

*Mariusz Fotyma, Hubert Gembarzewski, Maria Piotrowska  
Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach*

## **Przydatność wyciągu chlorku wapnia ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ ) do oznaczania żywności gleby i stopnia jej zanieczyszczenia\***

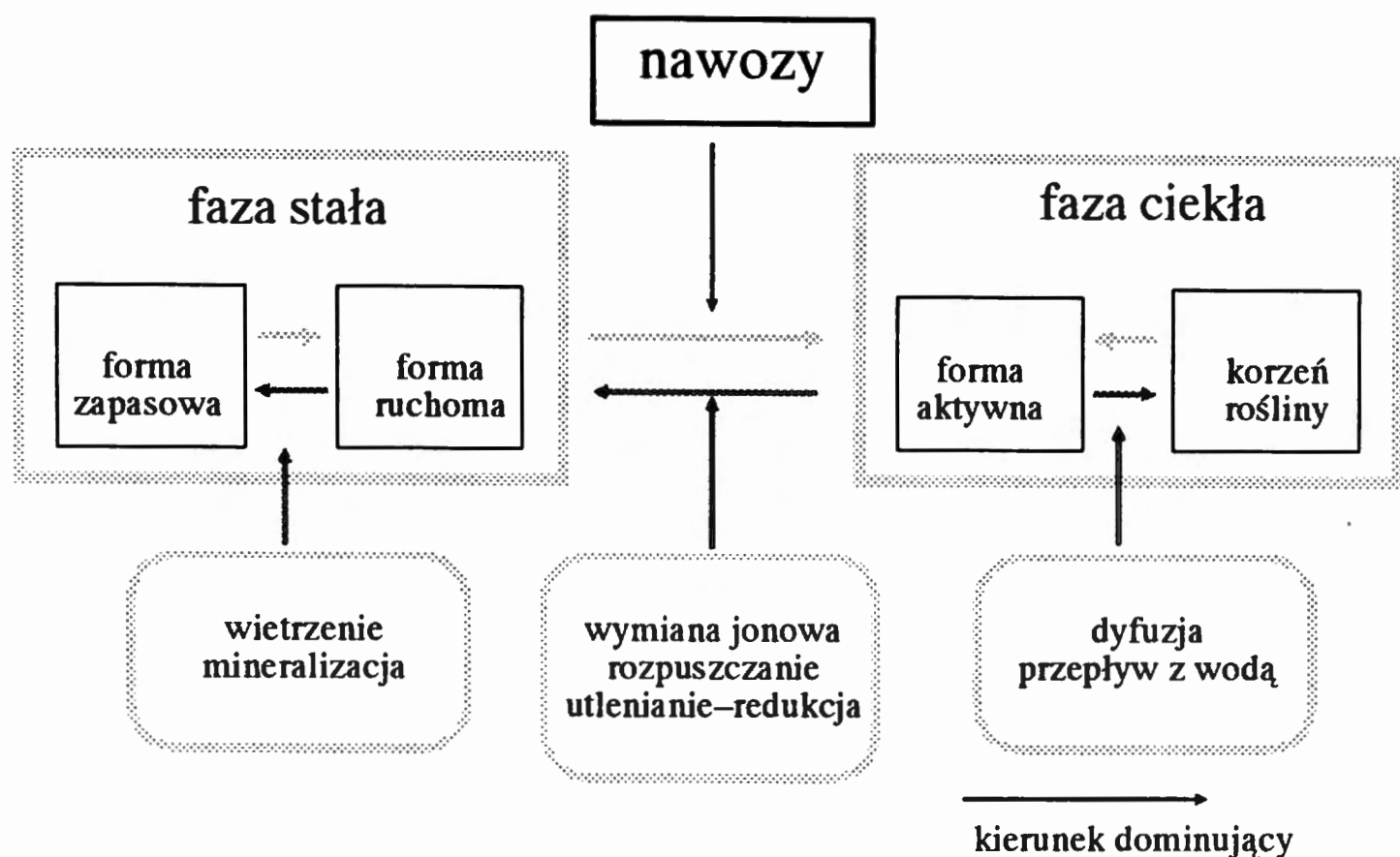
### **Wstęp**

Formalnie rzecz ujmując, testem chemicznym jest każde oznaczenie w glebie dowolnej substancji mineralnej lub organicznej. W chemii rolnej pojęcie testu stosowane jest jednak z reguły w odniesieniu do tzw. przyswajalnych lub dostępnych dla roślin form składników mineralnych. Za przyswajalną uważa się formę składnika podatną na absorpcję przez korzeń rośliny [10]. Bezpośredni pomiar przyswajalności składnika jest niemożliwy i wyniki glebowych testów chemicznych muszą być korelowane z wynikami testów biologicznych na roślinach. Na test glebowy składają się ekstrakcja składnika z gleby, jego oznaczenie w roztworze ekstrakcyjnym i wreszcie kalibracja testu w odniesieniu do wskaźników roślinnych. Liczba znanych i stosowanych testów glebowych jest bardzo znaczna, a najnowszy przegląd piśmiennictwa na ten temat można znaleźć u Westermana [80]. Pierwszy test chemiczny został zastosowany w 1894 r. przez Dyera [8]. Początkowo testy miały charakter empiryczny, ale w miarę rozwoju chemii rolnej coraz większą wagę przypisywano odtwarzaniu przez test stanów i procesów przemian składników mineralnych w glebie (rys. 1).

Absorpcja składnika przez korzeń następuje z roztworu glebowego i w zasadzie za przyswajalną można uważać tylko aktywną jego formę w ciekłej fazie gleby. Forma aktywna pozostaje w stanie bardzo szybko ustalającej się równowagi z formą ruchomą i w większości testów oznacza się całą aktywną i pewną część formy ruchomej. Do późnych lat 60-tych naszego wieku stosowano z reguły silne roztwory ekstrakcyjne, do których przechodziła znaczna część formy ruchomej, a nawet pewna ilość z formy zapasowej składnika. Ostatnio zyskują na znaczeniu słabe roztwory ekstrakcyjne, będące w stanie równowagi z roztworem glebowym, lub też bardziej złożone postępowania polegające na jednoczesnej ocenie zawartości formy aktywnej, ruchomej i

---

\*Przegląd przygotowany w ramach realizacji projektu badawczego KBN nr 5 S 302 004 05 pt.  
"Opracowanie metody określania żywności gleby i stopnia jej degradacji chemicznej".



**Rysunek 1.** Procesy decydujące o przyswajalności składników pokarmowych [23]

tw. zdolności buforowej gleby, wpływającej na równowagę pomiędzy wymienionymi formami składnika. Sięga się również do modeli opisujących zależności pomiędzy procesami zachodzącymi w glebie i szybkością absorpcji składnika przez korzenie roślin [6].

Duże zainteresowanie budziły od dawna tak zwane wyciągi uniwersalne, pozwalające na ocenę przyswajalności więcej niż jednego składnika pokarmowego. Jednym z pierwszych był wyciąg Morgana ( $0,73 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  octan sodu zbuforowany do pH 4,8) opracowany jeszcze w latach czterdziestych i zmodyfikowany ostatnio przez Wolfa dodatkiem DTPA [8]. Popularny jest również roztwór ekstrakcyjny Mehlicha (mieszanka  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl i  $0,025 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wielokrotnie modyfikowany aż do lat ostatnich [54]. Jako roztwór, a właściwie metodę uniwersalną, można również uznać elektroultrafiltrację EUF [60]. W metodzie tej składniki mineralne wymywane są wodą w polu elektrycznym o zmiennym natężeniu. W nowoczesnych zestawach EUF natężenie prądu i temperatura wody ulegają zaprogramowanym zmianom w przeciągu określonego czasu ekstrakcji, co powoduje uruchamianie składników związanych różnymi siłami w glebie.

