

PORÓWNANIE ROZPUSZCZALNYCH FORM MANGANU I CYNKU W WYCIĄGACH KWASU SOLNEGO I CHLORKU WAPNIA Z GLEBY TRWAŁEGO UŻYTKU ZIELONEGO

Irena Burzyńska, Barbara Sapek

Zakład Chemii Gleby i Wody, Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach

Poznanie procesu dostępności składników pokarmowych jest niezbędne do oceny prawidłowego zaopatrzenia w nie roślin. W tym celu zaleca się stosowanie testów chemicznych – wyciągów glebowych. Zaproponowany przez Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, przez OKRUSZKĘ i WALCZYŃĘ [1970] wyciąg $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ był początkowo stosowany w do oznaczania fosforu i potasu, obecnie stosuje się go do oceny zasobności gleb użytków zielonych w dostępne dla roślinności łąkowej makro- i mikroelementy, w tym również mangan i cynk [SAPEK, SAPEK 1997]. Roztwór ekstrakcyjny $0,01 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ pełniący funkcję „fizjologicznego” roztworu gleby zaproponowany przez HOUBĘ i in. [1986, 1990], obecnie jest stosowany do oznaczeń dostępnych form składników w glebach ornych [FOTYMA, SZEWCZYK 1994].

Celem niniejszej pracy było porównanie dwóch roztworów ekstrakcyjnych, $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $0,01 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ do oceny zasobności gleb użytków zielonych w mangan i cynk. Badania prowadzono po zastosowaniu zróżnicowanych dawek azotu (120 i $240 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$) oraz dwóch form nawozu azotowego (saletry amonowej – SA i saletry wapniowej – SW).

Materiał i metody

Próbki gleb do badań pochodziły z dwóch długoletnich doświadczeń łąkowych, założonych w 1981 r. metodą bloków losowanych w czterech powtórzeniach. Obiekty badawcze zlokalizowano w woj. mazowieckim w miejscowościach Janki i Laszczki. Doświadczenie w Jankach – usytuowano na 4-letniej łące na czarnej ziemi zdegradowanej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego. Natomiast w Laszczkach – założono na 16-letniej łące, na czarnej ziemi zdegradowanej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego. Obiekty doświadczalne były jednolicie nawożone NPK: $80 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$, $150 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$, od 1991 roku zwiększono dawkę do $180 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$. Stosowano dwa

poziomy nawożenia azotem $N_1 = 120 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ i $N_2 = 240 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$. Zabieg wapnowania wykonano na początku doświadczenia stosując węglan wapnia na zadarnioną powierzchnię łąki. Zastosowano dwie dawki wapna obliczone wg kwasowości hydrolitycznej – Hh: 1 Hh (Ca_1) Janki – 2,3 t $\text{CaO}\cdot\text{ha}^{-1}$; Laszczki – 3,6 t $\text{CaO}\cdot\text{ha}^{-1}$ oraz 2 Hh (Ca_2) – Janki 4,6 t $\text{CaO}\cdot\text{ha}^{-1}$; Laszczki – 7,2 t $\text{CaO}\cdot\text{ha}^{-1}$. Jesienią 1989 r. wykonano nawożenie manganem i cynkiem w Jankach oraz manganem w Laszczkach, zastosowano jednorazowe dawki – 50 kg $\text{Mn}\cdot\text{ha}^{-1}$ oraz 30 kg $\text{Zn}\cdot\text{ha}^{-1}$ w postaci siarczanów tych metali.

Wiosną 1995 roku przed zastosowaniem nawożenia pobrano próbki glebove z pięciu 5-centymetrowych warstw (0–25 cm) z sześciu obiektów nawozowych (Ca_0N_1 ; Ca_0N_2 ; Ca_1N_1 ; Ca_1N_2 ; Ca_2N_1 ; Ca_2N_2), z poletek nawożonych od 1981 r. saletrą amonową (SA) oraz z poletek nawożonych saletrą wapniową (SW), począwszy od 1992 r. Wykonano wyciągi z gleb za pomocą 0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ i 0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$, w których oznaczono Zn i Mn metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) oraz pH w wyciągu 0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ metodą ASA potencjometryczną. W celu porównania badanych wyciągów 0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ i 0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ pod względem dostępności manganu i cynku w glebie, obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona za pomocą pakietu statystycznego Statistica 5.0.

