	15	1,5	20
7	2,8	11	2,4	11	1,7	26
8	3,2	16	2,5	21	1,9	40
9	4,0	14	3,2	26	2,2	40
10	7,9	12	6,7	26	4,0	44
11	3,9	13	3,5	25	2,5	24
12	3,1	30	3,3	48	2,8	46
13	4,6	30	3,3	51	2,8	53
14	13,5	6	12,3	14	8,4	15
15	16,6	20	13,1	30	9,7	33
16	13,4	22	11,7	28	7,8	35
17	4,4	26	3,2	42	2,3	53
18	17,2	14	15,7	21	9,9	31
19	4,9	23	3,6	40	2,4	58
20	5,0	9	4,5	14	3,3	25
21	9,2	24	7,9	40	4,9	41
22	36,0	22	28,0	27	16,3	48
23	5,2	28	3,3	51	2,1	59
24	8,8	9	7,2	15	5,3	20
25	5,6	11	4,7	25	3,3	36
26	6,2	30	4,2	43	1,7	72
27	3,9	24	2,7	42	2,1	49
28	3,4	28	3,3	51	2,0	52
29	3,4	13	2,2	33	2,1	30
30	3,3	43	2,2	62	2,0	61
31	7,6	8	6,2	17	4,3	26
32	4,2	18	3,5	33	2,3	49
33	3,7	36	2,6	62	2,2	63
34	11,2	50	9,3	61	6,1	68
35	34,0	50	26,0	38	18,2	63

A i B - patrz tabl. 2
see tab. 2

dać należy, że przy jednakowej procentowej sorpcji ^{32}P sorbowane są różne ilości fosforu przez poszczególne gleby, bo zawierają one różne ilości tzw. łatwo dostępnych fosforanów. Tak np. gleba nr 33, w której ubytek aktywności wynosi 62% (przy stosunku gleba : roztwór = 1 : 50), zasorbowała tylko 2 mg P_2O_5, podczas gdy gleba nr 34, w której ubytek aktywności również wynosi 62%, zasorbowała ponad 11 mg P_2O_5 na 100 g gleby. Najmniejsze ilości fosforu zostały zasorbowane przy stosunku gleby do rozpuszczalnika 1 : 100. Natomiast przy stosunku 1 : 50, 1 : 25 ilości fosforu zasorbowane w czasie ekstrakcji są bardzo zbliżone, choć procentowy ubytek aktywności jest większy przy stosunku 1 : 25.

Wpływ pH rozpuszczalnika na sorpcję fosforanów w czasie ekstrakcji (tabl. 4)

W badaniach zastosowano mleczan wapnia o pH 3,2, 3,7 i 4,2. Stężenie mleczanu wapnia było wszędzie jednakowe, a zmieniało się tylko stężenie kwasu solnego.

Jest rzeczą znaną, że przechodzenie fosforu do wyciągu może być spowodowane przez rozpuszczanie fosforanów lub wskutek wypierania jonów kwasu fosforowego innymi anionami. W naszym przypadku koncentracja mleczanu była jednakowa, natomiast zmieniało się pH rozpuszczalnika. Zmiana w ilości fosforanów w wyciągu spowodowana więc była różnym stężeniem kwasu.

Wyniki przedstawione w tabl. 4 wskazują, że podwyższenie pH roztworu ekstrakcyjnego o 1,0 zawsze zwiększało procentowo sorpcję fosforanów i zmniejszało ilość fosforu w wyciągu. Podwyższenie i zmniejszenie pH wyciągu o 0,5 nie zawsze powodowało zmianę w sorpcji fosforanów. W 6 zbadanych glebach (nr 3, 6, 18, 20, 24, 14) sorpcja była bardzo zbliżona przy pH rozpuszczalnika 3,2 i 3,7, natomiast podwyższenie pH rozpuszczalnika do 4,2 zwiększyło sorpcję. W glebach 21 i 26 ubytek aktywności był podobny przy pH rozpuszczalnika 3,7 i 4,2. Natomiast obniżenie pH rozpuszczalnika do 3,2 zmniejszyło sorpcję. Wymienione gleby zawierały różne ilości części spławialnych próchnicy i posiadały różne pH. Świadczy to o tym, że własności te w niektórych glebach tylko w bardzo małym stopniu wpływają na sorpcję fosforanów przy sporządzaniu wyciągów. Bezwzględne ilości fosforu zasorbowane podczas ekstrakcji zależne są od pH rozpuszczalnika, inaczej jednak niż procentowy ubytek aktywności. Najmniej fosforu zostało wtórnie zasorbowane przy pH rozpuszczalnika równym 3,2. Natomiast przy pH równym 3,7 i 4,2 nie stwierdzono wyraźnych różnic w ilości zasorbowanego fosforu. Ubytek aktywności wyciągu przy pH 4,2 jest większy niż przy pH 3,7, przy niższym pH jednak więcej fosforu przechodzi do wyciągu i stąd bezwzględne ilości zasorbowanego

Tablica 4

Zawartość łatwo rozpuszczalnych fosforanów oraz ich sorpcja w czasie ekstrakcji metodą Egnera przy różnym pH rozpuszczalnika

Content of easily soluble phosphates and sorption during extraction by the use of Egner method by different pH of extract solution

