

problemy agrofizyki

OLSKA AKADEMIA NAUK · INSTYTUT AGROFIZYKI



Dssolineum zeszyt 53 rok 1987

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 53

**JANUSZ STAWIŃSKI, EDMUND KOZAK,
MIECZYŚLAW HAJNOS**

**ELEKTROULTRAFILTRACJA.
METODA I JEJ ZASTOSOWANIE
W ANALIZIE GLEBOWEJ**

**WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

1987

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)
prof. dr IGNACY DECHNIK, prof. dr BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Hanna Jurek
Redaktor techniczny Elżbieta Garnarczyk

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1987
Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586

ISBN 83-04-02873-5

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1988.
Nakład: 350 egz. Objętość: ark. wyd. 4,80; ark. druk. 6; ark. A, — 8.
Papier offsetowy, kl. V, 70 g, B—1. Oddano do drukarni 1988.02.10. Druk
ukończono w kwietniu 1988. Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam.
2080/88. C-4. Cena zł 100,—

SPIS TREŚCI

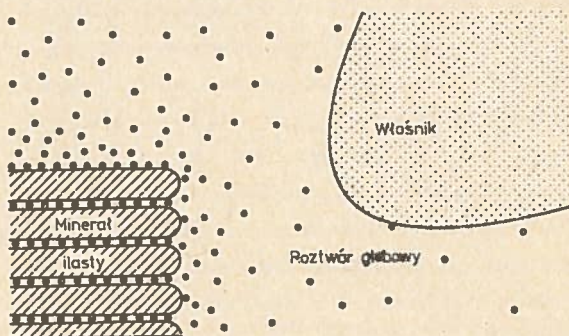
1. Wprowadzenie	5
2. Składowe i istota procesu elektroultrafiltracji	8
3. Zarys badań dotyczących procesu EUF i jego zastosowań	9
4. Budowa i działanie aparatu EUF. Sposób wykonania analizy	13
5. Proces elektroultrafiltracji	19
5.1. Roztwory przebiegające. Przepływ roztworów do komór zewnętrznych	19
5.2. Występowanie kationów w przesączu anodowym i anionów w przesączu katodowym	21
5.3. Kinetyka elektroultrafiltracji przy stałym napięciu i temperaturze. Maksymalnie desorbujące ilości składników pokarmowych ..	23
5.4. Mechanizm EUF-desorpcji na przykładzie potasu	30
5.5. Krzywe EUF-K-desorpcji przy stałym napięciu i temperaturze ..	32
5.6. Znaczenie zmian napięcia i temperatury podczas analizy EUF ..	33
5.7. Studia analizy EUF. Cel ograniczenia wartości natężenia prądu ..	39
6. Frakcje EUF składników pokarmowych	40
6.1. Potas	40
6.1.1. Przebieg krzywych EUF-K przy różnej K-selektywności kompleksu adsorpcyjnego	41
6.1.2. Wyznaczanie zawartości frakcji ilastej w glebie na podstawie wyników analizy EUF	42
6.1.3. Znaczenie stosunku EUF-K _q	44
6.1.4. Wyniki EUF-K a zapotrzebowanie nawozowe	46
6.2. Fosfor	50
6.2.1. EUF-ekstrakcja fosforu a wyniki analiz konwencjonalnych ..	51
6.2.2. Optymalne wartości EUF-P dla odżywiania roślin	52

6.2.3. Określanie zapotrzebowania P-nawozowego na podstawie wyników EUF	55
6.3. Azot	59
6.3.1. NO_3^- , NH_4^+ i rozpuszczalne związki organiczne azotu w filtratach EUF	59
6.3.2. Zależności pomiędzy wynikami analiz EUF-N a wynikami innych metod oznaczania azotu glebowego	63
6.3.3. Wpływ niektórych właściwości gleby na zawartość EUF-N ..	65
6.3.4. Wyznaczanie ilości łatwo dostępnego azotu w glebie	69
6.3.5. Szacowanie zapotrzebowania N-nawozowego za pomocą EUF ..	70
6.4. Wapń	72
6.4.1. Analiza EUF-Ca	72
6.4.2. Obliczanie fizjologicznego zapotrzebowania na wapnowanie ..	74
6.5. Magnez	75
6.6. EUF metali ciężkich	76
6.6.1. Problemy analizy EUF metali ciężkich	76
6.6.2. Mangan	78
6.6.3. Wartości EUF-Zn	79
6.6.4. Oznaczanie boru w filtratach EUF. Zapotrzebowanie na B-nawozowy	80
6.6.5. Frakcje EUF-Na	81
7. Podsumowanie	82
Literatura	83

WPROWADZENIE

Metody analiz glebowych stosowane do szacowania zapotrzebowania nawozowego powinny określać ilość efektywnie dostępnych składników pokarmowych w ciągu okresu wegetacyjnego roślin. "Efektywnie dostępne" są składniki pokarmowe obecne w roztworze glebowym w formie jonowej. Jony te są w ciągłym ruchu (ruchy termiczne). Im wyższe jest ich stężenie, tym więcej jonów w jednostce czasu poprzez dyfuzję i przepływ masy może osiągnąć korzenie roślin i w konsekwencji więcej jonów może zostać pobranych przez rośliny (2,3,24,45,46,74,89).

Rysunek 1 pokazuje włosnik, roztwór glebowy z jonami rozpuszczonych soli i minerał ilasty z zaadsorbowanymi jonami. Jony z sieci krystalicznej



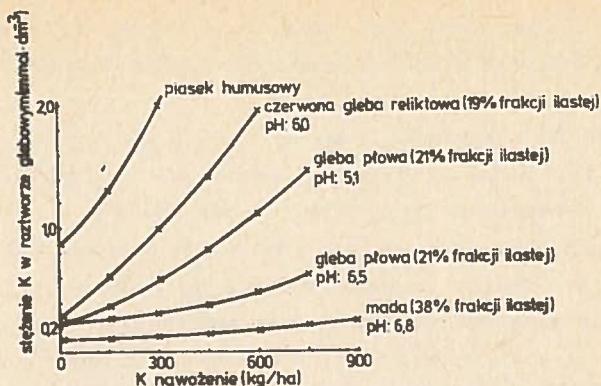
Rys. 1. Schematyczne przedstawienie włosnika korzeniowego, roztworu glebowego oraz rozpuszczonych i zaadsorbowanych jonów

licznej mineralów, chociaż trudniej, są także dostępne dla roślin. Muszą one najpierw przez dyfuzję z sieci krystalicznej mineralów dostać się do roztworu glebowego. Ruchliwość jonów w glebie, np. jonów K^+ , można określić współczynnikiem dyfuzji, który waha się od mniej niż $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$

dla potasu w sieci krystalicznej illitu do w przybliżeniu $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ dla potasu w suchej glebie i $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ w wilgotnej [70]. Ruchliwość składników pokarmowych występujących jako jony w sieci krystalicznej minerałów jest więc tak niska, że nie mogą one osiągnąć włóśników korzeniowych ze względu na niewystarczającą długość życia tych ostatnich. Składniki pokarmowe, które nie mogą wejść do roztworu glebowego w czasie okresu wegetacyjnego przez procesy desorpcji i rozpuszczania są dlatego tylko potencjalnie dostępne. To właśnie sprawia, że wyniki konwencjonalnych analiz glebowych są tak problematyczne. Jeżeli do ekstrakcji używane są mocne roztwory, otrzymane będą zarówno frakcje efektywnie, jak i potencjalnie dostępne.

Nemeth [55] stwierdził, że przy podobnej zawartości K-wymennego-ekstrahowanego 1N roztworem octanu amonowego, stężenie potasu w roztworze glebowym może zmieniać się w szerokim zakresie zależnie od właściwości gleby (zawartość i typ minerałów ilastych, pH, zawartość wymennego Al).

Uzasadnione jest określanie stężenia jonów w roztworze glebowym, stanowią one bowiem efektywnie dostępną dla roślin frakcję składników pokarmowych. Istnieje kilkanaście metod otrzymywania roztworów glebowych - wyciskanie, wypieranie alkoholem, odwirowywanie itd. [1,9,40,42,69,72,98,99]. Metody te z powodu znacznej czasochłonności nie są odpowiednie dla badań rutynowych. Ponadto stężenie jonów w roztworze glebowym stanowi jedynie "wartość chwilową". Nieznane pozostają zmiany tej wartości w czasie okresu wegetacyjnego, a stanowi to ważny czynnik dla poboru składników pokarmowych przez rośliny. Przy równej ilości składników pokarmowych usuwanych przez rośliny zmniejszenie stężenia potasu w roztworze glebowym jest różne dla gleb o różnych właściwościach - różnej pojemności K-buforowej, nawet przy obecności takich samych ilości wymennego potasu [57]. Trudne jest również określenie ilości K-nawozowego, jaką należy zastosować, aby stężenie potasu w roztworze glebowym wzrosło do określonej wartości (np. $0,2-1 \text{ mmola/dm}^3$). Rysunek 2 pokazuje znaczne różnice we wzroście stężenia potasu w roztworze glebowym różnych gleb przy jednakowym nawożeniu potasem, chociaż zawartości wymennego potasu są takie same (9-10,5 mg/100g). Wi-



Rys. 2. Zależność pomiędzy ilością potasu wprowadzonego jako nawóz i stężeniem potasu w roztworze glebowym dla gleb o równej zawartości K-wymiennego (9-10 mg/100 g gleby)

dać np., że stężenie potasu w glebie płowej (grey-brown luvisol) rośnie bardziej po zastosowaniu takiej samej dawki K-nawozowego im niższe jest pH gleby. W czerwonej glebie reliktovej i w piasku humusowym stężenie znacznie wzrasta nawet po dodaniu małych ilości potasu. Widać zatem, że przy takiej samej zawartości K-wymiennego stężenie potasu w roztworze glebowym rośnie tym łatwiej po dodaniu K-nawozowego im wyższe było stężenie początkowe. Rysunek pokazuje ponadto, że zapotrzebowanie na potas nawozowy może być bardzo różne nawet przy porównywalnej zawartości minerałów ilastych (19-21%) i prawie równym stężeniu potasu w roztworze glebowym, jeśli skład mineralogiczny frakcji ilastej jest różny [55,57).

