

REAKCJA ROŚLIN NA NADMIERNE STĘŻENIE MANGANU W GLEBACH

CZEŚĆ II

PORÓWNANIE WYBRANYCH ROZTWORÓW EKSTRAKCYJNYCH DO OZNACZANIA MANGANU W WARUNKACH WZRATAJĄCEJ JEGO KONCENTRACJI W GLEBACH

Krzysztof Gediga

Katedra Chemii Rolniczej, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

Wstęp

Wzrost zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego przejawia się między innymi nagromadzeniem dużych ilości metali ciężkich w glebach. Badania nad skutkami tej kumulacji wymagają jednak doboru odpowiednich metod oznaczania tych pierwiastków. Problem wyboru właściwej metody analitycznej sprowadza się głównie do uwzględnienia jak najściślejszych związków korelacyjnych pomiędzy ilością tego pierwiastka ekstrahowanego z gleby, a jego zawartością w roślinach czy pobraniem. Ważna jest również łatwość wykonania samej analizy i jej koszty. Wśród wielu metod oznaczanie całkowitej zawartości metali wydaje się być dobrym miernikiem stanu zanieczyszczenia gleb, gdyż wnosi ona informacje o potencjalnym zagrożeniu, przy czym jak podkreśla DUDKA [1992] istotne jest konfrontowanie wyników tych analiz z tzw. zawartościami naturalnymi. Metody analityczne oznaczeń zawartości ogólnej metali są jednak na ogół złożone i pracochłonne, a uzyskane wyniki słabo, bądź w ogóle nie korelują z ich koncentracją w roślinach. Na przestrzeni szeregu lat zaproponowano wiele metod analizy chemicznej gleb w celu oznaczania łatwo dostępnych form manganu, zarówno w glebach naturalnych jak i tych, które zawierają podwyższone ich zawartości. Obecnie stosowane roztwory ekstrakcyjne to najczęściej woda i roztwory soli obojętnych o różnym stężeniu, rozcieńczzone kwasy mineralne, roztwór Meliha-3 czy też związki chelatujące zbuforowane np. kwas etylenodwuaminocteroowy (EDTA), kwas dwuetylenotrójaminopięciocowy (DTPA) [REISENAUER 1988]. Badania nad ekstrakcją Mn z gleb napotykają szereg problemów metodycznych, wynikających z zachowania się manganu w glebie, bowiem występuje on na kilku stopniach utlenienia (Mn^{+2} - Mn^{+7}) co decyduje o jego rozpuszczalności i związanej z tym dostępnością dla roślin. Główne czynniki modyfikujące stopień utlenienia Mn to odczyn gleb, potencjał redox i wilgotność [PONNAMPERUMA i in. 1969; PONNAMPERUMA 1972; NEMETH 1984; STĘPNIEWSKA 1988]. Zawartość węgla organicznego czy części spalalnych decyduje o właściwościach sorpcyjnych gleb, a więc zdolności zatrzymywania lub uwalniania tego pierwiastka do roztworu glebowego [OSTROWSKA, SAPEK 1991; MERCIK i in. 1992].

Tabela 1; Table 1

Zawartość manganu rozpuszczalnego w poszczególnych przedziałach odczynu oraz udział procentowy form rozpuszczalnych w zawartości całkowitej
Soil manganese contents in particular soil reaction ranges and percentage of soluble forms in total

pH	Mn całkow. Total Mn		HCl		MgSO ₄		DTPA		CaCl ₂		H ₂ O	
	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
< 4,5	358,8	46,3	166,2	20,4	73,1	11,5	41,1	9,0	32,4	0,32	1,15	
4,6-5,6	326,0	50,4	164,2	21,7	70,9	12,5	40,7	8,4	27,2	0,14	0,44	
5,6-6,5	269,3	55,6	149,7	22,1	59,5	10,2	27,6	5,4	14,7	0,22	0,60	
6,6-7,2	277,4	50,8	140,9	11,5	31,9	7,5	20,8	2,3	6,3	0,09	0,25	
> 7,3	301,2	55,5	167,1	3,7	11,0	4,6	13,9	0,6	1,9	0,09	0,26	
Średnia; Mean	304,8	51,6	157,2	13,3	40,4	8,7	26,6	3,6	11,0	0,15	0,46	
Obiekty kontrolne; Control pots												
100 mg Mn·kg ⁻¹ gleby; soil												
< 4,5	426,1	51,7	220,1	28,6	121,9	16,2	69,1	12,9	54,9	0,73	3,12	
4,6-5,6	400,0	59,1	236,2	33,2	132,7	15,0	60,0	11,3	45,2	0,53	2,13	
5,6-6,5	367,4	62,5	229,8	29,6	108,7	13,2	48,4	6,8	25,0	0,37	1,36	
6,6-7,2	386,5	63,7	246,3	13,5	52,1	8,9	34,4	2,2	8,6	0,10	0,39	
> 7,3	392,1	64,6	253,1	4,4	17,4	5,1	20,2	0,6	2,2	0,07	0,29	
Średnia; Mean	394,0	60,1	236,8	17,6	69,2	10,8	42,5	4,1	16,3	0,26	1,01	