Nr gleby Soil No.	pH - 3,2		pH - 3,7		pH - 4,2	
	A	B	A	B	A	B
1	10,7	16	5,2	31	3,1	47
2	11,0	16	4,0	23	2,0	36
3	7,0	16	3,8	14	2,1	28
4	11,0	17	5,0	19	2,5	31
5	7,3	14	2,5	29	1,3	37
6	5,0	14	1,7	15	0,8	24
7	12,5	19	2,4	22	0,8	29
8	12,3	16	2,5	21	0,9	34
9	15,0	19	3,2	26	1,0	30
10	7,5	17	6,7	26	4,9	30
11	12,6	15	3,5	25	1,4	29
12	9,4	19	3,3	45	1,7	56
13	6,2	21	3,3	51	1,9	68
14	14,0	15	12,3	14	7,4	26
15	14,8	19	13,1	30	7,2	43
16	13,0	19	11,7	28	6,9	41
17	11,4	21	3,2	42	1,7	48
18	17,1	19	15,7	21	6,8	36
19	5,7	22	3,6	40	2,1	42
20	12,6	13	4,5	14	2,9	37
21	12,3	19	7,9	40	5,0	41
22	32,0	17	28,0	27	14,4	37
23	7,5	24	3,3	51	1,8	58
24	8,6	13	7,2	15	4,1	30
25	9,6	18	4,7	25	2,8	36
26	13,5	19	9,2	43	1,6	43
27	9,6	17	2,7	42	1,1	47
28	4,5	25	3,3	51	1,4	59
29	2,5	21	2,2	33	1,6	37
30	14,7	15	2,2	62	0,9	73
31	6,8	12	6,2	17	3,1	40
32	5,5	23	3,5	33	2,0	48
33	9,0	32	2,6	62	0,9	72
34	15,1	31	9,3	61	5,1	73
35	31,0	21	26,0	58	10,8	66

fosforu są dość zbliżone. Porównując średnie ilości fosforu w badanych glebach, oznaczone metodami Egnera i Sokołowa, widzimy, że uwzględnienie sorpcji zmniejsza różnice między wynikami uzyskanymi przy różnym pH. Prawidłowość tę obserwujemy we wszystkich badanych glebach. Przy pH 3,2 znaleziono w wyciągu ponad trzy razy więcej fosforu aniżeli przy pH 4,2. Natomiast po uwzględnieniu sorpcji ilość fosforu określona przy pH 3,2 jest tylko dwukrotnie większa niż przy 4,2.

Zależność sorpcji od pH gleby

W przeprowadzonych badaniach pH gleby nie wpływało na rozmiary sorpcji. Wskazują na to niskie współczynniki korelacji między pH gleby a ilością zasorbowanego fosforu w czasie ekstrakcji. Współczynniki korelacji między pH gleby a ilością zasorbowanego fosforu w ciągu 15, 30, 60, 120 i 240 min wytrząsania wywołały odpowiednio: 0,288, 0,226, 0,189, 0,213, 0,213.

Choć współczynniki obliczone łącznie dla wszystkich typów gleb wskazują, że nie ma istotnej korelacji między odczynem gleby a ilością zasorbowanego fosforu, to jednak w niektórych typach gleb obserwujemy pewną zależność sorpcji od pH gleby, np.: w czarnych ziemiach sorpcja jest niższa w glebach, w których pH jest wyższe od 7, choć pozostałe właściwości tych gleb są podobne.

Zależność sorpcji od zawartości próchnicy w glebie

Przedstawione badania wskazują, że większej zawartości próchnicy w glebie odpowiada w pewnym stopniu większa sorpcja fosforanów w czasie ekstrakcji mleczanem wapnia. Współczynniki korelacji między zawartością próchnicy w badanych glebach a sorpcją fosforanów w ciągu 15, 30, 60, 120, 240 min wytrząsania kształtowały się następująco: 0,440, 0,421, 0,432, 0,423 i 0,514.

Największą zależność sorpcji od ilości próchnicy stwierdzono przy 4-godzinnym wytrząsaniu. Korelacja była tu istotna przy poziomie ufności 1%. Na madach i czarnoziemach większej zawartości próchnicy odpowiadała zawsze większa sorpcja fosforu w czasie wytrząsania. Natomiast w pozostałych typach gleb nie stwierdzono takiej prawidłowości.

Zależność sorpcji od ilości części spławialnych w glebie

Z badań wynika, że zawartość części spławialnych ma wpływ na sorpcję fosforanów w czasie robienia wyciągów glebowych metodą Egnera.

Zależność między zawartością części spławialnych a sorpcją fosforanów niezależnie od czasu wytrząsania została udowodniona przy poziomie uf-

ności 1%. Współczynniki korelacji między ilością części spławialnych w badanych glebach a wielkością sorpcji w ciągu 15, 30, 60, 120 i 240 minut wytrząsania wynoszą odpowiednio: 0,472, 0,462, 0,467, 0,467, 0,465.

W madach większej zawartości części spławialnych odpowiadała zawsze większa sorpcja. W pozostałych typach gleby ciężkie sorbowały mniej fosforanów niż gleby lekkie, np.: gleba nr 31 (rędzina kredowa), zawierająca 53% części spławialnych sorbowała tylko 17% ^{32}P, podczas gdy pozostałe rędziny, zawierające znacznie mniej części spławialnych (pH i zawartość próchnicy mają podobne), sorbowały od 32 do 61%. Analogicznie zachowywały się gleby bielicowe: gleba nr 1 zawierająca tylko 2% części spławialnych sorbowała najwięcej fosforanów (31%) spośród 11 badanych gleb bielicowych (wyjątek stanowi gleba nr 12 pochodzenia lessowego). Pozostałe gleby bielicowe zawierają znacznie więcej części spławialnych.

Warto podkreślić, że współczynnik korelacji niezależnie od czasu ekstrakcji pozostawał niezmienny.

Korelacja wyników otrzymanych metodą Egnera i Sokołowa z ilością fosforu zasorbowanego przez anionity z wodnego wyciągu gleby

W czasie badań nasunęło się pytanie, czy zmiana czasu wytrząsania, stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego, pH tego roztworu oraz uwzględnienie sorpcji w czasie robienia wyciągów wpływa na uzyskanie lepszej zgodności z wynikami doświadczeń wegetacyjnych.

Ponieważ nie przeprowadzono na badanych glebach doświadczeń wegetacyjnych, wyniki uzyskane metodą Egnera i zapas łatwo rozpuszczalnych fosforanów porównano z ilością fosforanów zasorbowanych przez anionit w czasie wytrząsania gleby i anionitu w wodzie. Wyniki uzyskane na drodze esktrakcji fosforanów za pomocą anionitów wykazały bowiem dużą zgodność z wynikami doświadczeń wegetacyjnych [1].

Porównania dokonano na 16 losowo wybranych glebach.