Przez długie lata testy glebowe służyły do oceny przyswajalności składników mineralnych niezbędnych dla wzrostu i rozwoju roślin, zwanych składnikami pokarmowymi. Postępująca antropogenizacja środowiska wywołała zainteresowanie oznaczaniem zawartości składników zbędnych i szkodliwych, a szczególnie metali cięż-

kich. Początkowo oznaczano, niemal wyłącznie, tak zwaną całkowitą zawartość metali ciężkich, stapiając glebę z alkaliami lub roztworząc ją w mocnych kwasach (część 3 tego przeglądu). Zawartość całkowita jest z reguły słabo skorelowana z dostępnością metali ciężkich dla roślin oznaczaną testami biologicznymi i stąd wywodzi się zastosowanie mniej agresywnych roztworów ekstrakcyjnych [64].

W początkach lat pięćdziesiątych zaczęto stosować test chlorku wapnia początkowo do oznaczania zawartości przyswajalnego magnezu (test Schachstchabela). Ostatnio test ten zyskuje na znaczeniu jako test uniwersalny, pozwalający na równoczesną ocenę przyswajalności składników pokarmowych i składników szkodliwych i oparty na słabym roztworze ekstrakcyjnym. Główny obecnie rzecznik tego testu, Houba [34, 35], podnosi następujące jego zalety:

- stężenie jonów w roztworze  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  jest bliskie stężeniu w roztworze glebowym;
- w większości gleb podstawowym kationem w kompleksie sorpcyjnym jest kation  $\text{Ca}^{2+}$ , co ułatwia wymianę innych kationów na wapń w roztworze ekstrakcyjnym chlorku wapnia;
- metoda umożliwia jednoczesne oznaczanie trzech frakcji azotu glebowego, włączając azot rozpuszczalnych związków organicznych;
- test może być użyteczny również do oznaczania przyswajalności mikroelementów i dostępności dla roślin metali ciężkich, przede wszystkim z gleb zanieczyszczonych chemicznie;
- postępowanie analityczne jest tanie i proste i nie stwarza zagrożeń dla środowiska w postaci zanieczyszczeń z laboratorium.

Test chlorku wapnia jest praktycznie nieznan w Polsce i w 1993 r. podjęto, w ramach projektu badawczego KBN, badania nad sprawdzeniem jego przydatności i celowości ewentualnego wdrożenia do praktyki laboratoriów agrochemicznych. W ramach tego projektu przygotowano obecny przegląd piśmiennictwa, starając się skonfrontować test chlorku wapnia z innymi powszechnie stosowanymi testami glebowymi.

## Oznaczanie wartości pH gleby i przyswajalności makroelementów

---

**Odczyn, pH gleby.** Pomiar pH gleby jest pomiarem aktywności jonów wodorowych w roztworze ekstrakcyjnym, pozostającym z glebą w stanie równowagi. Jako roztwory ekstrakcyjne stosuje się wodę, oznaczając  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ , lub rozcieńczone roztwory soli obojętnych, oznaczając na przykład  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ . Dąży się do tego, aby pH roztworu ekstrakcyjnego pozostającego w równowadze z glebą odpowiadało pH roztworu glebowego w warunkach polowych. Przy zastosowaniu wody jako roztworu ekstra-

kcyjnego następuje rozcieńczenie roztworu glebowego i pewna ilość jonów wodorowych ulega wymianie na kationy wapnia, magnezu i potasu, co powoduje wzrost wartości pH. Już w połowie lat pięćdziesiątych Schofield i Taylor [75] dla gleb, których kompleks sorpcyjny jest wysycony jonami wapnia i magnezu, zaproponowali oznaczanie pH w roztworze  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ . Roztwór glebowy takich gleb wykazuje podobną siłę jonową do roztworu chlorku wapnia i wartość pH jest względnie niezależna od stosunku wagowego gleby i roztworu ekstrakcyjnego. Dla gleb, których kompleks sorpcyjny jest wysycony jonami glinu, lepszym roztworem do oznaczania pH jest roztwór  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  [3]. Oznaczanie pH w roztworze soli obojętnych ma tę dodatkową przewagę nad oznaczaniem w wodzie, że eliminuje efekt mostkowy elektrody szklanej. Houba i in. [34] wykazali, że w glebach nie zawierających wolnego węglanu wapnia istnieje liniowa zależność pomiędzy wartościami pH oznaczonymi w roztworach  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{KCl}$ , a współczynnik kierunkowy odpowiedniego równania regresji ma wartość bliską 1. Wydaje się zatem, że w większości gleb, z wyłączeniem gleb bardzo kwaśnych i gleb zawierających wolny węglan wapnia, pomiar pH może być z powodzeniem dokonywany w roztworze  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ .

**Kationy.** Za dobrą miarę przyswajalności dla roślin kationów potasu, wapnia i magnezu uważa się zawartość ich form wymiennych [36]. Do ekstrakcji form wymiennych powszechnie stosowany jest roztwór ekstrakcyjny  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ . Zapotrzebowanie roślin na potas jest wyjątkowo duże i część składnika może być pobierana z formy zapasowej, związanej niewymiennie w siatkach krystalicznych minerałów ilastych. W niektórych testach stosuje się dlatego silniej działające roztwory ekstrakcyjne, jak  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ , lub metodę EUF przy dużym natężeniu prądu [30]. Do stosunkowo silnych należy również roztwór ekstrakcyjny mleczanu wapnia zbuforowany do pH 3,5, stosowany pod nazwą roztworu Egnera również w Polsce. W badaniach Houby i in. [34, 62] stwierdzano ścisłą korelację ilości potasu ekstrahowanego roztworami  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  (metoda przyjęta w Holandii) i  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ . Wartość współczynnika kierunkowego prostej regresji zależała jednak od składu granulometrycznego gleby i wahała się od ok. 0,4 w glebach utworzonych z glin do ok. 0,9 w glebach utworzonych z piasków. Według autorów wynika to z opisanego wyżej faktu ekstrakcji części potasu zapasowego przez mocny roztwór  $\text{HCl}$ . Również w badaniach przeprowadzonych na glebach z Czech [18] i Węgier [35] stwierdzono ścisłą korelację pomiędzy zawartością potasu wymiennego, oznaczanego w octanie amonu, i potasu ekstrahowanego roztworem chlorku wapnia. Autorzy tych prac zwracają jednak uwagę na konieczność uwzględnienia w postępowaniu kalibracyjnym zawartości części ilastych w glebie albo pojemności sorpcyjnej gleb w stosunku do kationów. W wyciągu chlorku wapnia oznaczana jest również aktywność kationów i wartość pochodna, to znaczy stosunek aktywności potasu do pierwiastka kwadratowego z aktywności wapnia i magnezu (activity ratio  $\text{AR}^{\text{K}}$ ), stanowiący pośrednią miarę przyswajalności potasu dla roślin [7]. Oznaczanie wartości  $\text{AR}^{\text{K}}$  i

zdolności buforowej gleby stosowane jest w badaniach nad dynamiką potasu, nie zostało jednak wdrożone do celów doradztwa nawozowego. W sumie możliwość oznaczania potasu przyswajalnego w roztworze ekstrakcyjnym chlorku wapnia wydaje się obiecująca, ale zagadnienie to wymaga dalszych badań, a sam test musi być skalibrowany z zastosowaniem wskaźników roślinnych.

Test chlorku wapnia, o nieco wprawdzie innym stężeniu roztworu ekstrakcyjnego  $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ , jest natomiast stosowany od początku lat pięćdziesiątych w większości krajów europejskich do oznaczania zawartości przyswajalnego magnezu.