200 mg Mn·kg ⁻¹ gleby; soil											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
< 4,5	500,1	56,4	282,3	36,7	183,4	22,3	111,7	15,9	79,7	2,37	11,83
4,6-5,6	472,0	60,5	285,3	42,9	202,3	17,4	81,9	13,7	64,6	1,33	6,27
5,6-6,5	452,5	64,1	289,8	33,8	153,0	14,1	63,9	7,3	32,9	0,42	1,89
6,6-7,2	447,6	64,5	288,5	15,2	67,8	9,0	40,4	2,1	9,2	0,07	0,30
> 7,3	475,7	66,7	317,1	4,8	22,8	5,5	26,2	0,5	2,4	0,07	0,34
Średnia; Mean	469,2	62,3	292,4	20,8	97,4	12,2	57,3	4,4	20,7	0,36	1,70
300 mg Mn·kg ⁻¹ gleby; soil											
< 4,5	591,5	59,6	352,6	42,7	252,5	28,8	170,4	22,2	131,0	5,21	30,83
4,6-5,6	578,6	59,8	345,8	45,8	265,1	17,9	103,4	14,8	85,8	1,83	10,60
5,6-6,5	521,8	68,9	359,4	35,8	186,8	16,6	86,6	8,0	41,8	0,69	3,62
6,6-7,2	551,5	64,1	353,5	14,9	82,2	8,9	48,9	2,2	12,0	0,09	0,47
> 7,3	556,2	67,5	375,6	4,5	25,1	5,4	30,1	0,4	2,3	0,06	0,31
Średnia; Mean	559,4	63,9	357,2	21,6	120,9	13,3	74,2	4,7	26,6	0,50	2,81

Mimo stosowania wielu metod ekstrakcji nie uzyskano jednoznacznych wyników, a skomplikowany charakter przemian manganu sprawia, że do tej pory zagadnienie roztworu ekstrakcyjnego, który pozyskiwałby ilości tego składnika zgodne z tymi, które pobiera roślina jest sprawą otwartą. Prac dotyczących oznaczeń manganu w glebach o podwyższonych zawartościach jest niewiele. Dotyczą one głównie gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych, gdzie z przyczyn naturalnych występują duże ilości łatwo dostępnych form manganu [FINCK 1960; HOYT, NYBORG 1971; JARVIS 1984; SIMS 1986]. Wiele badań skupionych jest również wokół gleb obojętnych i alkalicznych ze względu na często obserwowane objawy niedoboru tego składnika u roślin na nich uprawianych [PETRIE, JACKSON 1984a, 1984b; SCHWAB, LINDSAY 1983].

Celem pracy była ocena, powszechnie stosowanych ekstraktorów do oznaczania form rozpuszczalnych manganu w glebach za pomocą którego można pozyskiwać takie ilości tego pierwiastka, które w warunkach wzrastającej jego koncentracji w podłożu pozostawałyby w najściślejszym związku z jego zawartością w roślinach, ponieważ taka wysoce istotna zależność przemawia najczęściej za wyborem danego roztworu do rutynowych oznaczeń.

Materiał i metody

Celem porównania kilku powszechnie stosowanych roztworów ekstrakcyjnych do oznaczania Mn w glebach posłużono się kolekcją próbek glebowych uzyskanych z doświadczenia wazonowego. Aby oznaczyć całkowitą zawartość manganu trawiono gleby kwasem nadchlorowym [SAPEK 1976], a jego formy rozpuszczalne ekstrahowano 1 mol HCl·dm⁻³. Zgodnie z założeniem przedstawionym w celu pracy formy przyswajalne manganu ekstrahowano również innymi roztworami, które były lub są stosowane do ekstrakcji tej jego formy. Były to następujące roztwory: 1) 0,5 mol·dm⁻³ MgSO₄·7 H₂O + Na₂SO₃ [SCHACHTSCHABEL 1957]; 2) – 0,005 mol(DTPA)·dm⁻³ + 0,01 mol(CaCl₂)·dm⁻³ + 0,1 mol·dm⁻³ trójetanoloamina (TEA) [LINDSAY, NORVELL 1978]; 3) 0,05 mol(CaCl₂)·dm⁻³ [MCLAREN, CRAWFORD 1973]; 4) – woda [JARVIS 1984]. W celu oznaczenia manganu wysuszony materiał roślinny spalano na sucho, popiół podejmowano 1 mol HNO₃·dm⁻³. Po zakończeniu doświadczeń z każdego wazonu ponownie pobierano próbki glebowe w celu przesłedzenia zmian odczynu, i oznaczenia zawartości manganu. Analizy przeprowadzono stosując takie same metody jak przy ocenie gleb przed założeniem doświadczenia. Pozostałe informacje dotyczące metodyki prowadzenia doświadczenia wazonowego znajdują się w I-szej części pracy [GEDIGA 2000].

Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono całkowitą zawartość Mn w badanych glebach, pogrupowanych zgodnie z obowiązującym w Polsce podziałem wg zakwaszenia. W tabeli tej zamieszczono także zawartość Mn oznaczoną w roztworach opisanych w części metodycznej oraz ich procentowy udział w zawartości całkowitej. Dane te wskazują na wyraźny wzrost udziału form rozpuszczalnych manganu w stosunku do jego zawartości ogólnej w miarę wzrostu koncentracji tego składnika w glebie spowodowanego jego wprowadzeniem w zróżnicowanych dawkach w postaci MnSO₄·2 H₂O, do podłoża. Stosowany ekstraktor 1 mol HCl·dm⁻³ prowadził do roztworu największe ilości Mn, średnio od około 50% z gleb obiekt-

tów kontrolnych. Podobną rozpuszczalność w glebach naturalnych z doświadczeń polowych stwierdziła [RABIKOWSKA, PI SZCZ 1996] natomiast w obiektach z najwyższą dawką tego pierwiastka do około 64%. Wyciąg $0,5 \text{ mol}(\text{MgSO}_4) \cdot \text{dm}^{-3}$ ekstrahował znacznie mniej formy przyswajalnej Mn w stosunku do ogólnej jego koncentracji, gdyż wartości wahały się od 13,3% do 21,6%. Chelat DTPA ekstrahował od około 9 do 13% tego składnika, natomiast $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ chlorek wapnia od 3,6 do 4,7% ogólnej ilości manganu zawartego w badanych glebach. Najmniej manganu rozpuszczalnego uzyskano stosując do ekstrakcji wodę destylowaną, bo tylko w zakresie 0,15–0,5% koncentracji całkowitej.

Biorąc pod uwagę kryterium podziału gleb według odczynu zastanawia fakt, że uzyskane w wyniku ekstrakcji wszystkimi roztworami ilości manganu w porównaniu z manganem całkowitym były zróżnicowane. W przypadku stosowania łagodniejszych roztworów niż kwas solny, różnice te były znacznie większe i ukie-runkowane. Świadczą o tym wartości bezwzględne, jak i rozpuszczalność wyrażona procentowo. W przypadku tych roztworów stwierdzono spadek rozpuszczalności manganu w miarę wzrostu alkalizacji podłoża oraz malejącej siły roztwarzającej ekstraktora.

Tendencja ta była szczególnie wyraźna w glebach o odczynie powyżej pH 5,6. Zdaniem JARVISA [1984] chlorek wapnia jako roztwór niezbuforowany w trakcie ekstrakcji osiąga jej pH, a wyekstrahowane ilości Mn odzwierciedlają zmiany stężenia tego pierwiastka w roztworze glebowym zależne od odczynu. Z tego względu JARVIS [1984] uznał $0,01 \text{ mol}(\text{CaCl}_2) \cdot \text{dm}^{-3}$ jako roztwór najlepiej nadający się do oznaczeń ruchomych form Mn. Zależność rozpuszczalności manganu od odczynu jest udokumentowana w szeregu pracach dotyczących oznaczania manganu przyswajalnego, a także w badaniach nad chemizmem przemian tego pierwiastka w glebach [FINCK 1960; KUKURENDA, GŁADYCH 1975; GODO, REISENAUER 1980; KUKURENDA, LIPSKI 1981; SILLANPÄÄ 1982]. W badaniach stwierdzono również ścisłą zależność pomiędzy zawartością oznaczanych form Mn a odczynem (tab. 2).