Zapas łatwo rozpuszczalnych fosforanów niezależnie od czasu wytrząsania, stosunku gleby do rozpuszczalnika oraz pH rozpuszczalnika wykazuje zawsze co najmniej taką samą zgodność z ilością fosforu zasorbowanego przez anionit, jak wyniki uzyskane metodą Egnera, a w niektórych przypadkach zgodność ta jest nawet lepsza. Współczynniki korelacji liniowej między ilością fosforu zasorbowanego na anionicie Dowex 2 a ilością fosforanów oznaczonych metodami Egnera i Sokołowa w ciągu 15, 30, 60, 120 i 240 min wytrząsania dla metody Egnera wynosiły odpowiednio: 0,983, 0,981, 0,968, 0,949 i 0,943; dla metody Sokołowa: 0,987, 0,988, 0,972, 0,969.

Jak widzimy, współczynniki korelacji przy różnym czasie wytrząsania zarówno dla fosforu oznaczonego metodą Egnera, jak i dla zapasu łatwo rozpuszczalnych fosforanów są bardzo wysokie, a różnice między poszczególnymi współczynnikami są niewielkie.

Świadczy to, że w różnych glebach ilość fosforanów przechodzących do wyciągu podobnie wzrasta w czasie.

Korelacja między fosforami oznaczonymi metodą Egnera i Sokołowa a fosforanami zasorbowanymi przez anionit przy stosunku gleby do rozpuszczalnika 1 : 25, 1 : 50, 1 : 100 przedstawiają współczynniki, które wynosiły dla metody Egnera odpowiednio: 0,940, 0,949, 0,960, a dla metody Sokołowa: 0,973, 0,972, 0,976. Na uwagę zasługuje fakt, że współczynniki korelacji z zapasem łatwo rozpuszczalnych fosforanów dla różnych stosunków gleby do rozpuszczalnika są prawie identyczne. Są one wysokie, a uwzględnienie sorpcji podwyższa je nieznacznie.

Współczynniki korelacji między fosforanami oznaczonymi metodą Egnera i zapasem łatwo rozpuszczalnych fosforanów a fosforanami zasorbowanymi przez anionit zmieniły się wraz ze zmianą odczynu wyciągu. Przy pH roztworu 3,2, 3,7 oraz 4,2 wynosiły odpowiednio dla metody Egnera: 0,886, 0,949, 0,858, a dla metody Sokołowa: 0,888, 0,972 i 0,967.

Przy pH rozpuszczalnika 3,2 i 4,2 w metodzie Egnera korelacja jest wyraźnie gorsza niż przy pH 3,7 nawet po uwzględnieniu sorpcji. Wtedy jednak różnica między współczynnikami przy pH 3,7 i pH 4,2 jest bardzo nieznaczna. Uwzględnienie sorpcji przy pH 3,2 nie poprawia korelacji. Mniejszą korelację przy pH rozpuszczalnika 4,2 można by tłumaczyć stosunkowo dużą sorpcją, uwzględnienie której poprawia korelację. Najwyższa korelacja występuje przy pH rozpuszczalnika 3,7.

TYP GLEBY A WIELKOŚĆ SORPCJI

Badania przeprowadzono na sześciu typach gleb, a mianowicie: na glebach bielicowych, brunatnych, czarnych ziemiach, czarnoziemach, rędzinach i madach. Wielkość sorpcji i dynamika tego procesu na poszczególnych typach gleb jest dość różna. Stosunkowo największa sorpcja zachodziła na madach, gdzie z czterech badanych gleb trzy (nr 33, 34, 35) sorbują po około 60% fosforanów, a jedna (nr 32) 33%. Gleby te charakteryzują się wysokim pH, zawierają dużo części spławialnych i są dość próchniczne.

Znacznie mniejszą sorpcję obserwujemy na glebach bielicowych, wśród których na 11 glebach (z badanych 12) sorpcja wynosi od 14 do 34% po 2 godz. wytrząsania. Wyjątek stanowi gleba nr 12, która sorbuje 45% fosforanów. Gleba ta różni się od pozostałych większą zawartością części spławialnych i jest pochodzenia lessowego. Tak więc ubytek aktywności

roztworu w badanych glebach bielicowych wynosił mniej niż 34%, podczas gdy na madach dolna granica ubytku aktywności wynosiła 34%.

Jeżeli chodzi o inne typy gleb, a więc: rędziny, czarnoziemy, czarne ziemie i gleby brunatne nie stwierdzono wyraźnych różnic w sorpcji fosforanów, a procent zasorbowanych fosforanów wahał się w granicach 17—72%. W obrębie poszczególnych typów gleb rozpiętość w sorpcji była bardzo duża, np. na rędzinach sorpcja wynosiła od 17 do 62% po 2 godz. wytrząsania. Na podstawie przeprowadzonych badań trudno stwierdzić, jakie czynniki powodują rozbieżność wyników, bo na przykład wspomniane wyżej rędziny są wytworzone na kredzie, zawierają zbliżone ilości próchnicy, części spławialnych oraz mają podobne pH. Na niektórych typach gleby obserwujemy jednak wpływ pH gleby i zawartości próchnicy na wielkość sorpcji. Tak na przykład czarne ziemie o pH powyżej 7,0 sorbowały znacznie mniej fosforanów niż pozostałe. W badanych czarnoziemach większej zawartości próchnicy odpowiadała zawsze większa sorpcja. W pozostałych typach gleb nie stwierdzono jakiejś prawidłowości, jak również wyraźnych różnic w dynamice procesu sorpcyjnego. Jedynie na czarnych ziemiach sorpcja we wszystkich badanych glebach nie została zakończona nawet po 4 godzinach kontaktu gleby z rozpuszczalnikiem.

W celu dokładniejszego poznania wtórnej sorpcji fosforu w różnych typach gleb prowadzono badania w 17 profilach glebowych, w tym na 9 profilach gleb bielicowych, 5 profilach czarnych ziem oraz na pojedynczych profilach czarnoziemu, mady i gleby brunatnej (tabl. 5 i 6).