**Fosfor.** Fosfor w glebie występuje w postaci bardzo różnych związków organicznych i mineralnych, a przemiany tych związków zachodzą w wyniku prawie wszystkich reakcji przedstawionych na rysunku 1. Z tych względów testy przyswajalności fosforu mają głównie charakter empiryczny, chociaż ich autorzy starali się uwzględniać przeważający kierunek przemian składnika w glebach, dla których opracowywany był dany test [23, 25]. W krajach rozwiniętego rolnictwa rezerwy fosforu nagromadzone w glebach są znaczne i jako testy przyswajalności składnika traktuje się fosfor rozpuszczalny w wodzie lub w słabych roztworach soli obojętnych, w tym w roztworze  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  [23]. W wodzie i w roztworze chlorku wapnia oznacza się prawie wyłącznie fosfor aktywny, który znajduje się w glebach w bardzo niewielkich ilościach. W miarę pobierania przez rośliny fosfor aktywny uzupełniany jest jednak z puli ruchomej i zawartość obydwu form składnika jest dosyć ściśle skorelowana, co uzasadnia stosowanie słabych ekstraktantów. Do roztworu chlorku wapnia, na skutek większej siły jonowej i wprowadzania jonów wapnia, przechodzi zresztą jeszcze mniej fosforu niż do czystej wody [30]. Zależność pomiędzy ilościami fosforu ekstrahowanymi wodą i roztworem chlorku wapnia jest wprawdzie liniowa, ale wartość współczynnika kierunkowego regresji waha się od 0,1 dla gleb alkalicznych do 0,3 dla gleb nie zawierających wolnego węgla wapnia [30, 34]. Małe ilości fosforu przechodzące do roztworu chlorku wapnia stwarzają określone trudności analityczne przy oznaczaniu tego składnika. Obok zmodyfikowanej metody z błękitem molibdenowym zaleca się znacznie bardziej czułą metodę z zielenią malachitową [65]. Test chlorku wapnia wymaga oczywiście oddzielnego skalibrowania i zwraca się uwagę, że krytyczne zawartości fosforu w tym teście są bardzo małe i nie przekraczają dziesiątych części miligrama na 1 kg gleby [1]. Są to zawartości 10 — 100-krotnie mniejsze od wyznaczanych innymi testami wykorzystującymi bardziej agresywne roztwory ekstrakcyjne [1]. Ilości fosforu przechodzące do roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  są ściśle skorelowane z wartościami potencjału fosforanowego gleb [49, 70]. Potencjał fosforanowy, zwany potencjałem Schofielda, jest wyznaczany ze wzoru:  $p \text{ P} = 0,5 p \text{ Ca} + p \text{ H}_2\text{PO}_4$ , w którym to wzorze  $p$  oznacza ujemny logarytm aktywności jonów. Potencjał fosforanowy jest uważany za bardzo dobrą miarę przyswajalności fosforu dla roślin, co pośrednio przemawia za metodą z chlorkiem wapnia. W podsumowaniu tej części przeglądu można uznać, że test  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  dla gleb nie wyczerpanych z fosforu jest obiecujący, ale w

warunkach Polski wymagać będzie zarówno kalibracji, jak i dopracowania metod oznaczania małych stężeń składnika w roztworze ekstrakcyjnym.

**Azot.** Zasadnicza ilość azotu glebowego znajduje się w połączeniach organicznych, niedostępnych dla roślin. Z szeregu testów azotu, podawanych w piśmiennictwie, żaden nie znalazł szerszego zastosowania w diagnostyce potrzeb nawozowych roślin [55]. Duże nadzieje budzi rozpowszechniający się w ostatnich latach test azotu mineralnego polegający na oznaczeniu zawartości jonów amonowych i azotanowych w glebie w okresie wczesnej wiosny — przed rozpoczęciem wegetacji roślin. Test ten nie jest kalibrowany na podstawie testów biologicznych, tylko odnoszony bezpośrednio do potrzeb nawozowych roślin zgodnie ze wzorem [22, 69, 80],

$$N_{\text{opt}} = a - b \cdot N_{\text{min}}$$

gdzie:  $N_{\text{opt}}$  — optymalna (najczęściej tylko wiosenna) dawka azotu,

$N_{\text{min}}$  — ilość azotu azotanowego i amonowego w warstwie gleby 0–60 lub 0–90 cm,

$a$  — potrzeby pokarmowe roślin w stosunku do azotu w okresie wczesnej wiosny,

$b$  — równoważnik azotowy azotu glebowego (liczba mniejsza od 1).

Praktyczna strona testu sprowadza się do pobrania prób gleby z warstwy o miąższości 60 cm lub 90 cm, ekstrakcji azotu mineralnego i oznaczeniu w roztworze ekstrakcyjnym jonów  $\text{NO}_3$  i  $\text{NH}_4$ . Powszechnie stosowanymi roztworami ekstrakcyjnymi są 1% siarczan potasu lub  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chlorek potasu, ale prowadzone są prace nad wykorzystaniem do tego celu uniwersalnego roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  chlorku wapnia [30, 32, 34]. W badaniach przeprowadzonych w Holandii [30, 31] i na Węgrzech [35] stwierdzono ścisłą korelację pomiędzy ilościami azotu mineralnego ekstrahowanymi roztworami  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  i  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$ . Autorzy podkreślają jednak, że dominującym jonem w ekstrakcie był  $\text{NO}_3$  przy bardzo małych ilościach jonu  $\text{NH}_4$ . Jest to zresztą typowe dla kulturalnych gleb o uregulowanym odczynie. W glebach Polski na pulę azotu mineralnego składają się natomiast zarówno jony amonowe, jak i azotanowe, z częstą przewagą tych pierwszych [21]. Ze wstępnych badań polskich wynika, że pomiędzy ilościami jonów azotanowych ekstrahowanymi  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  i 1%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  występuje ścisła korelacja, a współczynnik kierunkowy odpowiedniego równania regresji ma wartość bliską 1. Do roztworu chlorku wapnia przechodziły natomiast tylko śladowe ilości jonów amonowych i korelacja z ich ilością ekstrahowaną roztworem siarczanu potasu była bardzo słaba [26]. Obok azotu mineralnego znajdującego się w glebie w okresie wczesnej wiosny duże znaczenie ma ilość składnika ulegająca mineralizacji w okresie wegetacyjnym z puli azotu związków organicznych. Ocena tej ilości azotu, traktowanej jako potencjalnie dostępna dla roślin, jest trudna i opiera się albo na testach inkubacyjnych traktowanych jako pierwotne, albo na testach chemicznych, których wyniki są korelowane z testami inkubacyjnymi [68]. Za klasyczną metodę inkubacyjną uważa się postępowanie zaproponowane przez Stanforda [78], zgodnie z którym w trakcie

długotrwałej tlenowej inkubacji gleby oznacza się uwalniany azot mineralny i wyznacza na podstawie równania Mitscherlicha tak zwany potencjał mineralizacyjny gleby [24]. Metoda Stanforda jest długotrwała i kosztowna, dlatego w praktyce stosuje się krótkotrwałe inkubacje prób gleby w warunkach tlenowych lub beztlenowych ewentualnie prób umieszczonych w całej masie gleby [17]. Generalnie jednak znacznie prostsze i szybsze są testy chemiczne polegające na ekstrakcji rozpuszczalnych związków organicznych azotu z gleby i oznaczeniu ilości azotu w roztworze ekstrakcyjnym. Stanford [78] podzielił umownie metody chemiczne na agresywne, średnio agresywne i łagodne, zależnie od rodzaju roztworu i warunków ekstrakcji. Za najnowsze, łagodne, testy chemiczne można uznać metodę EUF [4, 61] i ekstrakcję  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  [30]. Niskocząsteczkowe związki organiczne ekstrahowane wodą (w metodzie EUF) lub roztworem chlorku wapnia powstają w zasadzie dopiero w procesie suszenia prób glebowych, gdyż ich zawartości w glebie pobranej bezpośrednio z pola są bardzo niewielkie [67]. W procesie suszenia następuje częściowa autoliza biomasy bakteryjnej z uwalnianiem rozpuszczalnych związków organicznych, które są następnie ekstrahowane z gleby. Oznaczanie zawartości organicznych związków azotu w roztworach ekstrakcyjnych wymagało dotychczas stosowania czasochłonnej procedury Kjeldahla. Ostatnio coraz powszechniejsze zastosowanie znajduje metoda utleniania tych związków roztworem nadsiarczynu potasowego w promieniowaniu nadfioletowym [51] i następnym oznaczeniu jako jonów amonowych lub azotanowych. Umożliwia to jednoczesne oznaczanie trzech frakcji azotu przyswajalnego, to znaczy jonów azotanowych, amonowych i azotu rozpuszczalnych związków organicznych za pomocą automatycznej linii kolorymetrycznej typu Technicon lub Scalar [31]. Jest to jedna z podnoszonych zalet metody z  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  w jej zastosowaniu jako testu azotu przyswajalnego.