Z powyższych uwag staje się jasne, że zawartości K-wymiennego nie stanowią dostatecznej informacji dla określania zaleceń nawożenia potasem.

Analizy glebowe powinny dostarczać następujących istotnych w praktyce rolniczej informacji:

1. Jakie jest stężenie składników pokarmowych w roztworze glebowym? Czyli jaka jest ilość efektywnie dostępnych składników pokarmowych w glebie, jaka ich ilość może być dostarczona do korzeni roślin w czasie okresu wegetacyjnego?

2. Jak duże są zmiany ilości efektywnie dostępnych składników pokarmowych spowodowane usuwaniem przez rośliny, wymywaniem, wietrzeniem itp.?

3. Jakie ilości składników pokarmowych mają być wprowadzone do gleby w celu zwiększenia do wymaganej wartości ilości efektywnie dostępnych składników pokarmowych (zapotrzebowanie nawozowe)?

Z oczywistych przyczyn metoda odpowiadająca na te pytania powinna być łatwa, szybka i tania. W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój badań nad zastosowaniem elektroultrafiltracji w analizie glebowej. Elektroultrafiltracja jest metodą wydzielania jonów z roztworu glebowego, powstałą przez kombinację elektrodializy i ultrafiltracji. Wielu zajmujących się tą metodą uważa, że spełnia ona przedstawione wyżej wymagania, a jednocześnie w sposób bardziej precyzyjny niż powszechnie stosowane metody równowagowe pozwala odpowiedzieć na postawione pytania. Ma też istotne zalety w porównaniu z metodami nierównowagowymi (patrz rozdział 2).

2. SKŁADOWE I ISTOTA PROCESU ELEKTROULTRAFILTRACJI

Dializa, elektrodializa i ultrafiltracja są metodami od dawna używanymi do oczyszczania koloidów od domieszek substancji tworzących roztwory rzeczywiste, czyli do oddzielania jonów od koloidów (np. minerałów ilastych).

Ultrafiltracja pozwala na oddzielenie ośrodka ciekłego od zawieszonych w nim cząstek koloidalnych za pomocą sączenia przez mikroporowaty filtr po wytworzeniu odpowiednio dużej różnicy ciśnień. Koloidy glebowe są zbierane na filtry, a sorbowane jony usuwane są przez wymywanie. Metoda jest czasochłonna. Szybkość filtracji zmniejsza się znacznie ze zwiększeniem stopnia dyspersji gleby.

Dializa wykorzystuje różnice w zdolności przenikania substancji przez błonę półprzepuszczalną. Oparta jest na zasadzie dyfuzji przez membranę jedynie substancji o rozdrobnieniu cząsteczkowym. Prowadzi się ją w dializatorach - naczyniach, w których zol oddzielony jest błoną półprzepuszczalną od czystego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik, do którego przeniknęły przez błonę niekoloidalne zanieczyszczenia zolu, zastępowany jest

czystym rozpuszczalnikiem w sposób ciągły lub periodyczny. Proces przebiega bardzo powoli. Można go przyspieszyć przez zwiększenie powierzchni membrany, gradientu stężeń i temperatury. Przyspieszenie dyfuzji jonów przez membranę uzyskano także łącząc dializę z elektrolizą. Metoda elektrodializy została wprowadzona przez Morse'a i Pierce'a (cytowanych przez Becholda [4]) w 1903 r. Używając jej do analiz glebowych stwierdzono, że różne gleby uwalniają bardzo różne ilości jonów.

Na podstawie badań, w których stosowano syntetyczny permutyt i szpat polny stwierdzono, że przez elektrodializę wyprowadzane są głównie jony wymienne. Pokazano także, że kationy wymienne mogą być określone ilościowo [7,43/.

W praktyce analiz glebowych używano elektrodializy do usuwania z gleby rozpuszczalnych i zaadsorbowanych jonów [7,43,97/, a także do usuwania niewymennego potasu [73,77/. Czas dializy wynosił jednakże 20-50 godzin. Poza znaczną czasochłonnością elektrodializy występują tu pewne niepożądane efekty. Najważniejszym z nich okazuje się zmniejszenie pH w czasie ekstrakcji. Aby tego uniknąć Bechold [4/ zaproponował połączenie ultrafiltracji z elektrodializą. Tę nową metodę nazwał elektroultrafiltracją (EUF). W procesie EUF poddaje się suspensję koloidalną działaniu zewnętrznego pola elektrycznego. Roztwory przyelektrodowe są odsączone, a zawartość wody w suspensji stale uzupełniana. Podstawową cechą różniącą elektroultrafiltrację od elektrodializy jest to, że wtórne produkty elektrodializy (wodorotlenki i kwasy) są usuwane z komory środkowej tak, że zmiana pH jest zredukowana do minimum. Zauważmy, że utrzymanie stałego pH jest bardzo ważne ze względu na jego wpływ na szybkość desorpcji i rozpuszczania. Proces EUF jest mniej czasochłonny od elektrodializy. Unika się tu takich wad elektrodializy, jak gromadzenie się produktów reakcji w komorach elektrodowych, gromadzenie ładunków na membranach oddzielających komory i efekt elektroosmozy.

3. ZARYS BADAŃ DOTYCZĄCYCH PROCESU EUF I JEGO ZASTOSOWAŃ

Pierwotnie elektroultrafiltracja stosowana była do oczyszczania suspensji koloidalnych. Aparat EUF używany przez Becholda [4/ i Kőniga

/31/ w latach trzydziestych i czterdziestych został ulepszony przez Köttinga i użyty do analiz glebowych /12,32,35,36/. Idea procesu polegała na tym, aby ekstrahować labilne frakcje składników pokarmowych nie działając na glebę środkami chemicznymi. Stworzono możliwość odbierania kolejnych ekstraktów w dowolnie wybranych odstępach czasu. Dzięki temu stosowane w praktyce rolniczej "liczby graniczne" zastąpione zostały przez krzywe EUF-desorpcji składników pokarmowych. Kötting /33/ pisał: "znajomość ilości składników pokarmowych obecnych w glebie ma mniejsze znaczenie niż informacje o możliwości dostarczania ich roślinom. Istotna jest także szybkość dostarczania". Dwie gleby mogą mieć te same liczby graniczne, lecz inaczej zachowywać się odnośnie do dostarczania składników pokarmowych roślinom. Ważną zasługą Köttinga było zwrócenie na to uwagi.

Po drugiej wojnie światowej do lat siedemdziesiątych ukazały się zaledwie 2 prace wykorzystujące technikę EUF /28,29/. Po 1970 r. nastąpił znaczny wzrost zainteresowania tą metodą. Nemeth zmodyfikował procedurę EUF, wprowadzając zmiany natężenia pola elektrycznego w czasie analizy.

O zainteresowaniu metodą poza licznymi pracami badawczymi świadczy fakt zastosowania jej w wielu laboratoriach analiz glebowych. W 1974 roku z inicjatywy Wiklicky'ego postanowiono wprowadzić procedurę EUF do rutynowych analiz w laboratoriach analiz glebowych w Tulln Sugar Factory w Austrii. Doświadczenia praktyczne pozwoliły na ulepszenie metody i głębsze badania nad jej zastosowaniem /94/. W tym samym roku technika EUF została wprowadzona na Węgrzech przez Eiferta. Godnymi uwagi są wyniki jej zastosowania przy uprawie winogron /14,15,90/. Przy udziale Wiklicky'ego i jego współpracowników w Ormož (Jugosławia) założono nowoczesne laboratorium analiz EUF gleby. Celem było ulepszenie zaleceń dotyczących nawożenia buraków cukrowych. Obecnie metoda EUF używana jest w ponad 20 krajach.

Od 1970 r. badania rozwijają się w dwu kierunkach. Jeden dąży do poznania mechanizmu i opracowania teoretycznych podstaw empirycznie wypracowanej metody oraz do określenia w sposób ilościowy podstawowych zależności rządzących procesem. Fundamentalne znaczenie mają tutaj pra-

ce Nemetha /56/ i Grimme'a /20,21/, który m.in. badał kinetykę desorpcji składników pokarmowych z gleby, stosując elektroultrafiltrację ze stałym napięciem. Drugi kierunek badań zapoczątkowany przez Nemetha /56/ dotyczy zastosowania EUF w praktyce rolniczej. Prace skupiają się na określaniu dawek nawożenia, wapnowania itp. oraz na dostarczeniu odpowiedzi na istotne w praktyce rolniczej pytania (patrz rozdz. 1).

Uznanie znaczenia stężenia składników pokarmowych w roztworze glebowym dla procesów ich transportu do korzeni roślin - dyfuzja, przepływ masy /2,3,10,13,70/ sprawiło, że pierwotne badania nad zastosowaniem EUF dotyczyły zdefiniowania frakcji EUF, które mogłyby ściśle odpowiadać stężeniu składników pokarmowych w roztworze glebowym. W tym celu wprowadzono zmiany napięcia i temperatury. Najdogodniejszymi okazały się frakcje EUF otrzymywane w czasie 10 min. przy 200 V i 20°C /56/. Badania dotyczące zależności pomiędzy stężeniem składników pokarmowych w glebie a ich poborem przez rośliny uwiarygodniły ściśle korelacje między tymi wielkościami dla koniczyzny uprawianej w wazonach i składników pokarmowych, które były pobierane w dużych ilościach (pierwszy zbiór) w krótkim okresie /55,57/. Liczne badania z burakami cukrowymi pozwoliły stwierdzić, że absorbowane ilości składników pokarmowych ściślej korelują z ilościami ekstrahowanymi przez EUF w 30 min. przy 200 V i 20°C niż z ilościami otrzymywanymi w ciągu 10 min. /67,95/. Po zestawieniu tego z rezultatami innych badań /11,30,47,55/ stało się jasne, że decydującą rolę w odżywianiu roślin odgrywa nie tylko stężenie składników pokarmowych w roztworze glebowym, ale także ich buforowanie podczas okresu wegetacyjnego. Frakcja EUF - 10 min. zdolna jest jedynie dać informację o stężeniu składników pokarmowych w roztworze glebowym. Nie uwzględnia jego zmian w czasie okresu wegetacyjnego. Frakcje EUF otrzymywane w ciągu 30 min. obejmują już część właściwości buforujących gleby. Mogą dlatego w sposób bardziej precyzyjny charakteryzować dostępność składników pokarmowych dla roślin takich jak buraki cukrowe, winorośl itp. Jako że technika EUF pozwala odbierać wiele kolejnych frakcji możliwy jest wybór najbardziej odpowiednich (10, 30, 35 min.) do określenia dostępności składników pokarmowych dla danego gatunku roślin. Dzięki temu, że analiza EUF określa szybkość

uwalniania składników pokarmowych (podczas gdy konwencjonalne metody analizy glebowej przynoszą jedynie całkowite ilości uwalniane) korelacje pomiędzy poborem składników a danymi EUF są ściślejsze niż pomiędzy poborem a wynikami metod konwencjonalnych [14, 27, 46, 55, 61, 62, 87, 91].