Na glebach bielicowych próbki pobierano z warstwy ornej (0—20 cm), następnie z poziomu wmycia (na głębokości 35—60 cm) oraz ze skały macierzystej. Na czarnych ziemiach pobierano próbki z warstw 0—25 cm, następnie z poziomu przejściowego o cechach podobnych do poziomu iluwialnego (60—90 cm) oraz z poziomu o jednolitej barwie na głębokości 90—120 cm. W glebie nr 22 pobrano również próbkę z poziomu glejowego (o sinej barwie) na głębokości 150—160 cm. Na czarnoziemie pobrano 2 próbki z poziomu próchnicznego, a mianowicie: na głębokości 0—20 cm i 40—60 cm. Następnie wzięto próbki z poziomu przejściowego (70—80 cm) oraz z poziomu iluwialnego (120—130 cm).

Na glebie brunatnej pobrano próbki z warstw 0—20 cm, 35—45 cm poziomu iluwialnego oraz ze skały macierzystej.

Na madzie próbki pobrano z warstwy próchnicznej (0—10 cm) oraz z 3 poziomów na głębokościach 40—50, 65—75 i 110—120 cm.

W profilach glebowych badano tylko wpływ czasu wytrząsania na wielkość sorpcji.

Wyniki badań przedstawiające ubytek aktywności potwierdzają założenia Sokołowa. Ubytek aktywności spowodowany jest głównie wtórną

Tablica 5

Charakterystyka gleb użytych do doświadczeń
Characteristics of the soils used in experiments

Nr gleby Soil No	Głębokość Depth cm	pH w H_2O	pH w KCl	średnica cząstek ziemistych w mm Ø of soil particles in mm			
				1-0,1	0,1-0,02	<0,002	<0,02
				%			
1	2	3	4	5	6	7	8
2	0 - 15	5,90	5,10	73	19	6	8
	50 - 60	6,30	5,85	83	13	1	4
	100 - 110	6,75	6,20	88	7	2	5
	110 - 150	7,20	6,80	42	46	4	12
3	0 - 15	6,50	5,45	72	17	4	11
	30 - 40	6,15	5,15	68	17	5	15
	70 - 80	5,70	5,50	57	20	11	23
	110 - 120	6,40	6,10	49	19	20	32
	140 - 150	6,80	6,20	48	20	17	32
4	0 - 15	5,80	4,75	66	20	5	14
	40 - 50	6,70	5,80	67	28	2	5
	80 - 90	6,90	6,20	87	12	0	1
	120 - 130	7,40	7,00	79	14	5	7
5	5 - 10	5,70	4,60	59	27	4	16
	35 - 45	6,70	5,50	53	25	9	22
	50 - 65	6,60	5,90	43	27	18	30
	120 - 130	7,70	7,30	46	27	12	27
6	0 - 20	5,30	4,70	55	26	6	18
	35 - 45	6,20	5,30	44	19	16	37
	70 - 80	6,70	5,80	41	23	20	36
	100 - 120	7,00	6,10	46	18	19	36
7	0 - 20	5,00	4,20	63	19	4	18
	35 - 45	5,10	4,20	34	21	3	45
	70 - 80	4,50	3,90	33	22	27	45
8	0 10	6,20	5,50	28	52	8	12
	30 - 40	6,94	6,20	22	45	15	33
	90 - 100	7,05	6,25	25	28	14	48
9	0 - 20	4,90	4,30	48	30	6	22
	35 - 45	5,70	4,50	43	27	10	30
	70 - 80	5,60	4,60	13	14	44	44
	120 - 130	6,50	5,10	35	22	21	43

c.d. tablicy 5

1	2	3	4	5	6	7	8
10	0 - 20	4,80	4,60	43	35	6	22
	35 - 45	4,90	4,70	46	25	9	29
	70 - 80	5,10	4,60	35	24	19	41
	120 - 130	5,80	4,90	35	25	21	39
16	0 - 20	6,90	6,25	49	25	10	26
	50 - 70	7,10	6,35	12	24	12	29
	90 - 110	7,70	7,00	19	32	9	29
	150 - 160	7,65	7,15	42	29	10	30
18	0 - 20	7,40	7,10	52	28	1	20
	50 - 60	7,50	7,15	68	18	6	14
	100 - 110	7,45	7,30	84	13	1	3
	140 - 150	7,50	7,05	90	6	1	4
20	3 - 15	7,80	7,60	54	18	13	28
	40 - 50	7,80	7,15	55	20	17	25
	60 - 80	8,00	7,60	40	20	15	40
	90 - 105	7,95	7,60	42	20	19	38
21	0 - 10	6,30	5,85	29	36	15	35
	20 - 30	6,40	5,80	24	19	26	57
	40 - 50	6,35	5,80	23	20	30	57
	85 - 95	6,80	5,30	18	44	17	38
22	0 - 15	6,30	5,60	38	16	14	40
	50 - 60	6,40	5,80	38	16	10	34
	80 - 90	6,85	6,30	53	10	10	24
	110 - 120	7,00	6,70	26	16	9	29
	130 - 140	7,10	6,65	88	7	4	5
	150 - 160	7,10	6,60	1	15	53	82
24	0 - 10	7,50	7,10	29	24	20	47
	40 - 55	7,80	7,20	8	12	34	80
	70 - 85	7,95	7,40	3	11	43	86
	95 - 110	7,90	7,45	4	5	53	91
26	0 - 20	7,95	7,60	18	48	12	34
	40 - 60	8,00	7,60	18	53	14	29
	70 - 80	7,65	7,10	49	22	13	29
	120 - 130	7,70	7,60	47	22	16	31
32	0 - 10	7,45	6,30	66	26	2	8
	40 - 50	7,40	6,30	42	41	7	17
	66 - 75	7,40	5,50	34	48	7	18
	110 - 120	6,25	5,35	36	51	7	13

Tablica 6

Zawartość łatwo rozpuszczalnych fosforanów oraz ich sorpcja w czasie ekstrakcji (metoda Egnera)
Content of easily soluble phosphates and sorption during extraction by the use Egner method

