

## **BADANIA NAD PRZYDATNOŚCIĄ RÓŻNYCH ROZTWORÓW EKSTRAKCYJNYCH DO OKREŚLANIA ZASOBNOŚCI GLEB I STANU ZAOPATRZENIA ROŚLIN W Cu, Zn I Mn**

*Bogusław Karoń, Krzysztof Gediga*

Katedra Chemii Rolniczej, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

### **Wstęp**

Poszukiwania testów glebowych dobrze opisujących stan zaopatrzenia roślin w składniki odżywcze jest przedmiotem prac w wielu placówkach badawczych. Szczególne zainteresowanie, z uwagi na uproszczenie prac analitycznych, budzą tzw. ekstraktory wspólne (uniwersalne), w których jednocześnie oznacza się kilka pierwiastków. W Polsce, począwszy od roku 1986, tzw. roztwory specyficzne, stosowane do ekstrakcji poszczególnych mikroelementów, zastąpiono wyciągiem wspólnym, tj. 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup> [GEMBARZEWSKI i in. 1987]. W wielu krajach duże nadzieje wiąże się z roztworami zawierającymi związki chelatujące (kwas etylenodwuaminoczeroctowy – EDTA, kwas dwuetylenotrójaminopięciooctowy – DTPA) oraz roztworem 0,01 mol CaCl<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup> [FOTYMA i in. 1994]. Celem niniejszych badań było określenie przydatności różnych roztworów ekstrakcyjnych do oceny stanu zaopatrzenia roślin w miedź, cynk i mangan.

### **Materiał i metody**

W badaniach użyto 52 próbki gleb łąkowych z warstwy 0–10 cm oraz pobranej w tych samych miejscach kupkówki (w fazie kwitnienia) z trwałych użytków zielonych Dolnego Śląska. W glebach oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz zawartość Cu, Zn i Mn w specyficznych roztworach ekstrakcyjnych [ANONIM 1980] oraz wspólnych: 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup>, roztworze DTPA [LINDSAY i NORVELL 1978] oraz 0,01 mol CaCl<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup> [HOUBA i in. 1990]. Zawartość mikroelementów w kupkówce oznaczono po mineralizacji na sucho i roztworzeniu popiołu w kwasie azotowym. W kupkówce oraz wyciągu Westerhoffa zawartość miedzi oznaczano kolorymetrycznie z dwukupralem, manganu w wyciągu siarczynowym (pH = 8,0) kolorymetrycznie metodą nadsiarczynową, zaś pozostałe oznaczenia wykonano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

### **Wyniki badań**

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, iż materiał glebowy charakteryzował się dużą zmiennością podstawowych właściwości, co warunkuje możliwość poszu-

kiwania zależności (korelacji) w układzie gleba-roślina. Charakteryzujące zróżnicowanie materiału glebowego współczynniki zmienności mieściły się w przedziale 37–58% i jedynie w przypadku odczynu były zdecydowanie niższe (15%). Warto podkreślić, że zbliżone na ogół wartości średnich arytmetycznych i geometrycznych świadczą o normalnym rozkładzie badanych cech.

Z badanych roztworów największe ilości Cu, Zn i Mn odnajdywano w wyciągu 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup>, natomiast w ekstraktorach specyficznych średnia zawartość miedzi była niższa o 12,5%, cynku o 33,5, a manganu aż o 69,8%. (tab. 2).

Tabela 1; Table 1

Charakterystyka próbek glebowych (n = 52)  
Characteristics of soil samples (n = 52)

Właściwości fizykochemiczne gleb Soil physico-chemical properties		Min.	Maks. Max.	Średnia; Mean		CV %
				arytmetyczna arithmetic	geometryczna geometric	
Części splawialne Fine particles	%	10	45	22,4	20,9	39
Części koloidalne Colloidal particles		1,01	6,16	2,8	2,6	44
C organiczny; Organic C		3	18	8,0	7,3	38
pH w 1 mol KCl·dm <sup>-3</sup> pH in 1 mol KCl·dm <sup>-3</sup>		3,8	7,2	5,2	5,1	15
Hh	cmol(+)-kg <sup>-1</sup>	1,18	14,79	5,4	4,7	50
S		1,59	29,24	9,8	8,3	58
T; CEC		5,94	30,61	15,2	14,3	37

- CV – współczynnik zmienności; coefficient of variance  
Hh – kwasowość hydrolityczna; hydrolytic acidity  
T; CEC – pojemność wymienna kationów; cation exchangeable capacity  
S – suma wymiennych kationów zasadowych; base cation capacity  
n – liczebność próbek; number of samples

Tabela 2; Table 2

Zawartość mikroelementów w glebach (mg·kg<sup>-1</sup>)  
Contents of microelements in soils (mg·kg<sup>-1</sup>)