## Oznaczanie przyswajalności mikroelementów

---

Przyswajalne formy mikroelementów w glebach oznacza się z reguły z zastosowaniem specyficznych dla poszczególnych składników roztworów ekstrakcyjnych [80]. Dosyć powszechnie stosuje się również roztwory uniwersalne do równoczesnego oznaczania kilku makro- i mikroelementów [45]. W USA i Kanadzie są to roztwory Mehlicha, Morgana, Olsena i Lindsaya [77], a w niektórych krajach europejskich roztwór Rinkisa. Z najnowszych metod do oznaczania przyswajalności kilku składników pokarmowych można wymienić metodę z chlorkiem strontu i z kwasem cytrynowym [76]. Houba [30, 36] zaproponował do oznaczania przyswajalnych form boru, miedzi i manganu uniwersalną metodę  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ .

**Bor.** Za klasyczną metodę oznaczania przyswajalnego boru uważana jest ekstrakcja gorącą wodą (metoda Bergera i Truoga). Metoda ta, dobrze skalibrowana, stosowana jest również do oceny przydatności innych testów, bez konieczności

wykonywania kosztownych testów biologicznych. Na podstawie równoległych wyników analiz wykonanych w 100 próbach gleby z Holandii Novozamsky [63] stwierdził dosyć ścisłą korelację ( $r = 0,74$ ) pomiędzy ilościami boru ekstrahowanymi gorącą wodą i zimnym roztworem  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ . Współczynnik kierunkowy odpowiedniego równania regresji wynosił jednak zaledwie 0,27. Gorącą wodą ekstrahowano z analizowanych gleb 0,1–14,4 mg B na kg gleby, a roztworem chlorku wapnia tylko 0,025–0,510 mg B na kg gleby. Zawartość boru w roztworze chlorku wapnia była zbyt niska do bezpośrednich oznaczeń analitycznych. W związku z tym autorzy przekształcali bor w formę fluorobromku, ekstrahowaną następnie 10-procentowym roztworem wymiennicza jonowego Aliquot 336 w ksylemie. Pomiarów zawartości zasorbowanego boru dokonywano za pomocą spektrofotometru plazmowego ICP-AES. Znacznie większe ilości boru ekstrahowano gorącym roztworem chlorku wapnia. Autorzy zwracają jednak uwagę na małą powtarzalność uzyskanych wyników i trudności z sączeniem ekstraktów z gleb o dużej zawartości części koloidalnych. Gorący roztwór chlorku wapnia był stosowany do ekstrakcji boru również w Australii [2], USA [66] i w Kanadzie [52]. Według autorów ilości boru ekstrahowanego tym roztworem były dosyć ściśle skorelowane ( $r = 0,61$  do  $0,74$ ) z zawartością boru w roślinach testowych (lucerna, soja, koniczyna). Zimny roztwór chlorku wapnia okazał się pod tym względem wyraźnie gorszy. Gestring i in. [27] oraz Jeffrey i in. [44] oznaczali bor w wyciągu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  za pomocą spektrofotometru plazmowego ICP, stwierdzając, że uzyskane wyniki są podobne do uzyskanych klasyczną metodą kolorymetryczną z kurkuminą. Przy małych zawartościach boru, co jest regułą w wyciągu chlorku wapnia, metoda spektrofotometryczna była jednak mało dokładna. W sumie test zimnego wyciągu chlorku wapnia nie wydaje się zbyt obiecujący w masowych badaniach zasobności gleb. Lepszy byłby test roztworu gorącego, ale stawia to pod znakiem zapytania uniwersalność metody  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ .

**Miedź.** Przemiany związków miedzi w glebach są bardzo złożone i obejmują reakcje strącania — rozpuszczania, sorpcji — desorpcji oraz tworzenia połączeń ligandowych. W związku z tym testy miedzi przyswajalnej mają charakter ściśle empiryczny i polegają bądź na ekstrakcji składnika roztworami kwasów, bądź na wykorzystaniu związków chelatujących [47, 48]. W Polsce stosowana była do niedawna metoda Westerhoffa (ekstrakcja  $0,43 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworem  $\text{HNO}_3$ ), a obecnie przyjęto metodę Rinkisa ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ ). Oznaczanie miedzi bezpośrednio w roztworze glebowym lub w słabych roztworach ekstrakcyjnych nie budzi, jako test, większego zainteresowania z uwagi na bardzo niewielkie znajdowane ilości składnika. Kabata-Pendias [46] w roztworach glebowych gleb o różnym pH znajdowała 0,018–0,111 mg Cu na kg gleby, to znaczy ilości o rząd do kilku rzędów mniejsze w porównaniu z innymi mikroelementami. W klasycznej metodzie frakcjonowania związków miedzi MacLarena i Crawforda [53] stosuje się roztwór  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  do ekstrakcji miedzi związanej wymiennie. Według autorów metody ta frakcja miedzi stanowi zaledwie około 0,1% całkowitej ilości składnika. W Polsce Jasiewicz



i Gambuś [43], stosując metodę MacLarena i Crawforda, znajdowali w wyciągu  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  ilości  $0,01\text{--}0,16 \text{ mg Cu}$  na kg gleby, a więc zbliżone do podawanych przez Kabatę-Pendias dla roztworów glebowych. Zawartość miedzi ekstrahowanej roztworem chlorku wapnia wykazywała przy tym słabą korelację  $r = 0,3$  z zawartością miedzi w roślinach, a więc z testem biologicznym. Również Cruz i in. [16], stosując roztwór  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ , oraz Brummer i in. [12], posługując się roztworem  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ , nie stwierdzali istotnej korelacji pomiędzy ilością ekstrahowanej miedzi i testem biologicznym z kukurydzą. Niezależnie od trudności z kalibracją testu miedzi rozpuszczalnej lub związanej wymiennie istnieją duże trudności analityczne z oznaczaniem małych stężeń miedzi w roztworze glebowym lub słabych roztworach ekstrakcyjnych. Analiza jest możliwa tylko za pomocą elektrotermicznej atomizacji [37], a uzyskane wyniki są mało dokładne. Opisane trudności kalibracyjne i analityczne spowodowały, że metoda  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  nie jest obecnie brana pod uwagę jako potencjalny test miedzi przyswajalnej.

**Mangan.** Od strony analitycznej można wyróżnić w glebach trzy podstawowe formy manganu [50]:

- mangan w roztworze glebowym lub łatwo rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych roztworach soli obojętnych;
- mangan wymienny, ekstrahowany bardziej stężonymi roztworami soli — najczęściej azotanu magnezu, siarczanu magnezu lub chlorku magnezu;
- mangan łatwo ulegający redukcji, ekstrahowany roztworami soli z dodatkiem substancji redukujących, najczęściej pirosiarczynu sodowego.

Stężenia manganu w roztworze glebowym są na ogół niewielkie, jakkolwiek mogą się wahać w szerokich granicach. Kabata-Pendias [46] znajdowała w roztworach glebowych gleb kwaśnych i lekko kwaśnych  $0,04\text{--}8,36 \text{ mg Mn}$  na kg gleby. Kukuręda i in. [50] w wodzie jako roztworze ekstrakcyjnym wykrywał  $2\text{--}4 \text{ mg Mn}$  na kg gleby. Według badań z początku lat 70-tych stężenia manganu w roztworze ekstrakcyjnym  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  są zbliżone do stężeń znajdujących w roztworze glebowym [39]. Houba i in. [30] dokonali porównania metody  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  z innymi metodami dla oznaczania przyswajalnego manganu w 21 glebach z Holandii. Mangan w wyciągu chlorku wapnia oznaczano bez trudności metodą atomowej absorpcji płomieniowej. Powtarzalność wyników ekstrakcji roztworem  $\text{CaCl}_2$  była większa niż dla metody EUF. Autorzy nie próbowali jednak kalibrować testu chlorku wapnia za pomocą testów biologicznych. Finck [20], porównując wyniki różnych testów chemicznych oznaczania manganu przyswajalnego — stwierdził, że współczynniki korelacji odpowiednich równań regresji wielokrotnej wynosiły  $r = 0,42$  dla roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  i  $r = 0,46$  dla najlepszego w tych badaniach testu z obojętnym roztworem octanu amonu. W badaniach Neilsena [59] prowadzonych na glebach obojętnych ilości manganu znajdujące w roztworach ekstrakcyjnych  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  i DTPA były istotnie skorelowane z zawartościami tego składnika w liściach jabłoni. Roztwór  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  wyraźnie ustępował pod tym

względem dwóm poprzednio wymienionym roztworom. Zagadnienie przydatności testu z chlorkiem wapnia do oznaczania przyswajalności manganu pozostaje zatem nadal otwarte, chociaż od strony analitycznej nie należy przewidywać większych trudności.