Nr gleby Soil No	Głębokość Depth cm	Po 15 minutach After 15 min		Po 30 minutach After 30 min		Po 1 godzinie After 1 hr		Po 2 godzinach After 2 hr		Po 4 godzinach After 4 hr	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	0 - 15	2,5	16	2,5	18	3,0	18	4,0	23	4,1	30
	50 - 60	1,5	13	1,5	14	2,1	18	2,5	18	2,5	19
	100 - 110	1,5	25	1,6	28	2,2	30	2,2	36	2,0	36
	140 - 150	1,0	26	1,0	29	1,2	34	1,4	35	1,3	39
3	0 - 10	2,0	10	2,3	13	2,3	10	3,8	15	3,9	14
	30 - 40	1,9	10	1,9	18	2,2	22	3,2	23	3,2	19
	70 - 80	1,5	25	1,9	26	1,5	32	2,8	34	2,2	34
	110 - 120	1,4	43	1,5	45	1,9	51	2,8	55	2,5	57
	140 - 150	0,0	69	0,0	78	0,0	82	0,0	87	0,0	88
4	0 - 15	2,2	13	2,3	14	3,6	18	5,0	19	6,0	24
	40 - 50	2,7	24	2,8	27	3,0	31	4,5	33	4,0	34
	70 - 90	1,2	10	1,2	13	1,3	14	1,7	13	1,5	15
	120 - 130	3,7	22	3,8	27	4,0	32	4,3	33	5,0	34
5	5 - 10	1,5	14	1,5	19	2,5	27	2,5	29	2,9	31
	35 - 45	6,0	24	6,2	25	7,7	32	14,1	35	11,5	35
	50 - 65	1,5	31	0,8	48	0,5	61	0,4	70	0,4	77
6	0 - 20	1,0	9	0,9	12	1,2	15	1,7	15	1,6	15
	35 - 45	0,4	31	0,0	41	0,0	49	0,0	55	0,0	62
	70 - 80	0,8	42	0,7	45	2,2	46	7,2	47	6,8	49
	100 - 120	6,0	26	7,1	29	7,4	37	11,2	37	10,7	38
7	0 - 20	1,1	13	1,1	18	1,3	15	2,4	22	2,5	25
	35 - 45	0,0	40	0,0	44	0,0	54	0,0	60	0,0	61
	70 - 80	1,5	39	1,9	43	1,8	48	3,2	54	2,5	54
8	0 - 10	1,5	17	1,8	19	2,0	19	2,5	21	2,3	29
	30 - 40	0,7	20	0,7	26	0,8	28	1,1	30	1,0	35
	90 - 100	0,0	51	0,0	57	0,0	63	0,0	68	0,0	75
9	0 - 20	1,9	22	2,0	25	3,0	27	3,2	26	3,2	30
	35 - 45	1,0	25	1,0	26	1,2	30	1,7	35	1,1	43
	70 - 80	1,4	30	1,7	37	2,0	47	2,7	48	2,5	50
	120 - 130	1,4	30	1,4	35	2,0	40	2,8	41	2,3	50

c.d. tablicy 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	0 - 20	1,5	24	1,7	24	4,2	25	6,7	26	7,0	29
	35 - 45	3,3	19	3,6	25	5,3	32	8,8	33	8,5	35
	70 - 80	4,0	25	5,0	29	2,8	30	3,7	41	4,2	45
	120 - 130	2,3	26	2,5	29	2,8	34	4,5	36	4,8	39
16	0 - 20	5,2	14	5,2	17	6,8	16	11,7	28	12,2	36
	35 - 45	3,1	22	3,0	24	3,8	31	4,3	35	4,6	37
	90 - 100	0,2	50	0,2	53	0,3	60	0,5	69	0,5	71
	140 - 150	0,0	54	0,4	58	0,5	67	0,5	72	0,4	79
18	0 - 25	10,0	15	10,3	14	12,1	15	15,7	21	15,8	26
	25 - 45	5,2	24	5,8	17	9,1	19	9,4	25	8,9	26
	45 - 75	2,0	13	1,8	14	3,0	18	3,3	20	3,4	23
	75 - 100	7,5	1	8,4	1	11,3	2	12,4	2	11,8	2
20	3 - 15	2,8	12	2,8	10	3,6	11	4,5	14	4,4	16
	40 - 50	0,8	26	1,1	29	1,9	37	2,7	39	2,8	42
	65 - 80	0,9	73	1,0	77	2,0	70	2,3	85	2,0	83
	90 - 105	1,0	66	0,9	67	1,6	67	2,4	75	2,1	70
21	0 - 10	4,8	27	5,3	32	6,2	38	7,9	40	8,4	45
	20 - 30	2,7	33	2,8	36	3,0	41	3,8	43	3,3	56
	40 - 50	4,7	36	4,8	41	4,8	43	6,7	46	6,0	55
	85 - 95	2,4	28	2,5	28	3,0	28	3,5	32	3,0	36
22	0 - 15	18,6	22	21,5	22	26,0	25	20,0	27	28,0	32
	50 - 60	3,1	29	3,1	35	3,9	42	4,4	45	4,1	50
	70 - 90	2,0	31	2,0	36	2,5	40	3,2	44	3,0	51
	110 - 120	4,5	18	4,5	22	6,3	25	10,0	28	8,0	33
	130 - 140	10,0	15	10,8	14	12,4	16	16,8	16	16,0	23
	150 - 160	1,2	81	0,8	80	0,6	80	0,5	84	0,2	82
24	3 - 10	3,8	13	3,9	12	5,3	15	7,2	15	7,0	16
	40 - 55	0,0	88	0,0	88	0,2	91	0,4	92	0,3	93
	70 - 85	0,0	90	0,0	92	0,0	94	0,3	94	0,2	94
	95 - 110	0,0	79	0,0	91	0,0	94	0,0	94	0,0	96
26	0 - 20	2,2	35	2,4	37	2,4	42	4,2	43	4,0	45
	40 - 60	0,0	83	0,0	84	0,0	87	0,0	90	0,0	89
	70 - 80	0,0	71	0,0	72	0,0	73	0,0	80	0,0	82
	120 - 130	0,0	76	0,0	78	0,0	78	0,0	82	0,0	85
32	0 - 10	2,3	18	2,4	28	2,4	34	3,5	33	3,7	35
	40 - 50	1,3	64	1,4	70	1,7	76	2,4	76	1,5	82
	65 - 75	0,7	74	0,8	76	0,8	71	0,9	70	1,3	75
	110 - 120	1,8	61	1,8	68	2,0	72	3,0	73	2,0	70