Roztwór ekstrakcyjny Extraction solution		Min.	Maks. Max.	Średnia; Mean		CV %*
				arytmetyczna arithmetic	geometryczna geometric	
Cu	1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	2,55	19,60	6,41	5,97	42
	0,43 mol HNO <sub>3</sub> ·dm <sup>-3</sup>	1,70	21,60	5,61	5,06	53
	0,005 mol DTPA·dm <sup>-3</sup>	0,95	6,79	2,16	1,99	45
	0,01 mol CaCl <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0,06	0,66	0,33	0,28	46
Zn	1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	3,05	28,90	13,87	12,16	48
	0,1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	1,75	22,15	9,23	7,92	53
	0,005 mol DTPA·dm <sup>-3</sup>	1,18	13,21	5,01	4,38	55
	0,01 mol CaCl <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0,12	3,75	0,74	0,53	95
Mn	1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	56	1675	358	289	74
	0,5 mol MgSO <sub>4</sub> ·dm <sup>-3</sup>	22	225	108	93	50
	0,005 mol DTPA·dm <sup>-3</sup>	9	180	60	50	60
	0,01 mol CaCl <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0,63	60,81	18,89	13,04	76

- DTPA – kwas dwuetylenotrójaminopięciooctowy; diethylenetriamine-pentaacetic acid  
CV – współczynnik zmienności; coefficient of variance

Zgodnie z oczekiwaniami najmniejsze ilości badanych pierwiastków odnajdywano w ekstrakcie  $\text{CaCl}_2$ . Zawartość miedzi w tym wyciągu wahała się od 0,06 do 0,66  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby (średnio 0,33), co przy stosowaniu techniki płomieniowej ASA, powszechnej w naszych laboratoriach, stwarza trudności w uzyskaniu poprawnych wyników analiz.

Wahania oraz średnie koncentracje mikroelementów w kupkówce, zamieszczone w tabeli 3, mieszczą się w przedziałach podawanych w literaturze dla tej grupy roślin, co pozwala uznać je jako zawartości naturalne. Zwracają uwagę znacznie niższe (zwłaszcza dla Cu i Zn) współczynniki zmienności zawartości w roślinie w porównaniu ze zmiennością ilości oznaczanych w wyciągach glebowych. Świadczy to zarówno o aktywnym udziale rośliny w procesie pobierania (nagromadzenia) tych składników, jak i o trudnościach w poszukiwaniu odpowiednich roztworów ekstrakcyjnych, zwłaszcza przy założeniu jednoczesnego oznaczania kilku składników.

Tabela 3; Table 3

Zawartość mikroelementów w kupkówce ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Microelements contents in coksfoot ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Pierwiastki Elements	Min.	Maks. max.	Średnia; Mean		CV %
			arytmetyczna arithmetical	geometryczna geometric	
Cu	3,9	13,2	7,3	7,0	26
Zn	17,6	57,2	29,4	28,2	30
Mn	23,5	252,0	99,2	85,7	56

CV – współczynnik zmienności; coefficient of variance

Oceny przydatności poszczególnych roztworów ekstrakcyjnych do celów diagnostycznych dokonano wyznaczając współczynniki korelacji prostej pomiędzy zawartością pierwiastka w glebach i roślinach.

Tabela 4; Table 4

Współczynniki korelacji prostej pomiędzy zawartością miedzi, cynku i manganu w glebach a ich koncentracją w kupkówce ( $p < 0,05$ )

Correlation coefficients between concentration of copper, zinc and manganese in soils and their concentration in coksfoot ( $p < 0,05$ )

Pierwiastki Elements	Gleba; Soil	Roślina; Plant		
		Cu	Zn	Mn
Cu	1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,29	—	—
	0,43 mol $\text{HNO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$	0,31	—	—
	0,005 mol $\text{DTPA}\cdot\text{dm}^{-3}$	n.i.	—	—
	0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	n.i.	—	—
Zn	1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	—	0,29	—
	0,1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	—	n.i.	—
	0,005 mol $\text{DTPA}\cdot\text{dm}^{-3}$	—	0,48*	—
	0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	—	0,51*	—
Mn	1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	—	—	n.i.
	0,5 mol $\text{MgSO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$ pH = 8	—	—	n.i.
	0,005 mol $\text{DTPA}\cdot\text{dm}^{-3}$	—	—	n.i.
	0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	—	—	0,61*

DTPA – kwas dwuetylenotrójaminopięciocetowy; diethylenetriamine-pentaacetic acid

\* – istotne przy  $p < 0,01$ ; significant at  $p < 0,01$

n.i. – nieistotne; not significant

— – nie badano; not examined

Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że w zdecydowanej większości (24 z 36 możliwych) związki te okazały się statystycznie nieistotne. Stosowany w badaniach masowych roztwór 1 mol  $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$  wykazał istotne związki w przypadku miedzi i cynku, natomiast spośród tzw. roztworów specyficznych jedynie w odniesieniu do cynku ( $0,1 \text{ mol HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). W obu przypadkach relatywnie niskie wartości współczynników świadczą o niewielkiej wartości diagnostycznej tych testów.