W maju 1980 r. w Budapeszcie na Węgrzech odbyło się I Międzynarodowe Sympozjum nt. Zastosowań elektroultrafiltracji w produkcji rolniczej. Celem było zaprezentowanie doświadczeń i rezultatów z zastosowaniem procedury EUF. Stwierdzono, że wprowadzenie zmian napięcia i temperatury w czasie procesu EUF przynosi znaczne korzyści w analizie dostępności składników pokarmowych dla roślin. Możliwe jest bowiem otrzymywanie w jednym biegu ekstrakcyjnym kilku frakcji składników pokarmowych (N, P, K) o różnej dostępności dla roślin i określenie w tym samym czasie różnych właściwości gleby, takich jak: zawartość minerałów ilastych selektywnie wiążących potas, zawartość CaCO_3 itp.

Drugie sympozjum nt. zastosowań elektroultrafiltracji odbyło się wiosną 1984 r. w Klosterneuburgu (Austria). Skoncentrowano się na:

- a) dostępności azotu glebowego,
- b) zależnościach Q/I składników pokarmowych,
- c) dostępności metali ciężkich obecnych w glebie.

Przyjęto, że dostępność składników pokarmowych określana będzie przez dwie wartości: EUF - 200V-20°C; 0-30 min. i stosunek EUF 400V-80°C; 30-35 min./EUF-200V-20°C; 0-30 min. Wielkości te służą jako podstawa w obliczaniu zapotrzebowania nawozowego.

ad a) Procedura EUF ma znaczące zalety w opisie statusu azotu w glebie, szczególnie z praktycznego punktu widzenia, tj. dla zaleceń N-nawozowych. Zaletą elektroultrafiltracji jest jednoczesna ekstrakcja nieorganicznego i łatwo dostępnego mineralizowalnego azotu organicznego [57]. Pomiar potencjalnie dostępnego azotu pozwala przewidywać jego uzupełnienie z rezerw w czasie okresu wegetacyjnego, co ułatwia obliczanie zapotrzebowania nawozowego [66]. Ponadto frakcje EUF- N_{org} dają pewne informacje o potencjalnej produktywności miejsca i dlatego mają znaczenie w szacowaniu zawartości składników pokarmowych wymaganej dla optymalnego odżywiania roślin. Badania na ten temat nie zostały jeszcze zakończone.

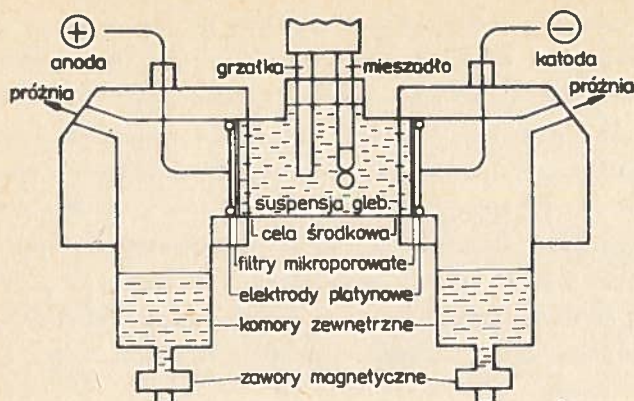
ad b) Jako że w procesie EUF uwzględnia się czynnik czasu, tj. szybkość uwalniania składników pokarmowych metoda ta jest dogodną drogą opisu zależności pomiędzy parametrami Q/I dostępności składników pokarmowych [52,54,84,85]. Parametry Q/I służą do opisu właściwości buforowych gleby. Q ("quantity") określone jest przez zawartość kationu wymiennego, a I ("Intensity") jako jego aktywność w roztworze równowagowym [5,6,44,79]. Zależności Q/I są często określane w pracach badawczych. Pomiar jest jednak zbyt czasochłonny, aby mógł być szacowany w rutynowych analizach gleby, a wiele stosowanych konwencjonalnie metod analizy dostarcza jedynie informacji o jednym z tych parametrów, nie mówiąc nic o drugim.

ad c) Wzrost zainteresowania wynikami EUF-metali ciężkich związany jest z jednej strony z niedostatecznym zaspokojeniem zapotrzebowania na mikroskładniki roślin rosnących w krajach tropikalnych, a z drugiej z próbami użycia materiałów odpadowych (zawierających m.in. metale ciężkie) w rolnictwie krajów wysokoprzemysłowych. Technika EUF może dostarczać informacji o zawartości metali ciężkich w glebie, a specyficzną zaletą metody jest to, że informacje te mogą być uzyskane w tym samym biegu ekstrakcyjnym, w którym oznaczane są makroskładniki.

4. BUDOWA I DZIAŁANIE APARATU EUF. SPOSÓB WYKONANIA ANALIZY

Celem niniejszej pracy jest omówienie przydatności metody i aparatu EUF w analizie glebowej, poznawczego i użytkowego znaczenia metody. Najłatwiej jest przybliżyć podstawy metody przedstawiając budowę aparatu i jego działanie. Wprowadzone w poniższym opisie mniej istotne szczegóły są wskazówkami co do obsługi aparatu przez potencjalnego użytkownika.

Zaproponowany przez Nemetha aparat EUF (tutaj omawiany model 724) składa się z trzech komór (rys. 3). Środkowa (zwana komorą środkową, celą mieszania; długości 4,5 cm, szerokości 4 cm) zaopatrzona jest w mieszadło, grzałkę z termostatem i automatycznie regulowany dopływ wody. Woda dostarczana jest do aparatu EUF z 10l pojemnika, którego kran po-



Rys. 3. Schemat aparatu EUF (model 724)

winien dla utrzymania prawidłowego ciśnienia wody znajdować się 1, 2 m nad poziomem podstawy aparatu. W standardowych analizach wprowadza się do komory środkowej odważkę 5 g przesianej przez sito o średnicy 1 mm, wysuszonej gleby, co przy około $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ daje roztwór glebowy o stosunku gleba: H_2O około 1:10. W wypadku, gdy w czasie analizy próbka glebowa spowoduje zanieczyszczenie czujnika regulatora dopływu wody ilość wody w celi środkowej może być uzupełniana manualnie - przycisk "man. water supply".

Filtry

Mikroporowate filtry sporządzane najczęściej z trójoctanu celulozy stanowią dwie przeciwległe ścianki komory środkowej. Oddzielają one suspensję glebową od elektrod. Filtry te spełniają istotne z punktu widzenia analizy EUF wymagania:

- a) zatrzymują cząstki glebowe przepuszczając jedynie substancje o rozdrobnieniu molekularnym,
- b) nie zawierają znaczących ilości pierwiastków, które mają być oznaczane w próbkach glebowych /56/.

Filtry powinny być przed analizą moczone przez 24 godz. w wodzie destylowanej. Następnie za pomocą gumowych pierścieni mocuje się je na elek-

trodach. Przy analizie EUF kationów tworzących trudno rozpuszczalne wodorotlenki poleca się osadzanie bezpośrednio na katodzie filtru z włókna szklanego, a dopiero po nim filtru z trójoctanu celulozy (patrz rozdz. 6.6.1).

Elektrody

Wtopione w obudowy komór zewnętrznych siatki platynowe stanowiące elektrody połączone są z regulatorem napięcia. W aparacie Nemetha elektrody są od siebie odległe o 4,5 cm, więc po przyłożeniu do elektrod np. 200 V natężenie pola elektrycznego między elektrodami osiąga wartość 44,4 V/cm (50 V-11,1 V/cm, 400 V-88,9 V/cm).

Podciśnienie w komorach zewnętrznych

Przy przyłożeniu różnicy potencjałów jony znajdujące się w fazie objętościowej roztworu glebowego, pochodzące z rozpuszczalnych soli oraz desorbowane z gleby, wędrują do odpowiednich elektrod. Podciśnienie wytwarzane w komorach zewnętrznych powoduje przepływ roztworów przeelektrodowych do odpowiednich komór. W analizach standardowych stosuje się -500 - -700 hPa w komorze anodowej (lewej, oznaczanej kolorem czerwonym) i -300 - -500 hPa w komorze katodowej (prawej, oznaczanej kolorem niebieskim). Powoduje to szybkość przepływu roztworu do komory zewnętrznej w przybliżeniu $15 \text{ cm}^3/5 \text{ min.}$ dla każdej z komór.

Odbiór filtratów

Przed odbiorem filtratów każda z komór zewnętrznych i elektrod opłukiwana jest przez około 25 cm^3 wody. Ilość wody opłukującej można dobrać przez odpowiednie ustawienie czujników przy zbiornikach wody opłukującej. Wydzielający się czasem i pozostający w postaci białego osadu na ściankach komory katodowej CaCO_3 można usunąć przemywając tę komorę 1N HCl.

Aparat posiada dwa wymienne zestawy talerzy kolektorowych dla 2 x 4 i 2 x 8 kolektorów frakcji (zlewki szklane odpowiednio po 150 i 100 cm^3). W ciągu 8-frakcyjnym frakcje (przesącz + woda spłukująca) odbierane są co 5 min., a w ciągu 3-frakcyjnym pierwsza frakcja odbierana jest po 30, druga po 35, a trzecia po 39 min. analizy.

Bieg automatyczny i sterowanie ręczne

Wszystkie automatyczne funkcje aparatu (czas odbioru, prąd, grzanie) mogą być przestawione na sterowanie ręczne (pozycje "AUT" i "MAN"). Poza tym przycisk "program stop" pozwala na przerwanie biegu automatycznego i rozciągnięcie aktualnie wykonywanej operacji na dowolny okres.