Tabela 2; Table 2

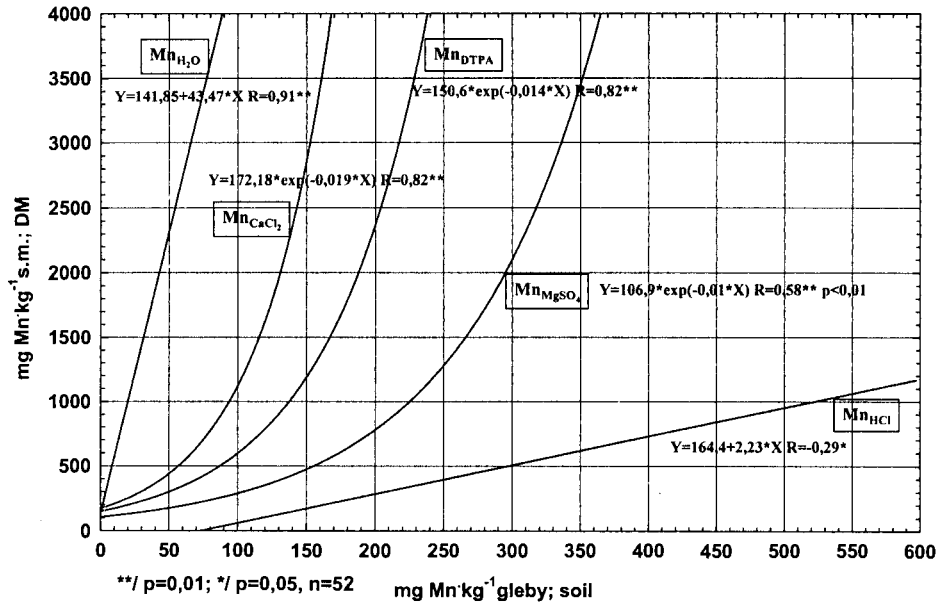
Współczynniki korelacji pomiędzy odczynem gleb
a zawartością wybranych form manganu w glebie

Coefficients of correlation between soil reaction
and some manganese forms in soil

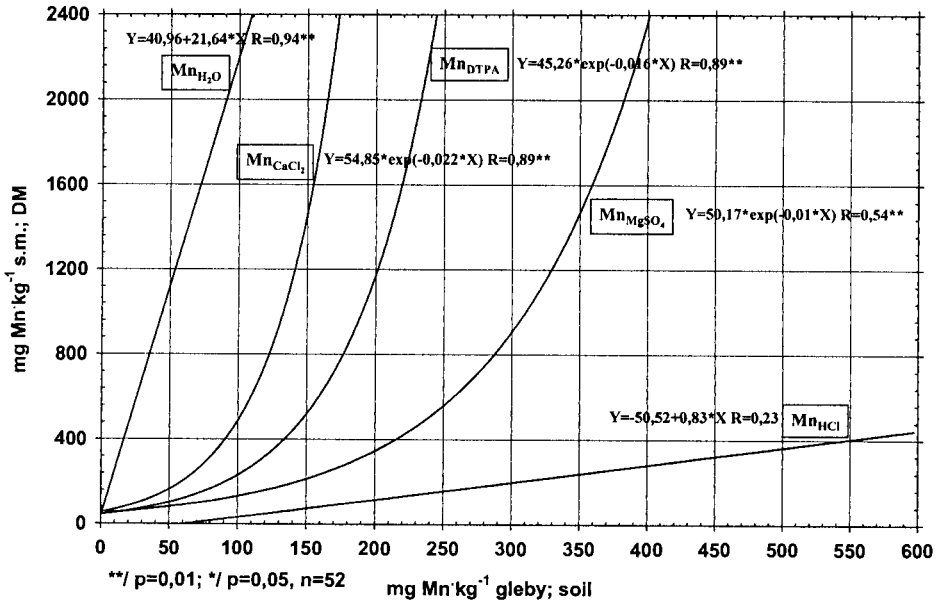
	HCl	MgSO ₄	DTPA	CaCl ₂	H ₂ O
N = 52	r = 0,004	r = -0,70	r = -0,63	r = -0,76	r = -0,47
Istotność Significance	p = 0,99	p < 0,05			

Znalezienie zależności między koncentracją manganu w glebie, a jego stężeniem w tkankach roślinnych, bądź wielkością pobrania przez rośliny, może dać prawidłową odpowiedź na to, który z roztworów ekstrakcyjnych daje taką ilość składnika, która najlepiej koreluje z koncentracją w roślinach. O przydatności badanych roztworów ekstrakcyjnych jak twierdzą GEMBARZEWSKI i in. [1985], GEMBARZEWSKI, KORZENIOWSKA [1990, 1996] powinien decydować współczynnik korelacji między koncentracją manganu w roślinach, a ilością tego składnika wyekstrahowanego z gleby. W niniejszej pracy obliczono te zależności dla koncentracji Mn w bobiku i prosie, a zawartością w glebach oznaczoną wspomnianymi roztworami ekstrakcyjnymi. Analizy statystyczne przeprowadzono według regresji nieliniowej w oparciu o metodykę podaną przez RATKOVSKY'EGO

[1990] z wyjątkiem wody. W tym przypadku najlepiej zależności te opisywała regresja liniowa. Układ tych zależności zamieszczono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Koncentracja Mn w bobiku w zależności od zawartości Mn w glebie
Fig. 1. Concentration of faba bean Mn in dependence of soil Mn



Rys. 2. Koncentracja Mn w prosie w zależności od zawartości Mn w glebie
Fig. 2. Concentration of millet Mn in dependence of soil Mn