**Molibden.** Molibden występuje w roztworze glebowym głównie w postaci jonów molibdenianowych  $\text{MoO}_4^{-2}$ , których stężenie wzrasta w miarę wzrostu pH gleby. Według Kabaty-Pendias [46] stężenie molibdenu w roztworze glebowym gleb kwaśnych i lekko kwaśnych wynosi zaledwie 0,8–8  $\mu\text{g Mo na dm}^{-3}$  i jego oznaczanie wymaga odparowania do sucha i ekstrakcji do fazy organicznej. Molibden przyswajalny oznacza się najczęściej w wyciągu szczawianowym Tamma (0,275 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup> szczawian amonu o pH 3,3) według metody Grigga lub w gorącej wodzie [42]. Metoda ciągłej ekstrakcji gorącą wodą daje często wyższe korelacje z testami biologicznymi i jest mniej zawodna od metody Grigga. W świetle przedstawionych danych nie wydaje się możliwe zastosowanie testu 0,01 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{CaCl}_2$  do oznaczania przyswajalnego molibdenu w glebach. Mikroelement ten nie został zresztą uwzględniony w przewodniku metodycznym Houby [37].

**Cynk.** Przy frakcjonowaniu w glebie związków cynku wyróżnia się na ogół frakcje cynku rozpuszczalnego w wodzie, wymiennego, związanego z substancją organiczną i związanego z półtoratlenkami żelaza i glinu [23]. Zawartość dwóch pierwszych z wymienionych frakcji nie przekracza kilku procent cynku ogólnego. Do oznaczania zawartości cynku przyswajalnego stosuje się testy z roztworami ditizonu, 0,1 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup> HCl lub roztworami związków chelatujących EDTA i DTPA [45, 48], które dają względnie ściśle korelacje z testami roślinnymi. Do rozcieńczonych roztworów chlorku wapnia czy chlorku magnezu przechodzą niewielkie ilości cynku. Według Armoura [5] w wyciągu 0,002 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{CaCl}_2$  znajdowano ilości cynku stanowiące niespełna 2% ilości ekstrahowanej roztworem DTPA. W Finlandii [81] zastosowano roztwór 0,5 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{MgCl}_2$  w badaniach nad frakcjonowaniem cynku w 100 glebach o różnym pochodzeniu. Zawartości cynku oznaczane w tym roztworze, odpowiadające frakcji rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej, wynosiły 0,3–22,0 mg Zn na kg gleby. Roztwór 0,1 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{CaCl}_2$  był również stosowany bez większego powodzenia w badaniach w RFN [12, 29, 56], a podobny pod względem siły ekstrakcji roztwór 0,05 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  w USA [15]. Metoda z 0,01 mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\text{CaCl}_2$  nie została dotychczas nigdzie skalibrowana i nie znalazła zastosowania nawet w badaniach doświadczalnych [45, 58]. Od strony analitycznej nie budzi ona jednak zastrzeżeń, gdyż niewielkie ilości cynku ekstrahowane rozcieńczonymi roztworami chlorku wapnia mogą być z powodzeniem oznaczane za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej z korekcją tła [37]. Metoda ta wydaje się również obiecująca do oznaczania nadmiarowych ilości cynku w glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi (patrz 3 część tego przeglądu).

## Oznaczanie nadmiarowych ilości metali

W związku z postępującym zanieczyszczeniem środowiska przyrodniczego coraz większego znaczenia nabiera oznaczanie zawartości składników zbędnych lub szkodliwych, występujących w glebach w stanie naturalnym lub pochodzących z opadów przemysłowych. Dotyczy to przede wszystkim metali ciężkich. Oznaczanie całkowitych zawartości metali dokonywane jest po stopieniu próbki gleby z alkaliami, rozтворzeniu w kwasie fluorowodorowym lub za pomocą nieustrukcyjnych metod instrumentalnych, jak analiza rentgenograficzna i analiza aktywacyjna [36]. Z uwagi na dużą złożoność i pracochłonność tych metod najczęściej oznacza się zawartość metali po rozpuszczeniu próbki gleby w roztworach mocnych kwasów, 0,4–2,0 mol · dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>, 0,1–1,0 mol · dm<sup>-3</sup> HCl, woda królewska [64]. Aktualnie stwierdzane w glebach zawartości całkowite metali ciężkich, w zestawieniu z tzw. zawartościami naturalnymi [19], dobrze charakteryzują stan zanieczyszczenia gleb, ale wykazują na ogół słabe korelacje z testami roślinnymi. W związku z tym próbuje się ostatnio stosować łagodniejsze roztwory ekstrakcyjne celem oznaczenia przyswajalnych form metali. Teoretycznie najlepszą metodą jest pomiar stężenia metali w roztworze glebowym i jest ona z powodzeniem stosowana w wielu krajach [12, 13, 46, 72]. Otrzymywanie roztworu glebowego i jego analiza połączone są jednak z dużymi trudnościami i dlatego poszukuje się słabych roztworów ekstrakcyjnych symulujących ten roztwór. W tabeli 1 przedstawiono za Novozamskim [64] podstawowe roztwory ekstrakcyjne, uporządkowane według malejącej zdolności rozpuszczania związków metali występujących w glebach.

Główne zainteresowanie autorów tego przeglądu budzą oczywiście metody z zastosowaniem chlorku wapnia. Argumentem przemawiającym za stosowaniem tego roztworu jest jego łagodne oddziaływanie na próby gleby i ekstrahowanie ilości metali porównywalnej do ilości znajdującej w roztworze glebowym [12, 13, 14, 27, 28]. Ekstrakcję roztworem chlorku wapnia stosowano głównie w przypadku gleb silnie

Tabela 1. Roztwory stosowane do ekstrakcji metali z gleb [64]

Grupa roztworów	Rodzaj i stężenie roztworu	Piśmiennictwo (praca źródłowa)
Czynniki chelatujące	EDTA 0,01–0,05 mol · dm <sup>-3</sup>	[12, 13, 14, 15]
	DTPA 0,005 mol · dm <sup>-3</sup>	[13, 16, 17, 18, 19]
	TEA + CaCl <sub>2</sub>	[21, 22, 36]
Roztwory soli zbuforowanych	octan amonu 1 mol · dm <sup>-3</sup> + kwas octowy pH 4,8	[4]
	octan amonu 1 mol · dm <sup>-3</sup> pH 7,0	[3, 4]
Roztwory soli nie zbuforowanych	CaCl <sub>2</sub> 0,01–0,1 mol · dm <sup>-3</sup>	[23, 24, 25, 26, 27]
	NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol · dm <sup>-3</sup>	[28]

zakwaszonych i zawierających szkodliwe dla roślin ilości glinu i manganu oraz w przypadku gleb zanieczyszczonych cynkiem i kadmem. Tylko sporadycznie spotykano prace, lub części prac, dotyczące miedzi, niklu i ołowiu i zrezygnowano z ich zamieszczania w przeglądzie.