A i B - patrz tabl. 2
see tab. 2

sorpcją fosforu, ponieważ spotykamy warstwy gleb, w których ubytek aktywności jest bardzo duży (np. 96% w glebie nr 24 na głębokości 95—110 cm). Fosfor występował w ilości nie dającej się oznaczyć kolorymetrycznie. W fazie stałej tych gleb jest prawdopodobnie bardzo mało fosforanów, z którymi mogłaby zachodzić wymiana izotopowa, a z roztworu znikł prawie wszystek ^{32}P. W większości badanych próbek w początkowym okresie wytrząsania (do 15 min) obserwujemy szybki ubytek aktywności, po czym proces ten zachodzi powoli. Czas potrzebny do ustalenia równowagi izotopowej w poszczególnych glebach był różny. Na 68 badanych próbek z różnych poziomów w 48 sorpcja nie została zakończona nawet po 4 godz. kontaktu gleby z rozpuszczalnikiem, co świadczy, że w większości gleb sorpcja jest procesem długotrwałym i prawdopodobnie złożonym. Spotykamy jednak warstwy gleb, w których sorpcja została zakończona już po 15 minutach wytrząsania, np. w glebie nr 22 poziom glejowy na głębokości 150—160 cm zasorbował po 15 min 81% radioaktywnego fosforu ^{32}P i po 4 godz. wytrząsania procent ubytku aktywności nie uległ zmianie. Poziom ten zawierał aż 82% części spławialnych. Duży ubytek aktywności (około 80—90%) już po 15 min wytrząsania występował w różnych poziomach gleb.

Godny uwagi jest fakt, że w poziomach tych przeważnie nie znajdowano fosforu dającego się oznaczyć metodą Egnera, np. w glebach nr 24 i 26 oprócz warstw ornych pozostałe poziomy w profilach tych gleb nie zawierały fosforanów rozpuszczalnych w wyciągu Egnera, a sorpcja fosforu w tych poziomach już po 15 min wytrząsania wynosiła 71—90%. Bardzo często mniejszej zawartości fosforu odpowiadała procentowo większa sorpcja. Prawdopodobnie jest to wynikiem chemicznej sorpcji tych znikomych ilości dodanego fosforu radioaktywnego ^{32}P, ponieważ wymiana izotopowa w tych glebach jest mniejsza. Procesu tego jednak nie można było stwierdzić, ponieważ tej ilości fosforu, jaka znajdowała się w roztworze, nie można oznaczyć kolorymetrycznie.

Dynamika i wielkość procesu sorpcyjnego w profilach poszczególnych typów gleb jest różna. Dużą rolę w sorpcji fosforu odgrywała zawartość części spławialnych. Stosunkowo najmniejsza sorpcja zachodziła w glebach bielicowych. Mady i czarnoziemy, które charakteryzowały się większą zawartością części spławialnych, sorbowały znacznie więcej fosforu. Wśród gleb bielicowych jednak spotykamy poziomy, w których sorpcja była dość wysoka. Były to przeważnie warstwy zawierające dużo części spławialnych.

Szczególnie widoczne jest to w profilach gleb bielicowych oraz głębszych poziomach czarnych ziem, w których nie ma próchnicy, a pH jest zbliżone, np. w glebie nr 22 poziom na głębokości 80—90 cm, zawierający tylko 1% części spławialnych, sorbuje 10% fosforu, natomiast poziom na

głębokości 120—130 cm, zawierający 7% części spławialnych, sorbuje 22% fosforu. Obserwujemy to w profilach wszystkich gleb. Większą sorpcję obserwujemy w poziomach, w których pH jest wysokie.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Za pomocą ^{32}P stwierdzono, że w czasie robienia wyciągu glebowego metodą Egnera zachodzi sorpcja uprzednio rozpuszczonych fosforanów.

Na początku wytrząsania (w ciągu 15 min) ubytek aktywności był szybki i stanowił przeszło połowę ubytku w ciągu 4 godz. Następnie znikanie ^{32}P było w większości gleb powolne.

Zmniejszenie pH roztworu ekstrakcyjnego z 3,7 do 3,2 oraz rozszerzenie stosunku gleba : roztwór z 1 : 50 do 1 : 100 zmniejszało znikanie ^{32}P z roztworu i zwiększało ilość fosforu w wyciągu. Zmniejszenie stosunku gleba : roztwór z 1 : 50 na 1 : 25 i podwyższenie pH z 3,7 na 4,2 dawało efekt odwrotny, przy czym zmiany ilości fosforu w roztworze były w tym przypadku znacznie mniejsze.

Uwzględnienie sorpcji zachodzącej w czasie ekstrakcji upodabniało wyniki uzyskane przy różnym pH roztworu ekstrakcyjnego, a zwłaszcza przy różnym stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego. Fakt, że przy uwzględnieniu sorpcji wyniki uzyskane przy stosunkach gleby do roztworu 1 : 25, 1 : 50 i 1 : 100 są zbliżone, a bez uwzględnienia sorpcji są wyraźnie różne, potwierdza istnienie tej sorpcji.

Na rozmiary wtórnej sorpcji miała istotny wpływ zawartość części spławialnych i próchnicy w glebie. Gleby cięższe oraz bardziej próchniczne, biorąc ogólnie, sorbowały więcej fosforanów.

Na czarnych ziemiach na intensywność sorpcji wpływało również pH. Przy niższym pH sorpcja była większa.

Wyniki uzyskane metodami Egnera i Sokołowa porównywano z fosforanami zasorbowanymi przez anionit Dowex 2 z wyciągów wodnych gleb. Współczynniki korelacji liniowej (16 gleb) między porównywanymi wynikami wynosiły przy 15, 30, 60, 120 i 240 min wytrząsania odpowiednio dla metody Egnera: 0,983, 0,981, 0,968, 0,949, 0,943, a dla metody Sokołowa: 0,987, 0,987, 0,982, 0,972 i 0,969.