Traktując gleby mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ stwierdzono słabą zależność $R = 0,29$ przy $p = 0,05$ pomiędzy zawartością Mn w glebie, a koncentracją tego pierwiastka w częściach nadziemnych bobiku. W przypadku prosa zależność ta była nieistotna, co sugeruje, że roztwór ten ekstrahował nie tylko formy manganu dostępne dla roślin, ale również te, które są obecne w glebie w postaci dla nich niedostępnej. Taką istotną ale ujemną zależność w glebach o naturalnej zawartości Mn dla owsa stwierdzili BORATYŃSKI, ZIĘTECKA [1983] również stosując mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$. Do połowy lat osiemdziesiątych stosowano roztwór $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ siarczanu magnezu z dodatkiem siarczynu sodu jako reduktora, który również stosowano w badaniach poniższych ekstrahował ilości manganu istotnie korelujące z jego koncentracją w roślinach testowych $R = 0,58$ i $0,54$ odpowiednio dla bobiku i prosa. KUKURENDA [1968] w swoich badaniach z bobikiem i rzepakiem jako roślinami testowymi nie wykazał takiej zależności, natomiast BORATYŃSKI i ZIĘTECKA [1983] stwierdzali tylko tendencję wzrostową w pobraniu Mn przez owies w miarę zwiększania się zawartości w glebie manganu oznaczonego metodą siarczynową. Metoda ta zastąpiona została $1 \text{ mol HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w masowych oznaczeniach Mn w Stacjach Chemiczno-Rolniczych, ponadto gdy dominującą obecnie techniką oznaczeń metali jest atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA). Roztwór $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ siarczanu magnezu ze względu na duże stężenie soli uniemożliwia poprawny pomiar manganu [GEMBARZEWSKI i in. 1987; GEMBARZEWSKI, KORZENIOWSKA 1996]. Popularny w USA roztwór $0,005 \text{ mol(DTPA)}\cdot\text{dm}^{-3} + 0,01 \text{ mol(CaCl}_2)\cdot\text{dm}^{-3} + 0,1 \text{ mol(TEA)}\cdot\text{dm}^{-3}$ o $\text{pH} = 7,3$ zaproponowany do wspólnej ekstrakcji mikroelementów przez LINDSAY'A i NORVELLA [1978] pozwala trafnie ocenić zasobność gleb w mangan. Obliczone w poniższej pracy współczynniki regresji opisujące zależność pomiędzy ilością Mn wyekstrahowaną z gleb za pomocą DTPA, a zawartością tego pierwiastka w roślinach wynoszą $R = 0,82$ dla bobiku i $0,89$ dla prosa. Są one zbliżone do wartości podawanych w licznych publikacjach głównie zagranicznych [RANDALL i in. 1976], jednak większość tych prac dotyczy oznaczeń manganu w celu oceny zasobności gleby w ten składnik.

W szeroko zakrojonych badaniach nad wyborem roztworu ekstrakcyjnego do oceny zasobności gleb polskich w mikroelementy GEMBARZEWSKI i KORZENIOWSKA [1996] wykazali na podstawie regresji wielokrotnej, mniejszą jego przydatność do tych celów niż mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$, niemniej jednak autor podkreśla duże znaczenie tego roztworu ze względu na unifikację metod oznaczania mikroskładników we Wspólnocie Europejskiej, podając przykład zastosowania tego roztworu do oceny gleb ogrodniczych w Niemczech oraz to, że roztwór ten preferowany jest przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO). Zastosowany w niniejszych badaniach $0,05 \text{ mol(CaCl}_2)\cdot\text{dm}^{-3}$ wykazywał podobne zależności między zawartością Mn w glebach, a koncentracją w roślinach bobiku i prosa jak DTPA, natomiast mangan oznaczany w wyciągu wodnym najcisłej korelował z jego zawartością w obu roślinach testowych (współczynnik regresji liniowej dla bobiku $R = 0,91$ i $R = 0,94$ dla prosa przy $p < 0,05$), (rys. 1, 2). Na podstawie oznaczeń w 40 kwaśnych glebach zawartości Mn rozpuszczalnego w $0,01 \text{ mol(CaCl}_2)\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz oznaczeń Mn w uprawianych na tych glebach jęczmieniu, kapuście pastewnej, rzepaku i lucernie HOYT i NYBORG [1971], wykazali jego bardzo dobrą przydatność w ocenie dostępnego dla roślin Mn. JUSTE i SALIDA [1988] udowodnili silny związek bioprzyswajalności Mn wyrażony jako stosunek koncentracji tego mikroelementu w rajgrasie włoskim do jego zawartości w podłożu