**Mangan i glin.** Na początku lat siedemdziesiątych Hoyt i in. [38, 39, 40] przeprowadzili obszerne badania nad zastosowaniem roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  do ekstrakcji z gleb kwaśnych manganu i glinu w celu określenia stopnia toksyczności tych metali dla roślin. Trudności wynikające z oznaczania niskich stężeń glinu pokonano przez zastosowanie wąskiego stosunku naważki gleby do roztworu ekstrakcyjnego, 1 : 2. W zestawieniu z 8 innymi roztworami ekstrakcyjnymi ilości manganu znajdowane w roztworze chlorku wapnia najlepiej korelowały z pobraniem składnika przez rośliny testowe: jęczmień, rzepak i lucernę. Według autorów mangan ekstrahowany  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  stanowi rozpuszczalną formę składnika występującą w roztworze glebowym, istotnie skorelowaną z zawartością manganu wymiennego i ulegającego redukcji. W tych samych badaniach uzyskano istotną ujemną korelację pomiędzy ilościami glinu ekstrahowanymi chlorkiem wapnia i wielkością plonów roślin testowych. Autorzy uważają, że glin ekstrahowany roztworem  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  może stanowić, obok pH gleby, wyznacznik potrzeb wapnowania i kwalifikacji gleb do uprawy roślin wrażliwych na obecność glinu wymiennego. Motowicka-Terelak [57] uznała metodę oznaczania manganu i glinu w  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  za bardzo przydatną do oceny potrzeb i skuteczności wapnowania gleb. Gleby zawierające mniejsze ilości ekstrahowanych tym roztworem manganu i glinu, przy tym samym pH, łatwiej ulegały odkwaszeniu pod wpływem nawozów wapniowych. Autorka porównywała roztwory chlorku wapnia i DTPA pod względem zdolności ekstrakcji manganu z gleb kwaśnych i gleb zwapnowanych. Obydwie metody dawały zbliżone wyniki, ale z uwagi na prostszą procedurę i mniejszy koszt odczynników pierwszeństwo dano chlorkowi wapnia.

**Cynk i kadm.** Piotrowska [71], badając rozpuszczalność metali ciężkich z gleb sztucznie zanieczyszczonych pyłami z huty miedzi, stwierdziła, że ich ilości przechodzące do słabych roztworów ekstrakcyjnych, wody i  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ , były zależne od rodzaju metalu i właściwości gleby. Do roztworu chlorku wapnia przechodziło najwięcej cynku, a następnie kadmu z kwaśnych gleb piaszkowych. Ilości miedzi i ołowiu przechodzące do tego roztworu były natomiast bardzo niewielkie, zwłaszcza z gleb ciężkich. Również Dudka i in. [19], stosując  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  do ekstrakcji metali ciężkich z gleb nawożonych osadami ściekowymi, stwierdził, że kadm i cynk były ekstrahowane w większych ilościach niż miedź i ołów. Ilości kadmu i cynku przechodzące do roztworu chlorku wapnia były przy tym istotnie skorelowane z pobieraniem tych metali przez rośliny. Obszerne badania nad przydatnością metody z  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  przeprowadził Novozamsky [64]. W doświadczeniach polowych z sałatą i endywią uprawianymi na glebach zanieczyszczonych cynkiem i kadmem autorzy uzyskali ściśle korelacje  $r = 0,83$  pomiędzy ilościami metali ekstra-

howanymi chlorkiem wapnia i ich ilościami znajdowanymi w roślinach. Wyciągi uniwersalne, do których zalicza się roztwór chlorku wapnia, mają tę zaletę, że oznaczane w nich ilości różnych składników mogą być wzajemnie porównywane i relatywizowane. Do interpretacji wyników swoich badań Novozamsky [64] zastosował model Braekhenke, zgodnie z którym konkurencja w pobieraniu przez rośliny kadmu i cynku może być najlepiej opisana przez stosunek zawartości obydwu metali w glebie do stosunku ich zawartości w roślinie, wyrażony w skali logarytmicznej. Model ten sprawdzał się bardzo dobrze w przypadku oznaczania zawartości kadmu i cynku w glebie w roztworze ekstrakcyjnym chlorku wapnia. Roztwór chlorku wapnia wykazywał również dużą przydatność do identyfikacji gleb silnie zanieczyszczonych kadmem zalegających w dolinie rzeki Mozy. Ilości kadmu ekstrahowane tym roztworem z gleb objaśniały większy procent zmienności zawartości kadmu w roślinach niż całkowita zawartość metalu. Dodatkowym czynnikiem objaśniającym zależność pomiędzy stopniem skażenia gleb kadmem i pobieraniem składnika przez rośliny był odczyn gleb. W swojej obszernej pracy Novozamsky i in. [64] powołują się również na wyniki badań Wittena i Richtle w Australii, którzy uzyskali wysoce istotną korelację pomiędzy zawartością kadmu w nadziemnych częściach koniczyny i stężeniem kadmu w roztworze  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ .

Boekheld i in. [11], zalecając ekstrakcję roztworem  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  do pomiaru przyswajalności metali ciężkich, podkreślają, że interpretacja uzyskanych danych musi się opierać na poznaniu mechanizmów oddziaływania chlorku wapnia na glebę. Zgodnie z badaniami autora i badaniami Binghamma i in. [9] kadm w roztworze chlorku wapnia ulegał w około 50% kompleksowaniu przez jony chloru. Autorzy wskazują również na znaczny wpływ odczynu gleby oraz obecności jonów sodu i wapnia na sorpcję kadmu przez glebę. Wzrost wartości pH o 0,5 jednostki może powodować dwukrotne zwiększenie sorpcji kadmu, przy założeniu, że jony  $\text{Cd}^{++}$  i jony  $\text{H}^+$  ulegają wiązaniu w tych samych miejscach minerałów ilastych. Sorpcja kadmu w obecności jonów  $\text{Ca}^{++}$  była o 80% mniejsza niż w obecności jonów  $\text{Na}^+$ .

Obszerne badania nad zastosowaniem roztworu chlorku wapnia przeprowadzili Sauerbeck i in. [73, 74]. Autorzy określali przydatność tego roztworu ekstrakcyjnego do oceny przyswajalności kadmu i cynku dla roślin uprawianych na glebach nawożonych osadami ściekowymi. Wychodząc z założenia, że roztwór ekstrakcyjny powinien utrzymywać naturalne stężenie jonów w roztworze glebowym autorzy zalecają stosowanie roztworów  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  zamiast oryginalnego roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Zawartość kadmu w roztworach o większym stężeniu była bardziej stała, lepiej korelowała z pobieraniem składnika przez rośliny i nie stwarzała problemów analitycznych z oznaczaniem klasycznymi metodami. Ilości kadmu ekstrahowane roztworem  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  były zbyt małe i trudne do rutynowego oznaczania. Tylko w silnie zanieczyszczonych glebach, w których zawartość kadmu przekracza  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby, do roztworu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  przechodzą wystarczająco duże, dla łatwego oznaczania ilości kadmu. W podsumowaniu swoich

badania autorzy podkreślają dużą przydatność testu z chlorkiem wapnia do przewidywania przyswajalności dla roślin kadmu z gleb zanieczyszczonych tym metalem. Jako minimalne stężenie roztworu ekstrakcyjnego zalecają  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ , co jest zresztą zgodne z wytycznymi ekspertów wspólnot europejskich [14]. Wyniki badań autorów niemieckich zostały potwierdzone przez Jacksona i Alloway [41], którzy określali przydatność różnych roztworów ekstrakcyjnych do badania przyswajalności dla roślin kadmu z gleb nawożonych osadami ściekowymi. W doświadczeniach polowych i wazonowych najlepszy okazał się roztwór  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ .

## Podsumowanie i wnioski

---

Podnoszone przez Houbę (patrz wstęp) zalety testu  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  nie w pełni znajdują potwierdzenie w piśmiennictwie. Słaby roztwór ekstrakcyjny chlorku wapnia ma niewątpliwe charakter najbardziej "naturalny" w stosunku do roztworu glebowego i może służyć do oznaczania aktywnych form składników mineralnych. Uniwersalność tego roztworu sprowadza się w chwili obecnej do możliwości równoczesnego oznaczania wartości pH oraz przyswajalnych form fosforu, potasu, magnezu i azotu azotanowego. W glebach kwaśnych możliwe będzie oznaczanie wymiennego glinu i manganu, a w glebach zanieczyszczonych przez przemysł również cynku i kadmu. Ekstrakcja tym roztworem jest prosta i bardzo tania, ale oznaczanie składników w roztworze ekstrakcyjnym wymaga dobrego wyposażenia instrumentalnego. Najśłabszą stroną testu jest generalny brak jego kalibracji, która była dotychczas dokonywana metodami pośrednimi poprzez poszukiwanie korelacji z wynikami innych testów chemicznych, a nie metodami bezpośrednimi z wykorzystaniem wskaźników biologicznych.