Przy stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego 1 : 25, 1 : 50, 1 : 100 współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio dla metody Egnera: 0,940, 0,949 i 0,960, a dla metody Sokołowa: 0,973, 0,972 i 0,976.

Przy pH roztworu ekstrakcyjnego: 3,2, 3,7 i 4,2 współczynniki korelacji wynosiły dla metody Egnera: 0,886, 0,949 i 0,858, a dla metody Sokołowa: 0,888, 0,972 i 0,967.

Znikanie ^{32}P w poszczególnych typach badanych gleb było różne. W warstwach ornych stosunkowo najmniejsza sorpcja zachodziła w gle-

bach bielicowych. Mady, rędziny i czarnoziemy, które charakteryzowały się większą zawartością części spławialnych, sorbowały znacznie więcej fosforu. W głębszych warstwach profili nie stwierdzono już tak wyraźnych różnic między typami gleb. W glebach bielicowych były poziomy sorbujące dużo fosforu. Przeważnie były to warstwy zawierające dużo części spławialnych. Materiał doświadczalny jest zbyt mały, by można stwierdzić, czy różnice w sorpcji fosforu w czasie przygotowania wyciągów glebowych wynikły tylko z powodu przynależności gleby do danego typu, a nie z powodu na przykład odmiennego składu mechanicznego.

LITERATURA

[1] Amer F., Bouldin D. R., Black C. A., Duke F. R.: Characterisation of soil phosphorus by anion exchange resin absorption, and ^{32}P equilibration. Plant and Soil, 6, 1955, s. 391—400.

[2] Cook G. W.: Fixation of phosphate during the acid axtraction of soils. J. Soil Sci. 2, 1951, s. 254—262.

[3] Maksimow A., Ozimowska J.: Sorpcja superfosfatu w różnych warunkach gleb. Roczn. Nauk Roln. i Leśn., 44, 1938, s. 265—289.

[4] Mc Auliffe C. D., Hall N. S., Dean L. A., Hendricks S. B.: Exchange reactions between phosphates and soils. Hydroxylic surfaces of soil minerals. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 12, 1948, s. 119—123.

[5] Moskal S., Barszczak T.: Sorpcja dodanych do gleby fosforanów oznaczona przy pomocy ^{32}P. Roczn. Glebozn., t. 7, 1959, s. 45—53.

[6] Moskal S., Barszczak T.: Sorpcja fosforanów w czasie otrzymywania wyciągów glebowych oznaczona przy pomocy ^{32}P. Roczn. Glebozn., t. 7, 1959, s. 55—63.

[7] Moskal S., Petrović M.: Wpływ różnych związków fosforu w glebie na zanikanie ^{32}P z wyciągu wodnego. Nie opublikowane.

[8] Musierowicz A.: Związki fosforowe w glebach, ich przemiany i przyswajalność dla roślin. Roczn. Nauk Roln., t. 70 A-4, 1955, s. 557—581.

[9] Nelson W. L., Mehlich A., Winters E.: The developpment, evaluation and use of the soil tests for phosphorus availability. Acad. Press Inc. Publ., New York, 1953, s. 153—188.

[10] Opriedielenije podwiżnych i uswojajemnych fosfatow ispolzowanijem radioaktiwnogo izotopa fosfora po mietodu A. W. Sokołowa. Sprawocznik po mineralnym udobrenijam. Moskwa 1960, s. 416—420.

[11] Prianisznikow D. N.: K woprosu ob uksusnokisłoj wytjażkie. Żurn. Opytn. Agronomii, 5, 1904, s. 197—200.

[12] Riehm H. Die Bestimmung der laktatlöslichen Phosphorsaure im Boden unter Verwendung eines lichtelektrischen Kolorimeters. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9 (10), 1938, B. 54—55, s. 30—50.

[13] Russel E. J., Prescott J. A.: The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. J. Agr. Sci. 8, 1916, s. 65—110.

[14] Russel R. S., Rickson J. B., Adams N. S.: Równowaga izotopowa między fosforanami w glebie i jej znaczenie dla oceny żyzności metodami wskaźników izotopowych. Zastosowanie izotopów w badaniach rolniczych. PWRiL, 1956, s. 255—277.

[15] Russel R. S., Tuksy H. B., Witwer S. H.: Factors affecting the availability to plants of soil phosphates. Bugher at all. Progress in nuclear energy. Pergamon Press. London-New York 1956, 91—98.
[16] Sierdobolski I. P., Sinjagina M. G.: Ob obmiennom pogłoszczenii fosfatow poczwy. Izw. AN SSSR, Sier. Białog., 3 (1954), s. 113—119.
[17] Sokołow A. W.: Opriedielenije uswojajemosti fosfatow poczwy i udobrenij pro pomoszczi radioactiwnogo izotopa fosfora. Mieždunar. Konf. po Mirn. Isp. A. E., Moskwa 1955, s. 12.
[18] Sokołow A. W., Korickaja T. D., Maleina A. A.: Zapasy uswojajemych i rastworimych fosfatow w poczwach zony świekłosiejanija i mietody opriedielenija obiespieczennosti poczw fosforom. Poczwowiedien., 1, 1961, s. 12—19.
[19] Zamiatanina W.: Wykorzystanie reakcji wymiany izotopów w badaniach fosforu glebowego. Zastosowanie izotopów w badaniach rolniczych. PWRiL, Warszawa 1956, s. 278—289.

С. МОСКАЛЬ, В. СРОЧЫНЬСКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФОСФАТОВ ВО ВРЕМЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЧВЕННОЙ БЫТЯЖКИ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА, С ПРИМЕНЕНИЕМ ^{32}P

Кафедра Агрохимии Варшавской Сельско-хозяйственной Академии

Резюме

Путем применения ^{32}P установлено, что в период приготавливания почвенной вытяжки по методу Эгнера происходит адсорбция (поглощение) предыдуще растворимых фосфатов.

В начале взбалтывания (первые 15 минут) обнаружено быстрое понижение активности, составляющее сверх 50% убытка полученного за время 4-часовой обработки. Затем исчезание ^{32}P замедлялось.