Wyniki i dyskusja

Zawartości Mn, dla wszystkich obiektów na doświadczeniu w Jankach i Laszczkach, były znacznie większe po ekstrakcji gleby za pomocą wyciągu 0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w porównaniu z 0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$. Nawożenie saletrą amonową w Jankach i częściowo w Laszczkach sprzyjało uwalnianiu większych ilości manganu do wyciągu 0,01 mol $\text{CaCl}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ niż po zastosowaniu saletry wapniowej, (tab. 1). Nawożenie saletrą wapniową zwiększało ilości dostępnego manganu po ekstrakcji próbek glebowych za pomocą 0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w Jankach i Laszczkach. Istotną współzależność pomiędzy zawartością Mn w obu porównywanych wyciągach stwierdzono na doświadczeniu w Jankach dla obiektu Ca_0N_1 po zastosowaniu saletry amonowej oraz Ca_0N_2 dla obu form saletry (SA i SW). W Laszczkach, mimo braku współzależności dla poszczególnych obiektów, statystycznie istotny współczynnik korelacji wystąpił przy zwiększonej liczbie danych, w przypadku wszystkich obiektów nawozowych (tab. 2). Dynamika przemieszczania się dostępnego Mn w 5 badanych warstwach profilu (0–25 cm) wskazuje na dużą zmienność kumulacji Mn w glebie (tab. 1). Na obiekcie nawozowym Ca_0N_2 (SA i SW) na doświadczeniu w Jankach Mn uległ przemieszczeniu w głąb badanego profilu aż do warstw (10–20 cm), natomiast w Laszczkach tylko do warstwy (5–10 cm). W wyciągu glebowym 0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ utrzymywał się stosunkowo wysoki poziom zawartości manganu w 5 badanych warstwach obiektów nawozowych po zastosowaniu obu form saletry (SA i SW). Biorąc pod uwagę poszczególne warstwy gleby istotne współczynniki korelacji pomiędzy zawartością Mn w porównywanych wyciągach glebowych otrzymano jedynie na doświadczeniu w Jankach po nawożeniu SA dla warstw 0–5 i 15–20 cm oraz dla warstwy 10–15 cm po nawożeniu SW (tab. 3).

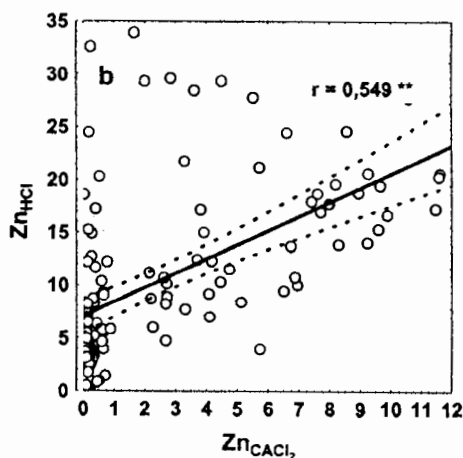
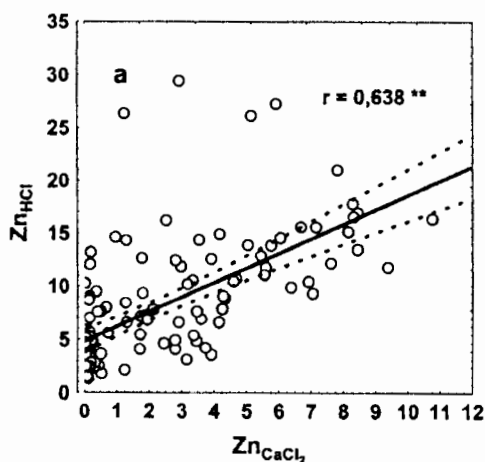
Tabela 1; Table 1

Średnia zawartość Mn i Zn oraz wartość pH w wyciągu glebowym 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ i 0,5 mol HCl·dm⁻³ na wybranych obiektach doświadczeń w Jankach i Laszczkach

Mean contents of Mn, Zn and pH value in the 0.01 CaCl₂·dm⁻³ and 0.5 mol HCl·dm⁻³ extracts on selected treatments in Janki and Laszczki experiments