1. Test  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$  jest godny uwagi w warunkach polskich do oznaczania potrzeb wapnowania gleb i przyswajalności podstawowych makroelementów, a także oceny stopnia zanieczyszczenia gleb cynkiem i kadmem.
2. Test wymaga dopracowania i adaptacji od strony techniki ekstrakcji i oznaczania składników w roztworze ekstrakcyjnym pod kątem możliwości polskich laboratoriów agrochemicznych.
3. Test musi być skalibrowany przede wszystkim na podstawie wskaźników biologicznych, ale również z wykorzystaniem tańszych sposobów porównawczych z innymi testami obowiązującymi obecnie w Polsce.

## Literatura

- [1] Abdelmalek A., Hanson R.G., Soltanpour P.N. 1989. Wheat P requirements on calcareous Moroccan soils. I. A comparison of Olsen, Soltanpour and  $\text{CaCl}_2$  soil tests. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **20**(7-8): 869–891.
- [2] Aitken R.L., Jeffrey A.J., Compton B.L. 1987. Evaluation of selected extractants for boron in some Queensland soils. *Austr. J. Soil Res.* **25**: 263–273.
- [3] Aitken R.L., Moody P.W. 1991. Interrelations between soil pH measurements in various electrolytes and soil solution pH in acid soils. *Austr. J. Soil Research.* **29**: 483–491.
- [4] Appel T., Steffens D. 1988. Vergleich von Elektro-Ultrafiltration (EUF) und Extraction mit 0,01 molarer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Stickstoffs im Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **151**: 127–130.
- [5] Armour L.D., Ritchie E.S.P., Robson A.D. 1990. Extractable zinc in particle size fractions of soils from Western Australia and Queensland. *Austr. J. Soil Res.* **28**(3): 387–397.
- [6] Barber Stanley A. 1984. Soil nutrient bioavailability. *John Wiley & Sons*.
- [7] Beckett P. 1972. Critical cation activity ratios. *Advances in Agronomy.* **24**: 379–412.
- [8] Benton L., Jones Jr. 1990. Universal soil extractants: Composition and use. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **21**(13-16): 1091–1101.
- [9] Bingham F.T., Strong J.F., Sposito G. 1983. Influence of chloride salinity on cadmium uptake by Swiss chard. *Soil Sci.* **135**(3): 160–165.
- [10] Black C.A. 1993. Soil fertility evaluation and control. *Lewis Publisher Florida*.
- [11] Boekhold A.A., Temminghoff E.J.M., van der Zee S.E.A.T. 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Soil Sci.* **44**: 85–96.
- [12] Brumner G.W., Gerth J., Heims H. 1986. Heavy metals species, mobility and availability in soils. *Ztsch. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **149**: 382–398.
- [13] Camerlynch R., Kikens L. 1982. Speciation of heavy metals in soil based on charge separation. *Plant and Soil.* **68**(3): 331–339.
- [14] Commission of the European Communities: Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. *Raport EUR 14763 EN*, Brussels. 1993.
- [15] Chowdhury A.K., McLaren R.G., Swift R.S., Cameron K.C. 1992. Effects of extraction period and solution ratio on the amount of zinc extracted from soils by different extractants. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis.* **23**(13-14): 1451–1459.
- [16] da Cruz M.C.P., Ferreira M.F. 1992. Selection of methods for the determination of available copper in soil. *Micronutr. News and Inform.* **12**: 1–38.
- [17] Dahnke W.C., Johnson G.V. 1990. Testing soils for available nitrogen. W: Westerman R.L. (ed.) Soil testing and plant analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Madison.*: 127–139.
- [18] Diest A. van, Horakova H., Houba V.J.G. 1992. Towards unity and clarity in European soil testing. Proc. 23th Colloq. Int. Potash, Institute Prague: 433–435.
- [19] Dudka S., Piotrowska M., Chłopecka A., Łopatek J. 1990. Speciation, mobility and phytoavailability of trace metals in a sewage sludge amended soil. IUNG Puławy R(270).
- [20] Finck A. 1987. Improved manganese supply by fertilization in high yielding crops in the northern regions of FRG. W: Utilization of secondary and trace elements in agriculture. *Martinus Nijhoff. Publ.*: 85(92).
- [21] Fotyma E. 1990. Określanie potrzeb nawozowych roślin w stosunku do azotu na przykładzie jęczmienia jarego. *Fragmenta Agronomica.* **4**(28): 4–78.
- [22] Fotyma E. 1990. Badania nad wykorzystaniem testu  $N_{\min}$  w Polsce. *Fragmenta Agronomica.* **1**: 5–22.
- [23] Fotyma M., Mercik S., Faber A. 1987. Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia. PWRiL, Warszawa.

- [24] Fotyma M., Fotyma E., Kęsik G., Kryszkowska T. 1987. Zdolność mineralizacyjna gleb w stosunku do azotu. *Roczniki Gleboznawcze*. XXXVIII(3): 79–91.
- [25] Fotyma M., Mercik S. 1992. Chemia Rolna. PWN, Warszawa.
- [26] Fotyma M., Szewczyk M. 1994. Przydatność metody 0,01 M CaCl<sub>2</sub> do oznaczania zawartości rozpuszczalnych związków azotu w glebie. *Fragmenta Agronomica*. 2: 83–92.
- [27] Gestring W.B., Soltanpour P.N. 1987. Comparison of soil tests for assessing boron toxicity to alfalfa. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1214–1219.
- [28] Hasselbach G. 1991. The influence of sampling period on the heavy metal content of soil extracts CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, EDTA and DTPA. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*. 66(2): 637–640.
- [29] Hornburg V., Brummer G.W. 1990. Heavy metals availability in soils and contents in wheat grain and other plants. *VDLUFA-Kongressreihe*. 32: 821–826.
- [30] Houba V.J.G., Novozamsky I., Huybrigts A.W.M., van der Lee J.J. 1986. Comparison of soil extractions by 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant a Soil*. 96: 433–437.
- [31] Houba V.J.G., Novozamsky I., Uittenbogaard J., van der Lee J.J. 1987. Automatic determination of "total soluble nitrogen" in soil extracts. *Landwirtsch. Forschung*. 40(4): 295–302.
- [32] Houba V.J.G., Novozamsky I., van der Lee J.J. 1989. Some aspects of determinations of nitrogen fractions in soil extracts. *VDLUFA, Schriftenreihe*. 30: 305–313.
- [33] Houba V.J.G., Novozamsky I. 1989a. State of the art and future development of soil analysis for bioavailability purposes. *Discussion papers for ISO*, 37.
- [34] Houba V.J.G., Novozamsky I., Lexmond Th.M., van der Lee J.J. 1990. Applicability of 0,01 M CaCl<sub>2</sub> as a single extraction solution for the assesment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21: 19–20.
- [35] Houba V.J.G., Jaszberenyi I., Loch J. 1991. Application of 0,01 M CaCl<sub>2</sub> as a single extraction solution for evaluation of the nutritional status of Hungarian soils. *Debreceni*. 30: 85–95.
- [36] Houba V.J.G., Novozamsky I., van der Lee J.J. 1992. Soil testing and plant analysis in Western Europe. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 17–20.
- [37] Houba V.J.G., Novozamsky I., Temminghof E. 1993. Soil analysis procedures extraction with 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, in Soil and Plant Analysis part V, Wageningen Agricultural University.
- [38] Hoyt P.B., Nyborg M. 1971. Estimation of plant available aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 235–240.
- [39] Hoyt P.B., Nyborg M. 1971a. Estimation of plant available manganese. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 241–244.
- [40] Hoyt P.B., Vaber M.D. 1974. Rapid measurement of plant available manganese in acid Canadian soils. *Can. J. Soil Sci.* 54(1): 53–61.
- [41] Jackson A.P., Alloway B.J. 1991. The bioavailability of cadmium to lettuce and cabbage in soils previously treated with sewage sludges. *Plant and Soils*. 132(2): 179–186.
- [42] Jarrel W., Dawson M. 1978. Sorption and availability of molybdenum in soils of Western Oregon. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 42(3): 412–415.
- [43] Jasiewicz Cz., Gambuś F. 1986. Zależność pomiędzy zawartością różnych frakcji miedzi w glebach i jej pobraniem przez rośliny w warunkach doświadczenia wazonowego. *Acta Agr. et Silvestra ser. Agraria*. 26: 55–66.
- [44] Jeffrey A.J., McCallum L.E. 1988. Investigation on a hot 0,01 M CaCl<sub>2</sub> soil boron extraction procedure followed by ICP-AES analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 19: 663–673.
- [45] Jones J.B.R., Kalsa I.P. 1992. Soil testing and plant analysis activities — The united States and Canada. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 23(17-20): 2015–2027.
- [46] Kabata-Pendias A. 1975. Wpływ składu chemicznego roztworu glebowego na zawartość makro- i mikroelementów w zbożach. *Roczn. Glebozn.* 26(3): 75–88.
- [47] Kabata-Pendias A. 1993. Behavioral properties of trace metals in soils. *Applied Geochem. Suppl. Issue*. 2: 3–9.