oznaczaną za pomocą $0,05 \text{ mol}(\text{CaCl}_2) \cdot \text{dm}^{-3}$. Zdaniem HOUBY i in. [1990] rozcieńczony chlorek wapnia ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pozwala oznaczyć ilości tego pierwiastka zbliżone do koncentracji spotykanej w roztworze glebowym. Stwierdzone przez KABATĘ-PENDIAS [1973] ilości manganu w roztworach glebowych gleb kwaśnych i lekko kwaśnych kształtowały się na poziomie $0,04\text{--}8,36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby i podobne były do uzyskanych przez innych autorów BASER i SAXENA [1979] oraz DUANGPATRA i in. [1979], którzy jako roztwory ekstrakcyjne stosowali rozcieńczony chlorek wapnia lub wodę. Wyniki pokrywały się z uzyskanymi wynikami poniższych badań. Ilość wodnorozpuszczalnego Mn mieściła się w zakresie około $0,3\text{--}1,15$ na obiektach kontrolnych do około $0,3\text{--}31 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby na obiektach z dodatkami tego składnika do podłoża, natomiast dla CaCl_2 odpowiednio $1,9\text{--}32,4$ i $2,3\text{--}131,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Nadmienić należy iż dolne z podanych zakresów zawartości odpowiadały podłożom o $\text{pH} > 7,3$, górne – bardzo kwaśnym $\text{pH} < 4,5$ i najwyższą dawką Mn. Stosowanie rozcieńzonego chlorku wapnia oraz wody może stwarzać pewne trudności z oznaczaniem pierwiastków w glebach ciężkich i alkalicznych, gdzie ilości ekstrahowane tymi roztworami mogą być zbyt małe do oznaczeń standardową aparaturą ASA. Dotyczy to głównie molibdenu i miedzi [FOTYMA i in. 1994]. Trudności te wystąpiły również podczas oznaczeń Mn w badanych glebach zwłaszcza na obiektach kontrolnych, mimo stosowania chlorku wapnia o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W przypadku tak niskich stężeń w glebach z reguły nie istnieje problem toksycznego oddziaływania na rośliny, ponieważ zdaniem PARKERA i in. [1969] w wyciągach wodnych oznaczona zawartość $2,5 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby i odpowiednio $495 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ w liściach soi, towarzyszyła symptomom „crinkle leaf” choroby wywołanej nadmiarem Mn. Toksyczne oddziaływanie nadmiaru manganu na rośliny najczęściej obserwowane jest na glebach o odczynie $< 5,5\text{--}6,0$ [MARSCHNER 1988; ALLOWAY 1995]. Na takich glebach w niniejszej pracy wszystkie łagodniejsze roztwory ekstrahowały wystarczające ilości Mn do poprawnego pomiaru tego składnika.

Wnioski

1. Zastosowane w analizie gleb pięć roztworów ekstrakcyjnych do oznaczania manganu przyswajalnego dla roślin uwalniały do roztworu różnicowane ilości tego składnika. Układały się one w następujący szereg: $\text{mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3} > 0,5 \text{ mol}(\text{MgSO}_4) \cdot \text{dm}^{-3} > 0,005 \text{ mol}(\text{DTPA}) \cdot \text{dm}^{-3} > 0,05 \text{ mol}(\text{CaCl}_2) \cdot \text{dm}^{-3} > \text{H}_2\text{O}$.
2. W oparciu o uzyskane wyniki należy stwierdzić że, do ekstrakcji nadmiernych ilości form rozpuszczalnych manganu z gleb najlepszym roztworem jest woda lub rozcieńczony chlorek wapnia względnie DTPA.
3. Ilości manganu ekstrahowanego z gleb wodą, $0,05 \text{ mol}(\text{CaCl}_2) \cdot \text{dm}^{-3}$, DTPA były istotnie ujemnie skorelowane z odczynem gleb.

Literatura

ALLOWAY B.L. 1995. *Manganese and cobalt. Heavy metals in soils* ed. B.J. Alloway Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: 3–9.