Automatyczny bieg analizy obejmuje trzy stadia:

- 1) 0-30 min., $U_{\max} = 200 \text{ V}$, $I_{\max} = 15 \text{ mA}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$
- 2) 31-35 min., $U_{\max} = 400 \text{ V}$, $I_{\max} = 40 \text{ mA}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$
- 3) 36-39 min., $U_{\max} = 400 \text{ V}$, $I_{\max} = 150 \text{ mA}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$

W pozycji "AUT":

a) dla małych stężeń jonów w celi środkowej tzn. dla stężeń, dla których przy napięciu $U_{\max}$ natężenie prądu jest mniejsze od $I_{\max}$ wartość prądu jest limitowana przez $U_{\max}$. Dotyczy to gleb o małej zawartości jonów zaadsorbowanych i substancji rozpuszczalnych.

b) dla gleb o dużej zawartości jonów zaadsorbowanych i substancji rozpuszczalnych (gleby zasolone) napięcie zależy od zawartości soli w roztworze glebowym i jest obniżane poniżej $U_{\max}$, aż natężenie prądu zmniejszy się do $I_{\max}$. Kiedy po pewnym czasie ekstrakcji zawartość jonów w suspensji obniży się do stężeń omawianych w punkcie a), wartość napięcia automatycznie rośnie do $U_{\max}$.

W pozycji "MAN":

Wartość napięcia $U_{\max}$ do 400 V bądź natężenie $I_{\max}$ do 150 mA można nastawiać ręcznie za pomocą odpowiednich potencjometrów. Stosownie do stężenia jonów, zgodnie z prawem Ohma i zgodnie z zasadami omówionymi dla pozycji "AUT", ustalają się odpowiednie wartości natężenia i napięcia. Wskaźnik świetlny pomaga w określeniu, czy przepływ prądu jest limitowany wartością napięcia (wsk. U-const.) czy natężenia (wsk. I-const.).

Sposób oznaczania magnezu i pierwiastków śladowych

W przeciwieństwie do Ca, K, Na, które znajdują się w filtracie katodowym, metale ciężkie (Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn, itd.) tworzą w przestrzeni przykatodowej trudno rozpuszczalne wodorotlenki, które osa-

dzają się na filtrze katodowym i na katodzie (ciemne zabarwienie filtru katodowego). Dzięki temu można oddzielić wodorotlenki metali ciężkich od łatwo rozpuszczalnych i przechodzących przez filtr wodorotlenków wapnia, potasu, sodu i amonu. Jony Mg^{2+} zajmują w odniesieniu do omawianych właściwości pozycję pośrednią. Neneth /56/ i Loch /41/ uważają za konieczne przy określaniu EUF-Mg sumowanie ilości magnezu znajdującego na sączku z ilością Mg^{2+} znajdującego w filtracji katodowej.

Dla określenia ilości magnezu zakumulowanego na filtrze katodowym i katodzie oraz zawartości EUF-dostępnych pierwiastków śladowych w badanej próbce gleby w standardowych badaniach po analizie pozostawia się katodę na 15 min. w 30cm^3 1N HCl (w zestawie EUF dostarczane są specjalne naczynia). Można też stosować odczynniki chelatujące /56/. Roztwór zlewa się następnie do zlewki i pozostawia w nim filtry (octanowy i szklany). Po 48 godz. dekantuje się roztwór i mierzy stężenie odpowiednich kationów. Mohr /50/ zamiast powyższej procedury przed oznaczeniem stężenia kationów ogrzewał roztwór w 50°C przez 12 godz. i przez godzinę stosował mechaniczne mieszanie. Sheehan /81/ nazywa frakcję otrzymaną przez moczenie katody (50 min.) i filtru katodowego (24 godz.) w kwasie frakcją kwasową (The Acid Fraction).

W związku z akumulacją na katodzie i filtrze katodowym nie jest możliwe wyznaczenie w sposób prosty szybkości EUF-desorpcji magnezu i metali ciężkich. W badaniach podstawowych szybkości te oznacza się w ten sposób, że takie same odważki tej samej gleby poddaje się analizie EUF odpowiednio przez 5, 10, 15 min. itd. Z różnic pomiędzy kolejnymi wynikami otrzymuje się szybkości EUF-desorpcji danego składnika /56/.

Oznaczanie jonów NH_4^+

W temperaturze 20°C nie można ilościowo określić zawartości jonów NH_4^+ z powodu strat 20-25% azotu w formie HN_3 /56/. Straty rosną z obniżeniem ciśnienia w komorze zewnętrznej. W celu ich uniknięcia odsysane z komory katodowej powietrze przepuszcza się przez 1N HCl, po czym oznacza się ilość zaabsorbowanego amoniaku /56, 64/.

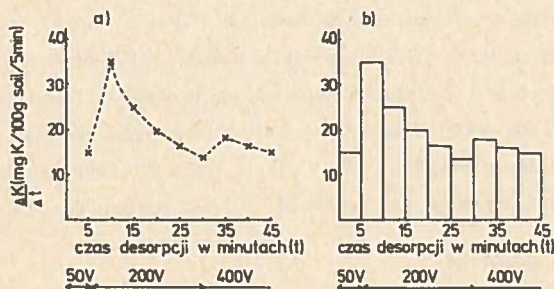
Analiza ilościowa filtratów EUF

Ilości składników pokarmowych w kolejnych EUF-frakcjach określa się metodami konwencjonalnymi. Za pomocą spektrofotometrii emisyjnej określa się K, Na, Ca, atomowej spektrofotometrii absorbcyjnej Mg, Mn, Zn, Fe, itd., kolorymetrycznie B, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ . NO_3^- i NH_4^+ mogą być także określane metodą Kjeldahla (micro-Kjeldahla). Stosowane są także inne metody analizy ilościowej, np. Mohr [50] do oznaczania jonów SO_4^{2-} stosuje elektrodę jonoselektywną.

Pomiar można przeprowadzić dwojako [56]. Określa się masę filtratu i przyjmuje zwykle, że jego gęstość d jest równa 1g/cm^3 . Po zmierzeniu stężenia c danego jonu oblicza się jego ilość n w filtracie ze wzoru

$$n = c \cdot V = c \cdot m/d \approx c \cdot m \quad (\text{mmol/cm}^3).$$

Drugi sposób pomiaru polega na rozcieńczaniu filtratu wodą destylowaną, np. do 50 cm^3 , a następnie pomiarze stężenia. Unika się wtedy błędów związanych z ważeniem i przyjęciem $d=1$, ale zwiększa się błąd pomiaru stężenia związany z rozcieńczeniem roztworu. Przed pomiarem stężenia polecane jest zlewanie filtratu anodowego i katodowego (patrz rozdz. 5.2).



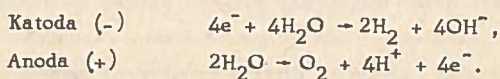
Rys. 4. Sposoby przedstawiania wyników EUF przy zmiennym napięciu

Wyniki analizy EUF przedstawia się zwykle w układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych mamy czas analizy, a na osi rzędnych ilości jonów znajdujących w kolejnych pięciominutowych frakcjach w przeliczeniu na 100 g gleby (rys. 4a). Wyniki można przedstawiać także w postaci kolumn (rys. 4b) lub w tabeli.

5. PROCES ELEKTROULTRAFILTRACJI

5.1. Roztwory przyelektrodowe. Przepływ roztworów do komór zewnętrznych

Przy przyłożeniu różnicy potencjałów roztwór przyelektrodowy ma skład różny od fazy objętościowej. Związane jest to z ruchem jonów do odpowiednich elektrod oraz z reakcjami elektrodowymi. W wypadku małego stężenia jonów desorbowanych z gleby oraz pochodzących z rozpuszczalnych soli zasadniczą reakcją elektrodową jest rozkład wody na tlen i wodor, czyli:



Przy katodzie zatem roztwór ulega zalkalizowaniu, a przy anodzie zakwaszeniu. Oczywiście jest, że stężenie kationów metali (pochodzących z desorpcji i rozpuszczania) jest większe w fazie przykatodowej niż w objętościowej. Kationy dążąc do katody zobojętniają jedynie ujemny ładunek jonu wodorotlenowego powstającego w wyniku reakcji elektrodowej. Analogiczna sytuacja występuje dla anionów w fazie przyanodowej.

Przepływ roztworów do komór zewnętrznych związany jest z wytwarzaniem próżni w tych komorach, z siłami pola elektrycznego powodującymi ruch hydratowanych jonów do elektrod oraz z siłami grawitacji. Ze zmniejszeniem ciśnienia w komorze zewnętrznej wzrasta ilość przeniesionego roztworu, dla powtarzalności wyników istotna jest zatem stałość wartości podciśnienia w obu komorach w czasie analizy. Znaczenie sił pola elektrycznego objawia się wzrostem ilości przeniesionego roztworu ze wzrostem przyłożonej różnicy potencjałów przy takiej samej ilości jonów zadanych do celi środkowej i przy takich samych podciśnieniach w komorach zewnętrznych. Działanie sił grawitacji łatwo zauważyć pozostawiając na pewien czas suspensję w celi środkowej przy $U = 0\text{ V}$ i przy wyłączonej pompie próżniowej.

Roztwór w celi środkowej jest energicznie mieszany. Nie mogą zatem powstać gradienty stężeń jonów w roztworze, z wyjątkiem granic pomiędzy komorami, a ściślej - między fazą objętościową i przyelektrodową roztwo-

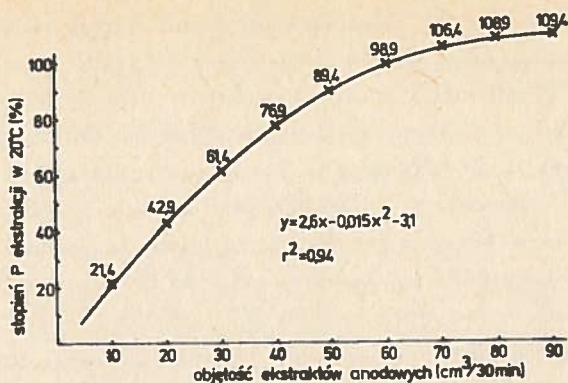
ru. Przeniesienie jonów w czasie jest proporcjonalne do ich chwilowego stężenia w reprezentowanej przez mikroporowaty filtr w fazie przelektrodowej /20/.