Obiekt Treatment	Warstwa Layer (cm)	Janki						Laszczki					
		pH w; pH in 0,01 mol CaCl ₂ ·dm ⁻³		0,01 mol CaCl ₂ ·dm ⁻³		0,5 mol HCl·dm ⁻³		pH w; pH in 0,01 mol CaCl ₂ ·dm ⁻³		0,01 mol CaCl ₂ ·dm ⁻³		0,5 mol HCl·dm ⁻³	
		SA	SW	SA	SW	SA	SW	SA	SW	SA	SW	SA	SW
Mn (mg·kg ⁻¹)													
Ca ₀ N ₂	0 – 5	3,96	4,46	23,9	16,1	35,8	52,0	3,79	4,61	21,7	18,9	76,6	104,8
	5 – 10	3,65	4,34	32,4	29,8	60,8	85,2	3,87	4,69	32,4	29,5	118,0	134,5
	10 – 15	3,95	4,38	56,3	46,4	120,6	141,4	4,29	4,92	19,2	20,0	133,2	132,8
	15 – 20	4,36	4,82	40,7	25,1	121,0	122,5	4,76	5,38	23,0	6,0	100,3	104,9
	20 – 25	4,82	5,18	26,4	14,8	103,4	104,3	5,02	5,67	1,3	3,0	101,6	97,1
Zn (mg·kg ⁻¹)													
Ca ₂ N ₂	0 – 5	4,33	5,47	5,3	2,6	14,6	30,6	5,10	6,43	0,53	52,6	17,9	45,8
	5 – 10	5,01	6,30	4,21	0,2	16,4	15,5	5,57	6,85	0,45	23,0	18,1	31,3
	10 – 15	5,93	6,57	0,1	0,1	4,29	5,9	5,76	6,95	0,41	15,4	18,7	26,5
	15 – 20	6,17	6,56	0,1	0,1	2,8	4,3	5,73	7,04	0,40	13,0	15,9	26,9
	20 – 25	5,94	6,45	0,11	0,1	4,08	2,4	5,73	6,99	0,23	13,7	18,2	22,0

SA – saletra amonowa; amonium nitrate
 SW – saletra wapniowa; calcium nitrate



Rys. 1. Współzależności pomiędzy zawartością Zn w wyciągach 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ i 0,5 mol HCl·dm⁻³ z gleby doświadczenia w Jankach, nawożonej saletrą amonową (a) i saletrą wapniową (b)

Fig. 1. Correlation between Zn content in 0.01 mol CaCl₂·dm⁻³ and 0.5 mol HCl·dm⁻³ extracts from the soil of Janki experiment fertilized with ammonium nitrate (a) and calcium nitrate (b)

Tabela 2; Table 2

Współzależności zawartości Mn i Zn w wyciągach 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ i 0,5 mol HCl·dm⁻³ z gleb bez wapnowania i wapnowanych na tle zróżnicowanej dawki i formy nawozu azotowego

Correlation of Mn and Zn contents in the 0.01 mol CaCl₂·dm⁻³ i 0.5 mol HCl·dm⁻³ extracts from the soil limed and not limed on the background of differentiated dose and form of nitrogen fertilizer

Doświadczenie Experiment	Obiekt nawozowy Treatment	Współczynnik korelacji; Correlation coefficient (r)			
		Mn		Zn	
		SA	SW	SA	SW
Janki	Ca ₀ N ₁	—	0,460*	0,869**	0,791**
	Ca ₀ N ₂	0,682**	0,662**	0,615**	0,928**
	Ca ₁ N ₁	0,531*	—	0,907**	0,853**
	Ca ₁ N ₂	—	—	0,743**	0,799*
	Ca ₂ N ₁	—	—	0,691**	0,486**
	Ca ₂ N ₂	—	—	0,789**	0,661**
	(n=120)	—	—	0,638**	0,549**
Laszczki	Ca ₀ N ₁	—	—	—	—
	Ca ₀ N ₂	—	—	—	0,489*
	Ca ₁ N ₁	—	—	—	—
	Ca ₁ N ₂	—	—	—	0,571**
	Ca ₂ N ₁	—	—	—	0,728**
	Ca ₂ N ₂	—	—	—	0,724**
	(n=120)	0,233*	—	—	0,502*

dla pojedynczego obiektu nawozowego (4 powtórzenia × 5 warstw); for single treatment

(n = 20) * - α_{0,05} = 0,444; significant at α_{0,05} = 0,444

(n = 20) ** - α_{0,01} = 0,561; significant at α_{0,01} = 0,561

dla wszystkich 6 obiektów nawozowych (4 powtórzenia × 5 warstw × 6 obiektów); for all 6 treatments