- BASER B.L., SAXENA S.N. 1979. *Chemical methods of estimating available manganese in soils*. Plant and Soil 34: 203–207.
- BORATYŃSKI K., ZIĘTECKA M. 1983. *Badania nad metodyką oznaczania dostępnych dla roślin form manganu w glebie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 242: 741–747.
- DUANGPATRA P., SIMS J.L., ELLIS J.H. 1979. *Estimating plant-available manganese in selected Kentucky soils*. Soil Sci. 127: 35–40.
- DUDKA S. 1992. *Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowych warstwach gleb Polski*. IUNG Puławy R(293): 5–48.
- FINCK A. 1960. *Untersuchungen zur manganversorgung von feldpflanzen auf einigen bodentypen Schleswig-Holsteins*. Z. Pflanzenernahr. Dung. Bodenk. 89: 120–137.
- FOTYMA M., GEMBARZEWSKI H., PIOTROWSKA M. 1994. *Przydatność wyciągu chlorku wapnia (0,01 mol·dm⁻³ CaCl₂) do oznaczania żyzności gleby i stopnia jej zanieczyszczenia*. Post Nauk Rol. 6: 89–106.
- GEMBARZEWSKI H., KAMIŃSKA W., STRĄCZYŃSKI S., KORZENIOWSKA J. 1985. *Ocena przydatności wybranych metod ekstrakcji z gleby rozpuszczalnej miedzi w świetle rachunku regresji wielokrotnej*. Prac. Kom. Nauk. PTG 93: 17–26.
- GEMBARZEWSKI H., KAMIŃSKA W., KORZENIOWSKA J. 1987. *Zastosowanie 1M roztworu HCl jako wspólnego ekstrahenta do oceny zasobności gleby w przyswajalne formy mikroelementów*. Prace Kom. Nauk. PTG, 99: 1–9.
- GEMBARZEWSKI H., KORZENIOWSKA J. 1990. *Simultaneous extraction of B, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn from mineral soils and estimation of results*. Agribiol. Res. 43(2): 115–127.
- GEMBARZEWSKI H., KORZENIOWSKA J. 1996. *Wybór metody ekstrakcji mikroelementów z gleby i opracowanie liczb granicznych przy użyciu regresji wielokrotnej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434: 353–364.
- GEDIGA K. 2000. *Reakcja roślin na nadmierne stężenie manganu w glebach. Cz. I. Plony bobiku i prosa oraz zawartość i pobranie manganu*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 471: 253–260.
- GODO G., REISENAUER H.M. 1980. *Plant effect on soil manganese availability*. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 993–995.
- HOUBA V.J.G., NOVOZAMSKY I., LEXMOND TH. M., VAN DER LEE J.J. 1990. *Applicability of 0,01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes* Commun. Soil. Sci. Plant Anal. 21: 19–20.
- HOYT P.B., NYBORG M. 1971. *Toxic metals in acid soil*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35: 241–244.
- JARVIS S.C. 1984. *The forms of occurrence of manganese in some acidic soils*. J. of Soil. Sci. 35: 421–429.
- JUSTE C., SOLIDA P. 1988. *Influence de l'addition de differentes matieres fertilisantes sur la biodisponible du cadmium, du manganese, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amende par des boues de station d'epuration*. Agronomie 8(10): 897–904.
- KABATA-PENDIAS A. 1973. *Wpływ składu chemicznego roztworu glebowego na zawartość makro- i mikroelementów w zbożach*. Roczn. Glebozn. 26(3): 75–88.
- KUKURENDA H. 1968. *Efficacy of some extractant solutions in determining soil content*

of manganese readily available for plants. Roczn. Glebozn. 19(dodat.): 83–92.

KUKURENDA H., GŁADYCH ST. 1975. *Influence of some properties of soil on behaviour of 6 fractions of manganese.* Roczn. Glebozn. 26(1): 157–175.

KUKURENDA H., LIPSKI R. 1981. *Rozpuszczalność manganu w różnych glebach i jego przyswajalność dla roślin. Cz. III. Przyswajalne dla owsa frakcje manganu w glebie lekkiej.* Pam. Puławski 76: 171–189.

LINDSAY W.L., NORVELL W.A. 1978. *Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper.* Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 421–428.

MARSCHNER H. 1988. *Mechanisms of manganese acquisition by roots from soils.* R.D. Graham et al. Mangan in Soil and Plant, Kluwer Academic Publishers: 191–204.

MCLAREN R.G., CRAWFORD D.V. 1973. *Studies on soil copper.* J. Soil Sci. 24(2): 172–181.

MERCIK S., STĘPIEŃ W., KUBIK I. 1992. *Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego na zawartość mikroelementów w glebie.* Mat VII Symp. pt. „Mikroelementy w rolnictwie” 16–17 IX 1992, AR Wrocław: 71–75.

NEMETH K. 1984. *EUf of aqueous soil suspension with simultaneously varying temperature and voltage.* Plant and Soil 64: 7–25.

OSTROWSKA B., SAPEK A. 1991. *Mangan, cynk i miedź w układzie gleba-roślinność na przykładzie doliny Obry.* Mat VI Symp. pt. „Mikroelementy w rolnictwie” 9–10 IX 1987, AR Wrocław: 199–202.

PARKER M.B., HARRIS H.B., MORRIS H.D., PERKINS H.F. 1969. *Manganese toxicity of soybeans as related to soil and fertility treatments.* Agron. J. 61: 515–518.

PETRIE S.E., JACKSON T.L. 1984a. *Effects of fertilization on soil solution pH and manganese concentration.* Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 315–318.

PETRIE S.E., JACKSON T.L. 1984b. *Effects of nitrogen fertilization on manganese concentration and yield of barley and oats.* Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 319–322.