Szybkość przepływu roztworu przez filtry nie jest stała. Główną przyczyną tego jest zatykanie się filtrów przez naładowane ujemnie cząstki ilaste dążące do anody (filtr anodowy) oraz przez wydzielające się na filtrze katodowym trudno rozpuszczalne wodorotlenki metali, takich jak magnez, glin, żelazo itd.

Na anodzie akumuluje się około 60-70% frakcji ilastej /20/, co znacznie zmniejsza przepuszczalność filtru anodowego w porównaniu z przepuszczalnością filtru katodowego. Aby uniknąć znacznych różnic w objętościach filtratów katodowego i anodowego w komorze anodowej stosuje się wyższe podciśnienie. Objętość filtratu katodowego zmniejsza się również ze wzrostem zawartości frakcji ilastej /56/. Prawdopodobnie przyczyną tego jest odkładanie się na filtrze przenoszonych z prądem wody nienaładowanych cząstek glebowych. Zatykaniu filtrów przeciwdziała w pewnym stopniu mieszanie suspensji glebowej.

Nemeth i Recke /65/ badali wpływ wielkości przesączów na ilość ekstrahowanych składników pokarmowych. Zróżnicowane objętości ekstraktów uzyskiwali przez zmianę podciśnienia. Zauważyli, że ze wzrostem objętości ekstraktów wzrasta ilość ekstrahowanych składników pokarmowych. Np. analizując próbkę glebową otrzymali 3,3 mg P/100 g przy objętości ekstraktu $66 \text{ cm}^3/30 \text{ min.}$ (20°C), a przy objętości $21 \text{ cm}^3/30 \text{ min.}$ już tylko 1,3 mg P/100 g. Ekstrahowane za pomocą EUF ilości fosforu są porównywalne tylko dla jednakowych ilości filtratów anodowych. Nemeth nie wchodząc głębiej w istotę zagadnienia, w celu uniknięcia zmian w wynikach EUF-P przy różnych objętościach ekstraktów proponuje przeliczać ilość ekstrahowanego fosforu na standardową objętość ekstraktu - $65 \text{ cm}^3/30 \text{ min.}$ Przeliczanie ma opierać się na zamieszczonym w pracy Nemetha /56/, a poprawionym później w pracy Nemetha i Recke /65/ równaniu zależności pomiędzy ilością ekstrahowanego roztworu a objętością ekstraktów anodowych (rys. 5).

Zależność ilości ekstrahowanych kationów od objętości filtratu katodowego ma postać krzywej nasycenia i zmiana objętości filtratu przy obję-



Rys. 5. Wpływ objętości przesączów anodowych na ilości EUF-ekstrahowanego fosforu (w 20°C)

tościach większych niż 10 cm³/5 min. nie powoduje wyraźnych zmian ilości kationów w ekstrakcie katodowym. Nemeth [56] podaje, że objętości filtratu katodowego już przy podciśnieniu - 0,3 bara dla większości próbek glebowych są wyższe od 10 cm³/5 min. i nie jest potrzebne wprowadzanie poprawek takich jak dla filtratów anodowych.

5.2. Występowanie kationów w przesączu anodowym i anionów w przesączu katodowym

Przy stosunkowo niskim napięciu i dużym stężeniu kationów w celi środkowej ich stężenie w odbieranej fazie przyanodowej, a zatem i w filtracie anodowym, jest różne od zera. Przechodzenie kationów do przesączu anodowego i anionów do przesączu katodowego stwierdzono w licznych analizach glebowych. Dla przykładu podano wyniki otrzymane przez Nemetha i Recke [65]. Przeprowadzili oni analizy sześciu próbek glebowych (każdą w 4 powtórzeniach). Odbierali frakcje co 5 min. zadając w czasie 0-30 min. 200V i temp. 20°C, a następnie w czasie 30-60 min. 400V i temp. 80°C. Stwierdzili, że dla 20°C 2-5% całkowitej ilości potasu zdesorbowanego w czasie 60 min. analizy i 1-2% całkowitej ilości zdesorbowanego wapnia znajdowane było w ekstraktach anodowych, przy czym 20-30% z tego znajdowano w przesączu anodowym odbieranym po pierwszych 5 min. analizy. Dla 80°C w ekstraktach anodowych znaleziono

mniej niż 2% całkowitej ilości zdesorbowanego potasu i mniej niż 1% całkowitej ilości zdesorbowanego wapnia. Ilość fosforu znajdowana w ekstrakcie katodowym w 20°C była niższa od 2% całkowitej ilości zdesorbowanego fosforu. Prawie cała ilość fosforu znajdowana w ekstrakcie katodowym znajdowana była w przesączu odbieranym po pierwszych 5 min. analizy. Również Siman [82] stwierdził, że szczególnie dużo kationów w filtratach anodowych, a anionów w filtratach katodowych, znajdowano na początku analizy. W filtracie anodowym stwierdzono obecność nawet do 40% kationów odbieranych po pierwszych 5 min. analizy. Siman [82] zauważyła znaczne różnice we względnej ilości kationów znajdujących w filtratach anodowych dla różnych gleb i różnych frakcji (względnej tzn. odnoszonej do całkowitej ilości kationów odbieranych w danym przedziale czasu). Nemeth i Recke [65] oraz Nemeth [56] zauważyli, że ilość kationów przenoszonych do komory anodowej wzrasta ze wzrostem stosunku objętości filtratu anodowego do objętości filtratu katodowego. Analogiczna sytuacja występuje dla anionów. Co więcej stwierdzili oni, że stopień omawianych nieregularności wzrasta ze wzrostem stężenia odpowiednich jonów w celi środkowej aparatu. Przenoszenie kationów do komory anodowej zmniejsza się w trakcie analizy na skutek zmniejszania przepuszczalności filtru anodowego (akumulacja naładowanych cząstek glebowych). Stężenie fosforanów w suspensji glebowej jest zwykle małe i dlatego niewielkie ilości fosforanów znajdowane są w komorze katodowej. Zupełnie inna sytuacja zachodzi dla azotanów, których stężenie w suspensji glebowej może być znaczne. Zaproponowano zlewanie filtratów i określanie całkowitej ilości jonów danego rodzaju, jaka została przeniesiona przez filtry w danym czasie [56, 65, 82].

Jung i Nemeth [28] podawali, że zgrupowane z jonami OH^- kationy w ekstrakcie katodowym mogą być sumarycznie określane przez miareczkowanie kwasem. Na podstawie powyższych rozważań należy stwierdzić, że metoda ta może być stosowana jedynie wtedy, gdy stężenia jonów w celi środkowej są niskie. W przeciwnym razie ilość kationów określana w ten sposób będzie niższa od ich rzeczywistej ilości sumarycznej, w związku z przechodzeniem do komory katodowej także kationów stowarzyszonych z innymi jonami niż OH^- .

5.3. Kinetyka elektroultrafiltracji przy stałym napięciu i temperaturze. Maksymalnie desorbowalne ilości składników pokarmowych

Gleba jest układem bardzo złożonym. Dlatego oczywistą koniecznością jest wykonanie najpierw pomiarów na układzie prostszym. W celu oszacowania wpływu, jaki na przebieg procesu EUF mają duże, obdarzone ładunkiem elektrycznym, cząstki glebowe Grimme [20] zestawiał usuwanie jonów z suspensji glebowej z usuwaniem jonów z roztworu właściwego (KCl). Roztwór właściwy ma tę zaletę, że znana jest ilość jonów wprowadzanych do komory środkowej. Nie zachodzi to w wypadku suspensji glebowej, która zawiera jony rozpuszczone, zaadsorbowane oraz jony związane w sieci krystalicznej minerałów. Główną część potasu przenieszonego do komory zewnętrznej stanowi potas desorbowany z centrów adsorpcyjnych na powierzchni cząstek glebowych. Stąd jest spotykane w literaturze określenie desorpcji (lub ściślej EUF-desorpcji) dla przenoszenia jonów z suspensji glebowej do komór zewnętrznych, chociaż desorpcja jest jedynie częścią tego procesu.

Krzywe EUF-desorpcji otrzymywane procedurą ze zmiennym natężeniem pola elektrycznego nie podlegają matematycznemu traktowaniu, ponieważ natężenie zmienia się w sposób nieciągły. Przy stałym natężeniu pola elektrycznego na podstawie wyników analizy można obliczyć charakterystyczne parametry procesu EUF, takie jak maksymalna ilość EUF-desorbowalna, półokres i stała EUF-desorpcji.

Grimme [20] stwierdził, że jeżeli komora środkowa zawiera jedynie roztwór mocnego elektrolitu, jakim jest np. KCl, to przenoszenie potasu z komory środkowej do katodowej następuje według równania szybkości pierwszego rzędu

$$\frac{dd}{dt} = k (D - d). \quad (1)$$

D - początkowa ilość jonów K^+ w celi środkowej,

d - łączna ilość jonów K^+ przeniesionych do komory katodowej w czasie t ,

k - stała szybkości.

Zauważono bowiem liniową zależność $\ln (D-d)$ od czasu, co odpowiadało formie liniowej otrzymanej po scałkowaniu równania (1)

$$\ln (D-d) = \ln D - kt. \quad (2)$$

W publikacji [20] podany jest tylko jeden przykład, ale autor twierdzi, że równanie szybkości pierwszego rzędu jest stosowane dla roztworów o zmiennym składzie i stężeniu. W powyższych rozważaniach nie brano pod uwagę przenoszenia kationów do komory anodowej, co stwarzało możliwość błędu przy obliczaniu wielkości $D-d$. Ilość kationów przenoszona do komory anodowej przy bardzo małych ich stężeniach w celi środkowej jest pomijalna, ale należy się wtedy liczyć z błędami przy pomiarze niskich stężeń jonów K^+ w filtratach. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Grimme'a w celi środkowej na początku analizy było 63,9 μ mola jonów K^+ .

Problemem w opisie matematycznym przeniesienia jonów K^+ z roztworu glebowego jest znajomość D . D jest ułamkiem potasu glebowego, który bierze udział w procesie przeniesienia. Innymi słowy jest to ta część potasu, która może być usunięta z gleby w danych warunkach procesu elektroultrafiltracji ($U_{\max}$, $I_{\max}$, T), przy jej rozciągnięciu do $t = \infty$. Taką ilość jonów będziemy nazywali ilością maksymalnie EUF-desorbowałą.