Ekstrakcja gleb roztworem  $\text{CaCl}_2$  stosunkowo dobrze opisywała zawartość cynku i manganu, natomiast roztwór DTPA można uznać za przydatny do oceny stanu zaopatrzenia kupkówki w cynk. Należy jednak zauważyć, że zbliżoną wartość diagnostyczną wykazał pomiar odczynu gleb (pH w 1 mol  $\text{KCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), dla którego współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio:  $-0,42$  dla cynku i  $-0,61$  dla manganu (tab. 5).

Tabela 5; Table 5

Współczynniki korelacji prostej pomiędzy wybranymi właściwościami gleb a zawartością miedzi, cynku i manganu w kupkówce ( $p < 0,05$ )

Correlation coefficients between some soil properties and concentration of copper, zinc and manganese in cocksfoot ( $p < 0.05$ )

Właściwości gleby Soil properties	Zawartość w roślinie; Concentration in plant		
	Cu	Zn	Mn
Części sypkawe Fine particles (%)	n.i.	n.i.	$-0,29$
Części koloidalne Colloidal particles (%)	n.i.	$-0,33$	n.i.
pH w 1 mol $\text{KCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH in 1 mol $\text{KCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	n.i.	$-0,42^*$	$-0,61^*$

\* – istotne przy  $p < 0,01$ ; significant at  $p < 0.01$

n.i. – nieistotne; not significant

## Wnioski

1. Użyty w badaniach materiał glebowy i roślinny można uznać za reprezentatywny oraz „poprawny statystycznie”.
2. Żaden z tzw. wspólnych roztworów ekstrakcyjnych nie opisuje w wymaganym stopniu stanu zaopatrzenia roślin w trzy badane mikroelementy jednocześnie.
3. Największą wartość diagnostyczną wykazują:
  - dla Cu – 2% roztwór  $\text{HNO}_3$  wg Westerhoffa,
  - dla Zn – roztwór  $\text{CaCl}_2$  oraz DTPA,
  - dla Mn – roztwór  $\text{CaCl}_2$ .
4. Zawartość Mn oraz Zn w kupkówce wykazuje bardzo silny związek z odczynem pH gleb w 1 mol  $\text{KCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

## Literatura

- ANONIM 1980. *Metody badań laboratoryjnych w stacjach chemiczno-rolniczych*. Cz. I. *Badanie gleb*. Wyd. IUNG Puławy: 71 ss.
- FOTYMA M., GEMBARZEWSKI H., PIOTROWSKA M. 1994. *Przydatność wyciągu chlorku wapnia ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dcm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ ) do oznaczania żyzności gleby i stopnia jej zanieczyszczenia*. Post. Nauk Rol. 6: 89–104.
- GEMBARZEWSKI H., KAMIŃSKA W., KORZENIOWSKA J. 1987. *Zastosowanie 1 M HCl jako wspólnego ekstrahenta do oceny zasobności gleby w przyswajalne formy mikroelementów*. Prace Kom. Nauk. PTG 99: 1–9.
- HOUBA V.J.G., NOVOZAMSKY I., LEXMOND TH.M., VAN DER LEE 1990. *Applicability of 0,01  $\text{CaCl}_2$  as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purpose*. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21: 19–20.
- 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.

**Słowa kluczowe:** testy glebowe, roztwory ekstrakcyjne specyficzne, roztwory ekstrakcyjne wspólne, użytki zielone, kępówka

## Streszczenie

W pracy oceniano przydatność kilku roztworów ekstrakcyjnych wspólnych jak i specyficznych, do oznaczania zasobności gleb i stanu zaopatrzenia roślin w Cu, Zn i Mn. Stwierdzono, iż żaden z wspólnych roztworów ekstrakcyjnych nie opisuje dostatecznie stanu zaopatrzenia roślin w trzy badane mikroskładniki jednocześnie. Do celów diagnostycznych największą wartość wykazały dla Cu – 2% roztwór  $\text{HNO}_3$  wg Westerhoffa, dla Zn – roztwór  $\text{CaCl}_2$  oraz kwas dwuetylenotrójaminopięciocentowy (DTPA), dla Mn – roztwór  $\text{CaCl}_2$ . Zawartość Mn i Zn w kępówce wykazywała silny związek z odczynem badanych gleb.

## INVESTIGATION ON SUITABILITY OF DIFFERENT EXTRACTION SOLUTIONS TO EVALUATING SOIL FERTILITY AND PLANT SUPPLYING WITH Cu, Zn AND Mn

*Bogusław Karoń, Krzysztof Gediga*

Department of Soil Chemistry, Agricultural University, Wrocław

**Key words:** soil tests, specific extraction solutions, common extraction solutions, grassland, cocksfoot

## Summary

The suitability of some extraction solutions, both specific and common for testing soil fertility and plant supplying with Cu, Zn and Mn were investigated. It

was stated that none of common extraction solutions sufficiently describes plant supplying with Cu, Zn and Mn simultaneously. The best diagnostic values for Cu showed the 2% HNO<sub>3</sub> solution by Westerhoff, for Zn – CaCl<sub>2</sub> solution and diethylenetriamine-pentaacetic acid (DTPA), for Mn – CaCl<sub>2</sub> solution. Concentration of Zn and Mn in cocksfoot was strongly correlated with reaction of analysed soils.

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