(n = 120) * - α_{0,05} = 0,180; significant at α_{0,05} = 0,180

(n = 120) ** - α_{0,01} = 0,235; significant at α_{0,01} = 0,235

— - brak zależności korelacyjnych; no correlation

n - liczebność próbek; number of samples

SA; SW - jak w tabeli 1; see Table 1

Gleba z doświadczenia w Laszczkach była generalnie zasobniejsza w dostępny dla roślin Zn niż w Jankach. Przy pH w 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ - 4,61-7,04 na doświadczeniu w Laszczkach zanotowano zbliżone zawartości Zn w przypadku obu testowanych wyciągów (tab. 1). Istotne współzależności pomiędzy zawartością Zn w porównywanych wyciągach na wymienionym doświadczeniu wystąpiły po zastosowaniu saletry wapniowej dla czterech obiektów nawozowych: Ca₀N₁, Ca₁N₂, Ca₂N₁ i Ca₂N₂. Na doświadczeniu w Jankach uzyskano wysokie współczynniki korelacji liniowej dla Zn (0,561**) w obu badanych wyciągach (0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ i 0,5 mol HCl·dm⁻³) na wymienionych obiektach nawozowych zarówno SA jak i SW (rys. 1, tab. 2). Nawożenie SW generalnie sprzyjało uwalnianiu do roztworu 0,5 mol HCl·dm⁻³ większych ilości Zn w porównaniu z wyciągiem 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³. Według badań ARMOUR i in. [1990] w wyciągu podobnym 0,02 mol CaCl₂·dm⁻³ znajdowano ilości Zn stanowiące około 2% ilości ekstrahowanej roztworem kwasu dwuetylenotrójaminopięciooctowego (DTPA).

Tabela 3; Table 3

Współzależności pomiędzy zawartością Mn i Zn w wyciągach glebowych 0,01 mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ i 0,5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ z pięciu 5-centymetrowych warstw gleb z doświadczeń w Jankach i Laszczkach

Correlation between Mn and Zn contents in the 0.01 mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ and 0.5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ extracts from 5 cm soil layers of Janki and Laszczki experiments

Obiekt doświadczalny Experiment	Warstwa Layer (cm)	Współczynniki korelacji; Correlation coefficient (r)			
		Mn		Zn	
		SA	SW	SA	SW
Janki	0-5	0,468*	—	0,874**	—
	5-10	—	—	0,509*	—
	10-15	—	0,448*	0,653**	0,732**
	15-20	0,447*	—	0,593**	0,687**
	20-25	—	—	—	—

Laszczki - nie znaleziono zależności korelacyjnych dla Mn i Zn dla 5 cm warstwy gleby z wszystkich 6-u obiektów (4 powtórzenia \times 6 obiektów); insignificant differences for Mn and Zn, for 5 cm soil layer from all 6 treatments

(n = 24) * - $\alpha_{0,05} = 0,404$; significant at $\alpha_{0,05} = 0.404$
 ** - $\alpha_{0,01} = 0,515$; significant at $\alpha_{0,01} = 0.515$
 — - brak zależności korelacyjnych; no correlation
 SA; SW - jak w tabeli 1; see Table 1

Więcej dostępnego Zn było skumulowane w dwóch wierzchnich warstwach 0-5 i 5-10 cm, natomiast wraz z głębokością profilu gleby ilość Zn zmniejszała się (tab. 1). Taką tendencję zaobserwowano na obu doświadczeniach po ekstrakcji gleby 0,01 mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Stwierdzono, że zasobna w Zn gleba doświadczenia w Laszczkach, mimo że nie nawożono jej cynkiem, wykazywała dużą zawartość tego pierwiastka w 5. badanych warstwach. Zjawisko to zaobserwowano po ekstrakcji gleby dwoma badanymi wyciągami na obiektach nawożonych SW oraz w przypadku wyciągu 0,5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ po nawożeniu SA. Rozpatrując warstwy gleby istotne statystycznie współczynniki korelacji pomiędzy zawartością Zn w badanych wyciągach 0,01 mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ i 0,5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ uzyskano jedynie na doświadczeniu w Jankach dla warstw: 0-5, 5-10, 10-15 i 15-20 cm po zastosowaniu SA oraz dla warstw 10-15 i 15-20 cm po nawożeniu SW (tab. 3). Z badań WESTERMANA [1990] wynika, że do silnych roztworów ekstrakcyjnych, jakim jest 0,5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$, może przechodzić znaczna część formy ruchomej, a nawet pewna ilość formy zapasowej składników.

Wnioski

1. Ilości Mn i Zn uwolnione z gleby do wyciągów 0,01 mol $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ i 0,5 mol $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ zależą od odczynu pH gleby oraz formy zastosowanej saletry (saletry amonowej i saletry wapniowej).
2. Statystycznie istotne współczynniki korelacji pomiędzy zawartością Zn w porównywanych wyciągach uzyskano dla gleby z doświadczenia w Jankach oraz po nawożeniu saletrą wapniową dla gleby z doświadczenia w Laszczkach.