Po próbach dopasowania danych doświadczalnych do liniowych postaci różnych całkowych równań szybkości stwierdzono [20,56], że szybkość EUF-desorpcji najlepiej opisywana jest przez równanie szybkości drugiego rzędu:

$$\frac{dd}{dt} = k (D-d)^2. \quad (3)$$

Po scałkowaniu równania (3) dostajemy

$$d = \frac{Dt}{t + \frac{1}{kD}}. \quad (4)$$

Półokres EUF-desorpcji znajdujemy po wstawieniu $d = 0,5D$

$$t_{0,5} = \frac{1}{kD} \quad (5)$$

Wstawiając to do równania (4) otrzymujemy

$$d = \frac{Dt}{t + t_{0,5}} \quad (6)$$

Pierwsza pochodna równania (6) jest wyrażeniem opisującym szybkość desorpcji w funkcji czasu

$$\frac{dd}{dt} = \frac{Dt_{0,5}}{(t + t_{0,5})^2} \quad (7)$$

Stałe D i $t_{0,5}$ można określić z liniowej formy równania (6)

$$\frac{t}{d} = \frac{1}{D} t + \frac{t_{0,5}}{D} \quad (8)$$

$1/D$ dane jest przez tangens kąta nachylenia prostej do osi OX , a $t_{0,5}$ można wyliczyć na podstawie punktu przecięcia prostej z osią OY (znając D). Współczynniki korelacji wykresów liniowych otrzymanych przez Grimme'a [20] dla 9 przebadanych przez niego gleb różniących się znacznie właściwościami wahały się w granicach 0,9973-0,9999, co dowodzi prawdziwości wniosku wyciągniętego przez autora.

Nemeth [56] podaje, że maksymalnie desorbowalne ilości potasu są bliskie wartościom wymiennego K . Dla przebadanych przez siebie 9 gleb podaje następujące równanie korelacji:

$$y = 1,13 x - 0,11 \quad r = 0,89^{***},$$

$$y = EUF - K_{\max} (20^{\circ}C, 200V),$$

$$x = K - \text{wymiennoy}.$$

We wszystkich przebadanych przez Grimme'a [20] wypadkach wyliczone D jest także równe lub bliskie zawartości K wymiennego i nie zmienia się dla danej gleby przy różnych natężeniach pola elektrycznego (w $20^{\circ}C$). Ze wzrostem natężenia pola elektrycznego zmniejsza się jedynie czas połowicznej EUF-desorpcji i zwiększa się ilość potasu desorbowanego w zadanym przedziale czasowym. Przy rozciągnięciu czasu

Tabela 1. Frakcje EUF-K, EUF-Ca i EUF-P oraz maksymalnie EUF-desorbowalne przy różnych napięciach ilości K, Ca i P dla gleby pólowej utworzonej z lessu (grey brown luvisol)

Czas ekstrakcji w min.	K mg/100 g/5 min.			Ca mg/100 g/5 min.			P mg/100 g/5 min.		
	50 V	200 V	400 V	50 V	200 V	400 V	50 V	200 V	400 V
5	1,80	4,45	8,32	7,0	12,0	35,0	0,30	0,60	1,1
10	1,46	2,34	2,36	5,0	10,0	16,0	0,28	0,50	0,85
15	1,16	1,34	1,22	4,0	9,0	12,0	0,27	0,45	0,70
20	0,96	0,92	0,76	4,2	8,0	10,0	0,26	0,40	0,60
25	0,84	0,66	0,56	3,0	6,0	9,0	0,27	0,40	0,55
30	0,64	0,50	0,46	3,2	6,0	8,0	0,25	0,30	0,50
35	0,52	0,40	0,34	2,9	4,0	6,0	0,25	0,30	0,43
35(d)	7,38	10,62	14,02	29,3	55,0	96,0	1,88	2,95	4,73
Ilość max. desorbowa- lna (b)	15,3	13,7	15,8	64,1	140,0	141,0	-	8,77	10,8
Półokres EUF-de- sorpcji (t _{0,5})	37,3	10,2	4,8	43,0	53,3	17,2	-	69,2	45,6

desorpcji do 300 min. nie następuje zmiana w nachyleniu prostej na wykresie liniowym. Wyjątek stanowią gleby o wysokiej zawartości frakcji ilastej minerałów wiążących duże ilości potasu oraz takie, które były nawożone niezbyt długo przed pobraniem próbki.

Pośród 9 przebadanych przez Grimme'a gleb dwie wykazywały tendencję wzrostu D ze wzrostem natężenia pola. Tendencja ta nie mogła być prosto wy tłumaczona przez błąd eksperymentalny. Autor zauważa, że zaistniała sytuacja występuje w glebach o dużej zawartości minerałów ilastych i dużej zawartości niewymennego K ekstrahowalnego 1N HCl. Grimme określał łatwo ekstrahowalny niewymienny K jako różnicę pomiędzy zawartością wymennego K (ekstrahowalnego 0,5 N octanem amonu) a ilością potasu, który przechodził do 1N roztworu HCl w 50°C.

Podwyższenie napięcia w różny sposób wpływa na ekstrakcję składników pokarmowych. Z tabeli 1 widać, że ilości desorbowane podczas 35 min. przy 400 V są dla potasu dwa, a dla wapnia trzy razy większe niż ilości desorbowane w tym samym czasie przy 50 V. Różnice wy-

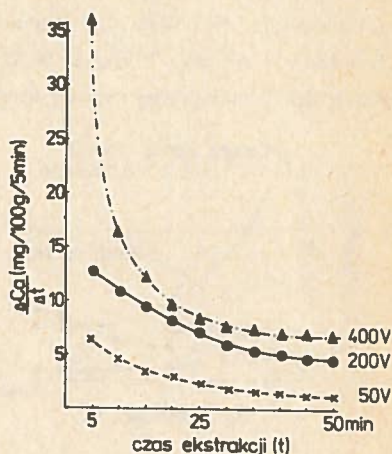
kazują także zmiany szybkości desorpcji tych składników w czasie trwania ekstrakcji. Początkowa szybkość EUF-desorpcji zawsze wzrasta ze wzrostem napięcia, ale dla potasu zmniejsza się ona w czasie znacznie szybciej niż dla wapnia i fosforu. Zauważmy, że od 20 min. ekstrakcji szybkość EUF-desorpcji potasu jest mniejsza dla 400 niż dla 50 czy 200 V.

W wypadku wapnia i fosforu szybkości EUF-desorpcji w danym momencie analizy zawsze wzrastają ze wzrostem napięcia. Nemeth [56] wiąże te różnice z różnymi formami wiązania składników pokarmowych w glebie oraz z różnymi szybkościami ich przemieszczania się w celi środkowej.

W przeciwieństwie do potasu obliczone ilości desorbowanego wapnia i fosforu wzrastają ze wzrostem napięcia [56] (rys. 6). Krzywa EUF-P-50 V (tab. 1) przebiegała tak nierównomiernie, że nie było możliwe obliczenie całkowitej ilości fosforu desorbowa-

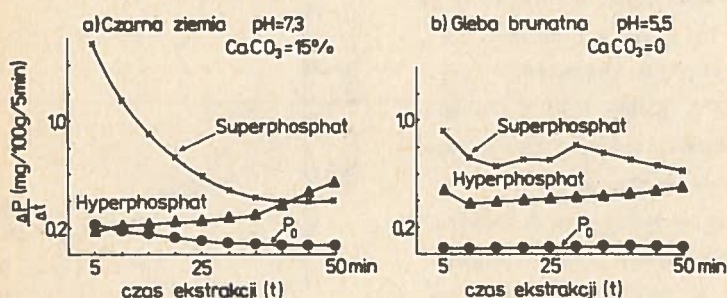
nego przy 50 V. Przypadek taki może zachodzić także przy 200 i 400 V, jeżeli gleba jest uboga w fosfor. Znaczenie ma również zatykanie się filtru anodowego cząstkami glebowymi.

Już Köttgen [34] zauważył, że w wypadku wapnia i fosforu nie zawsze można tak jak dla potasu obliczyć całkowitą ilość desorbowaną. Krzywe EUF-P, EUF-Ca i EUF-Mg często nie podlegają takiemu traktowaniu matematycznemu jak krzywe EUF-K. Związane jest to z występowaniem w glebie trudno rozpuszczalnych związków fosforu, wapnia i magnezu oraz z nierównomiernym ich uziarnieniem [56]. Nemeth podaje, że znajdujące się w glebie nie przetworzone jeszcze fosforany powodują nieregularny przebieg krzywych EUF-P. Podobnie nieregularny przebieg mają krzy-

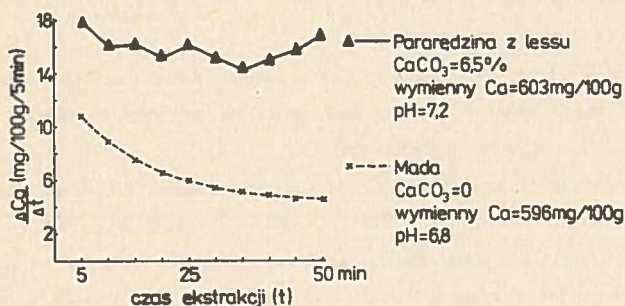


Rys. 6. Frakcje EUF-Ca dla warstwy powierzchniowej gleby płowej pochodzącej z lessu przy różnych napięciach

we EUF-Ca gleb zawierających CaCO_3 , EUF-Mg gleb zawierających MgCO_3 oraz krzywe dla czystego $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [56]. Na rysunku 7 przedstawiono wykresy EUF dla dwu gleb o różnym pH, różnej zawartości CaCO_3 i różnych formach P-nawozowego. Widać, że szybkości EUF-desorpcji szczególnie przy stosowaniu "hyperphosphatu" nie mogą być w prosty sposób matematycznie opisane i nie można określić maksymalnie desorbowlanej ilości fosforu. Podobne trudności występują dla EUF-Ca parareczyny z rysunku 8 ($6,5\% \text{CaCO}_3$), podczas gdy dla mady, która nie zawiera CaCO_3 dostajemy typową krzywą EUF-desorpcji.