Понижение pH экстракционного раствора с 3,7 на 3,2 и увеличение соотношения почва:раствор с 1:50 на 1:100 понижало исчезания ^{32}P из раствора и увеличивало количество фосфора в вытяжке. Уменьшение соотношения почва:раствор с 1:50 на 1:25 и увеличение pH раствора с 3,7 на 4,2 вызывало обратный эффект, причем количественные изменения фосфора в растворе были в этом случае значительно меньше.

Учет поглощения происходящего во время экстракции сближал результаты полученные при различном pH экстрагирующего раствора, а особенно при различном соотношении почвы к растворителю. Факт, что после учета адсорбции результаты полученные при соотношении почвы к раствору 1:25, 1:50 и 1:100 очень близки, а без учета адсобрбции отчетливо различны, подтверждает существование этой адсорбции.

На величину вторичного поглощения существенно влияло содержание глинистых частиц $\phi < 0{,}02$ мм и гумуса. Почвы с более тяжелым механическим составом и почвы богатые перегноем в общем поглощали фосфатов больше. В черных (темноцветных) почвах на интенсивность поглощения влияло также pH. При более низких величинах pH поглощение было выше.

Проведено сравнение результатов определения полученных по методу Эгнера и Соколова с количество фосфатов адсорбированных анионитом Довех 2 из водных вытяжек почвы. Коэффициенты линейной корреляции (16 почв) для сравниваемых результатов после 15, 30, 60, 120 и 240-минутного взбалтывания были равны соответственно для метода Эгнера: 0,983, 0,981, 0,968, 0,949 и 0,943 и для метода Соколова: 0,987, 0,987, 0,982, 0,972 и 0,969.

При соотношении почвы к эстракционному раствору 1:25, 1:50 и 1:100 коэффициенты корреляции были равны соотвественно для метода Эгнера: 0,940, 0,949 и 0,960; для метода Соколова: 0,975, 0,972 и 0,976.

При pH экстракционного раствора: 3,2; 3,7 и 4,2 коэффициенты корреляции были равны соответственно для метода Эгнера: 0,886, 0,949 и 0,858; для метода Соколова: 0,888, 0,972 и 0,967.

Исчезание ^{32}P в различных типах почв было неодинаково. В пахотном слое относительно самое низкое поглощение обнаружено в подзолистых почвах Мады, рендзины, черноземы, характеризующиеся высоким содержанием частиц $\phi < 0{,}02$ мм поглощали фосфора значительно больше. В более глубоких горизонтах почвенного профиля не обнаружено так четко выраженных различий между типами почв. В подзолистых почвах были слои поглощающие много фосфора; преимущественно они содержали много частиц $< 0{,}02$ мм.

Экспериментальный материал слишком мал, чтобы выяснить, принадлежат-ли обнаруженные различия в адсорбции фосфора во время приготовления почвенных вытяжек к свойствам данного типа почв или они зависят от механического состава данной почвы.

S. MOSKAL, W. SROCZYŃSKI

INVESTIGATIONS BY MEANS OF ^{32}P ON SORPTION OF PHOSPHATES DURING PREPARATION OF SOIL EXTRACTS WITH EGNER'S METHOD

Chair of Agrochemistry, Warsaw Agricultural University

Summary

Using ^{32}P it was found that in preparation of a soil extract with Egner's method sorption of previously soluble phosphates occurs.

At the commencement of shaking-up (during 15 minutes) activity declined rapidly, the respective diminution representing over one half of total diminution in 4 hours. The subsequent rate of ^{32}P extinction was in most soils low.

Decrease of pH in the extract solution from 3.7 to 3.2 and extension of the soil/solution/ratio from 1 : 50 to 1 : 100 slowed up the ^{32}P extinction rate and increased the amount of phosphates in the solution. Reduction of the soil/solution ratio from 1 : 50 to 1 : 25 and increase of pH from 3.7 to 4.2 produced the opposite effect, the changes in phosphorus content of the solution being much smaller in this case.

When the sorption occurring during extraction was taken in account, the results obtained with different pH of the extract solution, and especially the results obtained with different soil/extract solution ratios, became more similar to one another. The fact that, when consideration is given to sorption, the results

obtained for soil/solution ratios of 1 : 25, 1 : 50 and 1 : 100 approximate, while without attention to sorption they show distinct variance, confirms the existence of such sorption.

The soil contents of fine-sand and clay particles and of humus had a marked influence on the extent, of secondary sorption. Generally, the heavier soils and those with more humus absorbed more phosphates.

On black earths the pH influenced the sorption intensity too, sorption being greater at lower pH.

The results obtained with Egner's and Sokołow's methods were compared with the phosphates absorbed from aqueous soil solution by Dowex 2 anionite. The coefficients of linear correlation (16 soils) between the compared results obtained with 15, 30, 60, 120 and 240 minutes shaking, were for Egner's method 0.983, 0.981, 0.968, 0.949, 0.943, and for Sokołow's method 0.987, 0.987, 0.982, 0.972 and 0.969, respectively.

With soil/extract solution ratios of 1 : 25, 1 : 50 and 1 : 100, the corresponding correlation coefficients were after Egner: 0.940, 0.949, 0.960, and after Sokołow: 0.975, 0.972 and 0.969, respectively.

With extract solution pH: 3.2, 3.7, 4.7, the correlation coefficients after Egner were 0.886, 0.949, 0.858, and after Sokołow 0.888, 0.972 and 0.967, respectively.

^{32}P extinction differed in particular types of the tested soils. In the arable layers the relatively lowest sorption occurred in podsols. Alluvial „mada" soils, rendzinas and chernozems, marked by higher contents of fine-sand and clay particles, absorbed more phosphorus. The respective differences between soil types were less distinct in deeper profile layers. In podsols were some horizons absorbing much phosphorus, mostly layers containing a high percentage of fine-sand and clay particles. The experimental material was not sufficiently ample to allow to determine whether the differences in phosphorus sorption occurring in soil extract preparation are related to the given soil type or are due to other causes, for instance different mechanical composition.