3. Przeciwdziałające postępującemu zakwaszeniu stosowanie saletry wapniowej zwiększało zawartość dostępnego dla roślin Zn.
4. W porównaniu z wyciągiem $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$, będącym silnym roztworem ekstrakcyjnym, test $0,01 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ może być przydatny do oceny łatwo dostępnych dla roślin łąkowych form manganu i cynku.

Literatura

- 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.
- FOTYMA M., SZEWCZYK M. 1994. *Preliminary calibration of $0.01/\text{dm}^3 \text{ CaCl}_2$ soil test in Poland*. Pol. J. of Soil Sci. XXIX/1: 13–21.
- HOUBA V.J.G., NOVOZAMSKY I., HUIJBREGTS A.W.M., Van der LEE J.J. 1986. *Comparison of extractions by $0,01 \text{ M CaCl}_2$ by EUF and by some conventional extraction procedures*. Plant a Soil 96: 433–437.
- HOUBA V.J.G., NOVOZAMSKY I., LEXMOND Th.M., Van der LEE J.J. 1990. *Applicability of 0.01 M CaCl_2 as single extraction solution for the assesment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes*. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21: 19–20.
- OKRUSZKO H., WALCZYNA J. 1970. *Oznaczanie zasobności organicznych gleb łąkowych w fosfor przy użyciu wyciągu w 0.5 n HCl* . Roczn. Nauk Rol., Ser. F 77(3): 437–453.
- SAPEK B. 1993. *Studia nad wapnowaniem trwałego użytku zielonego na glebie mineralnej*. Rozprawa hab. IMUZ Falenty: 93 ss.
- SAPEK A., SAPEK B. 1997. *Metody analizy chemicznej gleb organicznych*. Wyd. IMUZ Falenty: 80 ss.
- WESTERMAN R.L. 1990. *Soil testing and plant analysis*. Soil Sci. Soc. America, Madison.

Słowa kluczowe: cynk, mangan, mikroelementy, test glebowy, formy dostępne, użytki zielone, długoletnie doświadczenie, nawożenie, wapnowanie

Streszczenie

Przedmiotem badań było porównanie dwóch roztworów ekstrakcyjnych $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $0,01 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w celu określenia przydatności tego ostatniego do oceny rozpuszczalnych form Mn i Zn w glebie łąkowej w różnych warunkach odczynu, poziomu nawożenia azotem (120 i $240 \text{ N kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) oraz wpływu formy nawozu azotowego (saletra amonowa – SA i saletra wapniowa – SW). Stwierdzono że, ilości Mn i Zn uwalniane z gleby do porównywanych wyciągów zależą od odczynu gleby oraz formy zastosowanej saletry (SA i SW). Przeciwdziałające zakwaszeniu gleby stosowanie saletry wapniowej zwiększało zawartości dostępnego dla roślin cynku. Obydwa porównywane roztwory ekstrakcyjne wykazują odrębną specyfikę i zakres działania. Wyciąg $0,01 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ jako słaby roz-

twór ekstrakcyjny może być przydatny do oceny łatwo dostępnych dla roślin łąkowych form badanych mikroelementów.

COMPARISON OF MANGANESE AND ZINC FORMS
SOLUBLE IN HCl AND CaCl₂ EXTRACTS
FROM PERMANENT GRASSLAND SOIL

Irena Burzyńska, Barbara Sapek

Department of Soil and Water Chemistry,
Institute for Land Reclamation and Grassland Farming, Falenty

Key words: zinc, manganese, available forms, micronutrients, soil testing, long-term experiment, grasslands, fertilization, liming

Summary

Two extracts, first 0.5 mol HCl·dm⁻³ and the second 0.01 mol CaCl₂·dm⁻³ solutions were compared to determine the usefulness of the last one to estimating soluble forms of Mn and Zn in the soil. The investigation was conducted under different conditions of soil pH, nitrogen fertilization (120 and 240 kg N·ha⁻¹) and fertilizer forms (ammonium nitrate – AN and calcium nitrate – CN). It was confirmed that the Mn and Zn contents released from the soil into two compared extracts depended on soil pH and used nitrogen fertilizer forms (AN and CN). The use of calcium nitrate, that counteracts soil acidification, increased Zn content available for herbage. Compared extracts showed different specificity and sphere of activity. Soil test of 0.01 mol CaCl₂·dm⁻³ as a weak extraction solution could be useful for estimation of investigated micronutrient forms, easily available for herbage.

Mgr inż. Irena **Burzyńska**

Zakład Chemii Gleby i Wody

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach

05-090 RASZYN