Rys. 7. Wyniki EUF-P dwóch gleb jednakowo nawożonych fosforem przez 18 lat, różniących się CaCO_3 i pH w zależności od rodzaju nawozu fosforowego (przy 200 V)



Rys. 8. Przebieg krzywych EUF-Ca-200 V w zależności od zawartości CaCO_3 w glebie

Możliwość rozkładu minerałów glebowych przy stosowanym w procedurze EUF wysokim napięciu była jednym z często wysuwanych zarzutów

przeciwko tej metodzie. Nie można odrzucić przypuszczenia, że w czasie biegu desorpcji niewymienny potas przechodzi w formę wymienną, po czym usuwany jest do roztworu, szczególnie przy wysokich natężeniach pola elektrycznego. Przechodzi on do roztworu jednak zbyt późno, aby wywierał mierzalny wpływ na kształt krzywej desorpcji, na podstawie której otrzymujemy wartość D.

Grimme /21/ badał przedstawione wyżej zjawisko. Po ekstrakcji potasu z pięciu różnych gleb w czasie 50 min. oznaczał ilość K wymiennego, jaka pozostała w glebie ($\rightarrow$ szczątkowy K-wymienny). Stwierdził, że w większości przypadków suma EUF-zdesorbowanego i szczątkowego potasu była większa od zawartości K-wymiennego. Różnice te jednak były nieznaczne - mniejsze niż $1 \mu\text{mol/g}$, średnio 6% K-wymiennego.

Feigenbaum i Shainberg /16/ ekstrahowali illit z żywicą jonow wymienną przez 800 godzin. Zauważyli, że uwalnianie Al, Fe, Mg i Si było proporcjonalne do uwalniania niewymiennego K. Wywnioskowali, że podstawowym mechanizmem było rozpuszczanie illitu. Desorpcji potasu nie towarzyszyło bowiem uwalnianie krzemu w ilościach przewyższających zawartość w glebie krzemu rozpuszczalnego w wodzie. We wcześniejszych pracach nad elektrodializą także ekstrahowano tylko wymienny potas /43,97/, mimo że elektrodializa w przeciwieństwie do EUF prowadzi do zakwaszenia suspensji glebowej. Jedynie kiedy proces elektrodializy rozciągano na okres kilkunastu dni, ekstrahowany był także potas niewymienny /73,77/.

Jeżeli nie występuje rozpuszczanie lub rozkład minerałów, uwalnianie niewymiennego potasu zależy jedynie od ruchliwości K-sieciowego. Ruchliwość ta jest zbyt niska, aby mogła mieć znaczący wpływ na ilość potasu przenoszonego z naczynia desorpcyjnego. Współczynnik dyfuzji K-sieciowego w illicie, będący miarą ruchliwości, zawiera się w granicach 10^{-23} do $10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ /25,75/. Zestawienie go ze współczynnikiem $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dla roztworu daje różnicę kilkunastu rzędów, co może wyjaśniać małą reaktywność niewymiennego potasu w procesie EUF.

W świetle powyższych uwag można uznać, że w reakcji EUF-desorpcji bierze udział jedynie, albo głównie, wymienny potas. Według Sumnera i Bolta /86/ oraz Schouwenburga i Schuffelena /80/ można wyróżnić trzy frakcje wymiennego potasu zależnie od miejsca jego wiązania:

planarny, krawędziowy i sieciowy. Istnieje także wiele niewymiennego K-sieciowego. Frakcje te różnią się energią wiązania. Grimme [21] stwierdził, że przez zastosowanie różnych natężeń pola elektrycznego w procesie EUF nie jest możliwe frakcjonowanie wymiennego potasu. Przypuszcza on, że jest to związane z szybką jego redystrybucją pomiędzy różne centra adsorpcyjne po naruszeniu stanu równowagi pomiędzy K rozpuszczonym i zaadsorbowanym.

5.4. Mechanizm EUF-desorpcji na przykładzie potasu

Formalna zgodność z równaniami szybkości nie nasuwa wniosku o określonym mechanizmie. Równania szybkości okazują się jedynie dogodnym sposobem określenia procesu w terminach ilościowych. Dokładny mechanizm procesu nie jest jeszcze dokładnie zbadany. Poniżej przedstawiono wnioski nasuwające się po zanalizowaniu obecnie dostępnych danych.

Jeżeli zamiast roztworu KCl do komory środkowej wprowadzimy susznicę glebową zawierającą taką samą ilość K wymiennego jak roztwór zawierający go w formie rozpuszczonej, okazuje się, że szybkość przenoszenia potasu do komory zewnętrznej jest mimo stosowania takiego samego napięcia znacznie niższa. Jest to zgodne z oczekiwaniami, jako że potas, aby mógł być przeniesiony do komory zewnętrznej, musi najpierw zostać zdesorbowany z gleby, działając większe siły tarcia, a ładunek cząstek glebowych przeciwdziała sile przyciągania jonów wywieranej przez pole elektryczne między elektrodami (rys. 9).

Ruchliwość kationów w suspensji glebowej jest więc mniejsza niż w roztworze właściwym. O prawdziwości powyższych uwag świadczy fakt, że ze wzrostem wielkości odważki gleby obniża się ilość ekstrahowanych



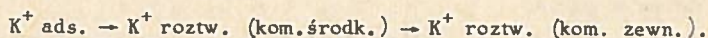
Rys. 9. Schemat oddziaływania ładunku cząstek glebowych na kationy w suspensji glebowej umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym

składników pokarmowych w przeliczeniu na 100 g gleby /56/ (tab. 2).
Dlatego w analizie EUF istotne jest wprowadzanie do celi środkowej jednakowych odważek.

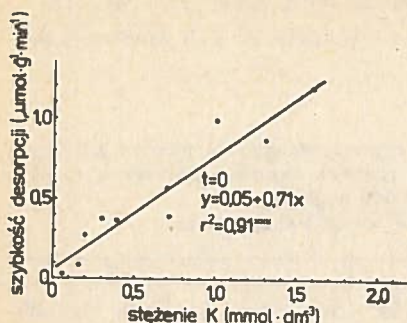
Tabela 2. Średnie ilości Ca, K i P ekstrahowanego za pomocą EUF przy stałym napięciu w czasie 35 min. dla różnych nawożeń glebowych (w przeliczeniu na 100 g gleby)
Ilości ekstrahowane w mg/100 g/35 min.

Nawózka	Ca				K				P			
	1g	2,5g	5g	10g	1g	2,5g	5g	10g	1g	2,5g	5g	10g
Gleba a)	172	97	67	33	16,6	15,7	13,0	8,2	2,2	2,1	1,8	1,4
b)	60	50	45	32	13,1	12,2	12,0	10,5	2,2	2,0	1,9	1,4

Możliwe, podobnie jak dla roztworu właściwego, że szybkość przenoszenia potasu z roztworu glebowego w danym czasie t jest proporcjonalna do chwilowego stężenia potasu w roztworze w tym czasie. Stężenie to jednak nie jest znane. Zmierzone może być tylko początkowe stężenie potasu w roztworze glebowym. Zależność wyliczonej z równania (7) dla $t=0$ początkowej szybkości desorpcji od tego stężenia przedstawiono na rysunku 10 (dane z pracy Grimme'a /22/). Stężenie potasu w roztworze glebowym nie zmniejsza się liniowo z ilością potasu usuwanego z komory środkowej, ponieważ jest buforowane przez desorpcję potasu z cząstek glebowych. Dlatego równanie szybkości EUF-desorpcji różni się od tego, które jest słuszne dla elektroultrafiltracji roztworu właściwego. Całkowity proces EUF-desorpcji potasu z gleby może być przedstawiony jako reakcja dwustopniowa:



Początkowo następuje zakłócenie stanu równowagi pomiędzy rozpuszczonym i zaadsorbowanym potasem przez przeniesienie jonów K^+ do komory zewnętrznej. W celu potwórnego osiągnięcia stanu równowagi następuje desorpcja potasu. Ponieważ jednak potas jest usuwany z celi środkowej w sposób ciągły, równowaga jest ciągle zaburzana i nigdy aż do zakończenia procesu nie ustala się całkowicie. Prawdopodobne jest, że szybkość determinowana jest przez desorpcję potasu, oddziaływania bowiem



Rys. 10. Zależność pomiędzy stężeniem potasu w roztworze glebowym a początkową szybkością desorpcji potasu

między jonami K^+ a minerałem ilastym są duże w zestawieniu z oddziaływaniami K^+ z anionami w czystym roztworze KCl. Jednak z powodu małego stężenia K^+ w roztworze procesem ograniczającym szybkość może być także przeniesienie jonów do komory zewnętrznej.

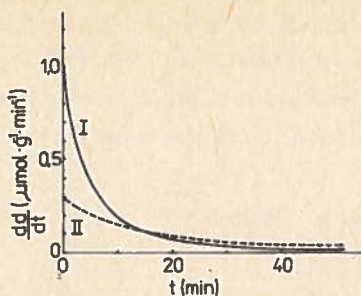
Analizując zatem proces EUF należy liczyć się z tym, że ilość jonów przeniesionych przez filtr w ciągu 5 min. analizy może być mniejsza od zdesorbowanej z gleby w ciągu tego czasu. W tych warunkach, o czym wspominają Nemeth i

Recke [65], może następować gromadzenie się danych jonów w celi środkowej.

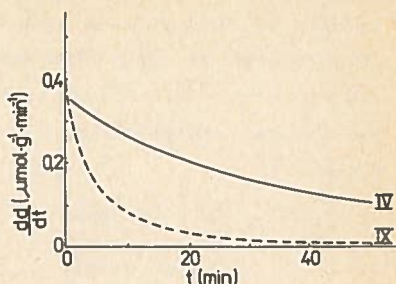
5.5. Krzywe EUF-K-desorpcji przy stałym napięciu i temperaturze

Grimme [22] stwierdził, że szybkość EUF-K-desorpcji z gleby przy stałym, równym 44,4 V/cm natężeniu pola elektrycznego ($T = 20^\circ\text{C}$) różni się dla różnych gleb i zależy od zawartości frakcji ilastej oraz od ilości wymiennego potasu obecnego w glebie. Powyższa uwaga jest oczywista, ponieważ potas jest preferencyjnie adsorbowany przez minerały ilaste obecne w glebie.