- [48] Kabata-Pendias A., Pendias H. 1993. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- [49] Keramidas V.Z., Polyzopoulos N.A. 1983. Phosphorus intensity, quantity and capacity factors of representative Alfisols of Greece. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. 47: 232–236.
- [50] Kukurenda H., Lipski R. 1981. Rozpuszczalność manganu w różnych glebach i jego przyswajalność dla roślin. *Pam. Puł.*, 76: cz. I.: 139–147, cz. II.: 149–169, cz. III.: 171–189.
- [51] Kutscha-Lissberg P., Prillinger F. 1982. Rapid determination of EUF-extractable nitrogen and boron. *Plant a Soil*. 64: 63–66.
- [52] Li R., Gupta U.C. 1991. Extraction of soil boron for predicting its availability to plants. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 22(9–10): 1003–1012.
- [53] MacLaren R.G., Crawford D.V. 1973. Studies on soil copper, part I, part II, *Soil Sci*. 24: 172–190, 443–452.
- [54] Mehlich A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant. A modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 15: 1409–1416.
- [55] Meisinger J.J. 1989. Evaluating plant available nitrogen in soil-crop systems. W: Hauck R.D.(ed.). Nitrogen in crop production. *Am. Soc. Agron. Madison*: 391–416.
- [56] Merkel D., Koster W. 1976. Der Nachweis einer Zinktoxizität bei Kulturpflanzen durch die Bodenuntersuchung mit Hilfe der CaCl<sub>2</sub> Methode. *Landwirtsch. Forschung Sonderh*. 33: 274–281.
- [57] Motowicka-Terelak T. 1985. Wskaźniki zakwaszenia gleb gliniastych i pyłowych oraz zwiększenie ich produktywności na drodze wapnowania. Rozprawa habilitacyjna, IUNG Puławy, R(199).
- [58] Mulchi C.L., Adamu C.A., Bell P.F., Chaney R.L. 1992. Residual heavy metal concentrations in sludge amended coastal plain soils. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 23(9-10): 1053–1089.
- [59] Neilsen D., Hoyt P.B., Drought B.C., Neilsen G.H. 1990. Manganese soil test for both deficient and toxic levels in apple orchards. *Can. J. Soil Sci*. 70(3): 503–507.
- [60] Nemeth K. 1979. The availability of nutrients in the soil as determined by electroultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy*. 31: 155–188.
- [61] Nemeth K. 1985. Recent advances in EUF research. *Plant a Soil*. 83: 1–19.
- [62] Novozamsky I., Houba V.J.G. 1987. Critical evaluation of soil testing methods for K. W: *Proc. 2th Colloquium IPI*, Vien Austria: 177–197.
- [63] Novozamsky I., Barrera L.L., Houba V.J.G. 1990. Comparison of hot water and cold 0,01 M CaCl<sub>2</sub> extraction parameters for the determination of boron in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 21(17–18): 2189–2195.
- [64] Novozamsky I., Lexmond Th.M., Houba V.J.G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem*. 51: 47–58.
- [65] Novozamsky I., van Dijk D., van der Lee J.J., Houba V.J.G. 1993a. Automated determination of trace amounts of phosphate in soil extracts using malachite green. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 24: 1065–1076.
- [66] Offiah O., Axley J.H. 1988. Improvement of soil boron test. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*. 19(13): 1527–1542.
- [67] Olf H.W., Werner W. 1988. Veränderungen extrahierbarer "N<sub>org</sub>" Mengen unten dem Einfluss variierter C/N-Verhältnisse und Biomasse. *VDLUFA-Schriftenreihe*. 28(teil II): 15–26.
- [68] Olf H.W. 1994. Bewertung von Methoden zur Erfassung des N-Mineralisationsvermögen von Boden und deren Nutzung zur Verbesserung der N-Dünger bedarfsprognose in der BRD. *Fragmenta Agronomica*. 1: 5–25.
- [69] Ostergaard H.S. 1989. Analytical methods for optimization of nitrogen fertilization in agriculture. W: Germon G.C.: Management systems to reduce impact of nitrates. *Elsevier Applied Science*. London: 224–235.
- [70] Ozanne P.G., Shaw T.C. 1968. Advantages of the recently development sorption test over the older extractant method for soil phosphate. 9th International Congress of Soil Science. 2: 273–280.
- [71] Piotrowska M. 1981. Uruchamianie metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych pyłami z huty miedzi i ich pobieranie przez kupkówkę. *IUNG Puławy*, R(159).

- [72] Sanders J.R. 1983. The effect of pH on the total and free ionic concentration of manganese, zinc and cobalt in soil solution. *J. Soil Sci.* **32**(2): 315–323.
- [73] Sauerbeck D.R., Styperek P. 1985. Significance of ion species and concentration for the determination of available cadmium in soils. Newsletter from the FAO Cooperative Network on Trace Elements. State Univ. Gent. Belgium.: 21–25.
- [74] Sauerbeck D.R., Styperek P. 1985a. The significance of soil parameters for improving the correlation between plant and soil cadmium. Newsletter from the FAO Cooperative Network on Trace Elements. State Univ. Gent, Belgium.: 17–20.
- [75] Schofield R.K., Taylor A.W. 1955. The measurement of soil pH. *Soil Science Soc. Amer. Proc.* **19**: 164–167.
- [76] Simard P.R., Deschens H. 1992. Strontium chloride-citric and extraction procedure for agricultural and environmental purposes. *Commun. Soil Science Plant Analysis.* **23**(17–20): 2207–2223.
- [77] Sims J.T. 1989. Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn in Atlantic Coastal Plain soils. *Soil Sci. Plant Analysis.* **20**(17–18): 1707–1728.
- [78] Stanford G. 1982. Assessment of soil nitrogen availability. W: Stevenson F.J. (ed.). Nitrogen in agricultural soils. *Am. Soc. of Agronomy, Madison.*: 651–688.
- [79] Wehrmann J., Scharpf H.C., Kuhlmann H. 1988. The  $N_{min}$  method an aid to improve nitrogen efficiency in plant production. W: Jenkinson D.S. (ed.): Nitrogen efficiency in agricultural soils. *Elsevier Appl. Science, London.*: 38–45.
- [80] Westerman R.L. 1990. Soil testing and plant analysis. *Soil Sci. Soc. America, Madison.*
- [81] Yli-Halla M. 1993. Plant availability of soil and some fertilizer zinc in cultivated soils of Finland. *Agric. Sci. in Finland.* **2**(3): 197–269.