PONNAMPERUMA F.N., LOY T.A., TIANCO E.M. 1969. *Redox equilibrium in flooded soils. P. II. The manganese oxide systems.* Soil Sci. 108: 48–57.

PONNAMPERUMA F.N. 1972. *The chemistry of submerged soils.* Adv. Agron. 24: 29–96.

RABIKOWSKA B., PISZCZ U. 1996. *Współdziałanie długoletniego nawożenia azotem i obornikiem na zawartość manganu w pszenicy ozimej.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434: 97–104.

RANDALL G.W., SCHULTE E.E., COREY R.B. 1976. *Correlation of plant manganese with extractable soil manganese and soil factors.* Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 282–287.

RATKOWSKY D.A. 1990. *Handbook of nonlinear regression models.* Marcell Dekker Inc., New York and Basel: 1–241.

REISENAUER H.M. 1988. *Determination of plant-available soil manganese.* R.D. Graham et al. Mangan in Soil and Plant, Kluwer Academic Publishers: 87–98.

SAPEK A. 1976. *Trawienie kwasem nadchlorowym próbek gleb mineralnych.* Prace Kom. Nauk. PTG, Komisja Chemii Gleby, II/4: 5–6.

SCHACHTSCHABEL P. 1957. *Die bestimmung des Manganversorgungsgrades von Böden und seine Beziehung zum Auftreten der Dörrfleckenkrankheit bei Hafer.* Zetsch. f. Pfl. Düngung u. Bodenkunde, 78(123): 147–167.

SCHWAB A.P., LINDSAY W.L. 1983. *The effect of redox on the solubility and availability of manganese in a calcareous soil*. Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 217–220.

SILLANPÄÄ M. 1982. *Micronutrients and the nutrient status of soils: global study* FAO soils. Bulletin, Rome: 64–74.

SIMS J.T. 1986. *Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc*. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 367–373.

STĘPNIEWSKA A. 1988. *Właściwości oksydoredukcyjne gleb mineralnych Polski*. Probl. Agrofiz. 56: 5–108.

Słowa kluczowe: mangan, roztwory ekstrakcyjne, formy manganu w glebie

Streszczenie

Celem badań było określenie, który z powszechnie stosowanych roztworów ekstrakcyjnych może być użyteczny do oznaczeń Mn w glebach o podwyższonej jego zawartości i czy pozyskane ilości tego pierwiastka korelują z zawartością Mn w roślinach. W doświadczeniu wazonowym z użyciem 14 gleb o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych uprawiano jako rośliny testowe bobik i proso. Do oznaczeń manganu w glebach stosowano następujące roztwory mol (HCl)·dm⁻³; 0,5 mol(MgSO₄)·dm⁻³; 0,005 mol(DTPA)·dm⁻³; 0,05 mol(CaCl₂)·dm⁻³; H₂O. Oznaczono również Mn w roślinach. Stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością Mn w roślinach z koncentracją tego składnika w glebie ekstrahowanego wodą destylowaną, następnie 0,05 mol(CaCl₂)·dm⁻³, 0,005 mol (DTPA)·dm⁻³ oraz siarczanem magnezu. Ilości manganu oznaczone tymi roztworami ściśle zależały od odczynu gleb.

PLANT RESPONSE TO EXCESSIVE MANGANESE CONCENTRATION IN SOILS

PART II

COMPARISON OF SOME EXTRACTING SOLUTIONS TO MANGANESE DETERMINATION UNDER CONDITIONS OF ITS INCREASING CONCENTRATION IN SOILS

Krzysztof Gediga

Department of Soil Chemistry, Agricultural University, Wrocław

Key words: manganese, extraction solutions, forms of soil manganese

Summary

The aim of this study was to investigate which of the common Mn extractant could be used to estimating higher level of this element in soils and whether extracted amounts will strongly correlate with Mn concentration in plants. In pot experiment 14 soils of varied physico-chemical properties were used; faba bean

and millet were used as the test plants. Soils were treated with five extractors of $\text{mol}(\text{HCl})\cdot\text{dm}^{-3}$; $0.5 \text{ mol}(\text{MgSO}_4)\cdot\text{dm}^{-3}$; $0.005 \text{ mol}(\text{DTPA})\cdot\text{dm}^{-3}$; $0.05 \text{ mol}(\text{CaCl}_2)\cdot\text{dm}^{-3}$; H_2O . The plant material was analysed for manganese contents, too. The significant correlation was found between Mn content in plants and the Mn concentration in soil as extracted with distilled water, little lower for extracted with calcium chloride and DTPA and magnesium sulphate. The manganese amounts extracted with these solutions were strongly dependent on soil reaction.

Dr inż. Krzysztof **Gediga**
Katedra Chemii Rolniczej
Akademia Rolnicza
ul. Grunwaldzka 53
50-357 WROCLAW