Na rysunku 11 pokazano szybkość EUF-K-desorpcji w zależności od czasu dla dwóch gleb mających podobną ilość wymiennego potasu, ale różne zawartości minerałów ilastych. Przy sporządzaniu wykresów posługiwano się równaniem (7), używając wyznaczonych w opisany sposób stałych D i $t_{0,5}$. Gleba o niskiej zawartości frakcji ilastej (I) ma dużą początkową szybkość desorpcji, ale szybkość ta znacznie zmniejsza się w stosunkowo krótkim czasie. Gleba II o dużym udziale frakcji ilastej ma niską początkową szybkość desorpcji, wolno zmniejszającą się w czasie



Rys. 11. Szybkość desorpcji potasu w funkcji czasu dla dwóch gleb o podobnej zawartości K-wymennego a różnej zawartości frakcji ilastej



Rys. 12. Szybkość desorpcji potasu w funkcji czasu dla dwóch gleb o różnej zawartości K-wymennego i różnej zawartości frakcji ilastej

tak że po około 15 min. szybkość K-desorpcji z gleby I przewyższa szybkość K-desorpcji z gleby II.

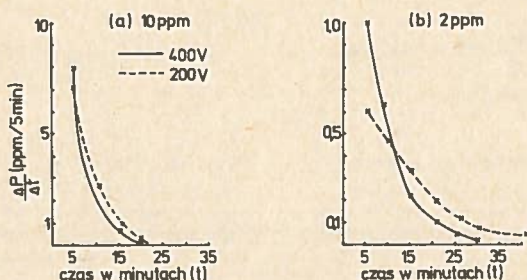
Na rysunku 12 mamy gleby o różnej zawartości K-wymennego, a o prawie takiej samej początkowej szybkości desorpcji. Gleba z niższym K-wymennym (niższym D) i z mniejszą zawartością frakcji ilastej (IX) ma słabsze właściwości K-buforujące i szybkość desorpcji spada gwałtownie w ciągu 20 min., podczas gdy dla gleby o lepszych właściwościach K-buforujących (IV) stosunkowo wysoka szybkość utrzymuje się przez znacznie dłuższy okres.

5.6. Znaczenie zmian napięcia i temperatury podczas analizy EUF

Wpływ zmian napięcia i temperatury na EUF-ekstrakcję przedstawiono w odniesieniu zarówno do roztworów właściwych jak i suspensji glebowych.

Szybkość przenoszenia jonów do komór zewnętrznych jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego w celi środkowej i odwrotnie proporcjonalna do sił tarcia [56,57,59]. Natężenie pola zależy od różnicy potencjałów i od odległości między elektrodami. Ta ostatnia jest stała. Szybkość przenoszenia jonów do komór zewnętrznych rośnie zatem ze

wzrostem różnicy potencjału między elektrodami. Zilustrowane jest to na rysunku 13, który pokazuje szybkość przenoszenia fosforu z roztworu w celi środkowej do komór zewnętrznych przy różnych napięciach (200 i 400 V). Widać, że różnica w szybkości przenoszenia związana ze wzrostem napięcia jest tym większa, im mniejsze jest stężenie jonów w celi środkowej.

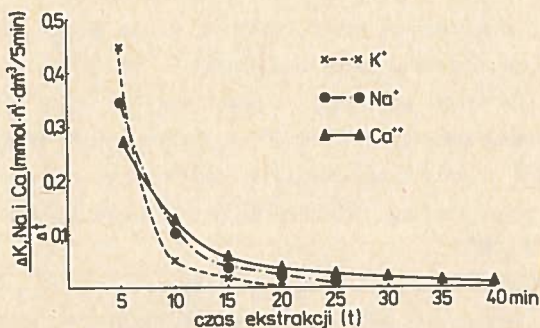


Rys. 13. Ilości fosforu przeniesione za pomocą EUF z roztworu właściwego przy różnych napięciach i różnych stężeniach P w tym roztworze

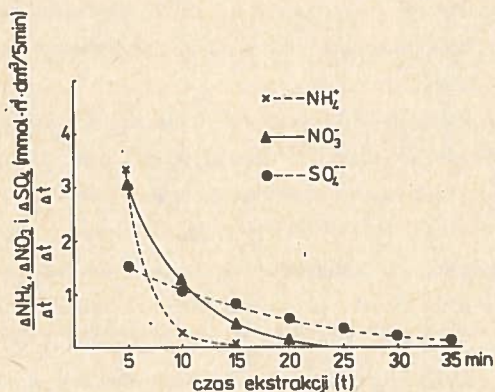
Stwierdzono [56,57], że przy stałej różnicy potencjałów szybkość przenoszenia rośnie ze wzrostem temperatury oraz ze wzrostem stężenia danego jonu w celi środkowej (rys. 13). Dla stężenia P równego 10 mg kg^{-1} w jednostce czasu (np. 5 min.) przenoszona jest większa ilość fosforu w stosunku do jego ilości całkowitej niż dla stężenia 2 mg kg^{-1} .

Szybkość przenoszenia jonów z roztworu właściwego w procesie EUF ze względu na zmiany stężenia jonów w celi środkowej nie jest stała nawet przy stałym napięciu i temperaturze. W czasie analizy zmniejsza się ona ze zmniejszaniem się stężenia jonów w celi środkowej. Przy niskich stężeniach osiąga prawie stałą wartość (rys. 13b). Dla suspensji glebowej proces jest bardziej skomplikowany. Uwalnianie jonów z rezerw glebowych przeciwdziała zmniejszaniu się szybkości przenoszenia. Im więcej uwalnianych jonów, tym szybszy jest transport na skutek wzrostu stężenia tych jonów w celi środkowej.

Podobnie jak dla potasu i fosforu przeprowadzono analizy EUF roztworów właściwych zawierających jony Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , NH_4^{+} , NO_3^{-} , SO_4^{-2} [56]. Wyniki przedstawiono na rysunkach 14 i 15.



Rys. 14. Ilości jonów K^{+} , Na^{+} i Ca^{+2} przenoszonych za pomocą EUF (200 V) z roztworów o takim samym stężeniu ($0,5 \text{ mval/dm}^3$)



Rys. 15. Ilości jonów NH_4^{+} , NO_3^{-} i SO_4^{-2} przenoszonych za pomocą EUF (200 V) z roztworów o takim samym stężeniu (5 mval/dm^3)

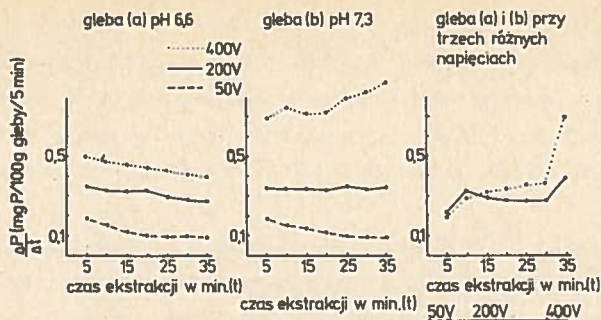
Stwierdzono, że znajdujące się w roztworze jony K^{+} i NH_4^{+} są szybciej przenoszone do elektrod niż jony Ca^{+2} , Mg^{+2} , i Na^{+} . Wynika to praw-

dopodobnie z mniejszego stopnia hydratacji jonów K^+ i NH_4^+ /56/. Z równomolowych roztworów jony K^+ i NH_4^+ są prawie ilościowo ekstrahowane w ciągu 5 min. podczas gdy jony Ca^{+2} w około 50%. Jony Na^+ ekstrahowane są szybciej od Ca^{+2} , ale wolniej od K^+ i NH_4^+ /56/ (rys. 14).

Różnice w szybkości przenoszenia są większe w roztworze glebowym, gdzie szybkość przenoszenia jonów zmniejsza się na skutek oddziaływań z otaczającymi je cząstkami glebowymi (tarcie). Należy uważać, aby ciągłego przenoszenia jonów związanego z pozostawianiem ich w celi środkowej i wskutek niedostatecznej szybkości przenoszenia nie uznać za ciągłe uwalnianie jonów z gleby i odwrotnie. Możliwość tego błędu jest ograniczona przez wzrost szybkości transportu ze wzrostem napięcia do 400 V i temperatury do 80°C.

Dla roztworu glebowego ze wzrostem temperatury w związku ze zwiększeniem szybkości migracji jonów, więcej składników pokarmowych jest ekstrahowanych w jednostce czasu. Następuje tu jednak nie tylko wzrost szybkości migracji w polu elektrycznym. Wzrost wyników EUF można powiązać także ze zwiększeniem ilości efektywnie dostępnych składników pokarmowych w danej glebie. Dlatego podczas analizy EUF poleca się stosowanie temperatury mniejszej niż 25°C. Wyższe temperatury są odpowiednie dla określania potencjalnie dostępnych rezerw składników pokarmowych /50,57,59/.

Nemeth /57/ analizuje EUF-ekstrakcję fosforu z gleby przy różnych napięciach. Szybkości ekstrakcji P w mg/100 g/5 min. dla dwóch gleb o równym stężeniu fosforu w roztworze glebowym pokazano na rysunku 16. Przy 50 V wartości EUF-P dla tych gleb są niskie, ale porównywalne. Nemeth uważa, że dostępność fosforu jest dobrze charakteryzowana przy 50 V, gdyż - jak już wspomniano - stężenie fosforu w roztworze glebowym jest równe dla tych dwóch gleb. Można by wnioskować zatem, że gleba powinna być badana przy zastosowaniu napięcia 50 V, ponieważ wtedy stężenie jonów w roztworze glebowym jest dobrze określone przez pierwsze frakcje, a właściwości buforujące gleb mogą być rejestrowane przy dłuższym okresie ekstrakcji. Jednakże szybkości ekstrakcji składników pokarmowych są niskie i dla określenia właściwości buforujących gleby potrzeba by długiego czasu analizy. Istniałyby także



Rys. 16. Ilość roztworu ekstrahowana za pomocą EUF z dwu różnych gleb o równym stężeniu P w roztworze glebowym ($1,5 \text{ mg kg}^{-1}$) przy stałym i zmiennym napięciu

duże błędy związane z pomiarem niskich stężeń jonów w ekstraktach.

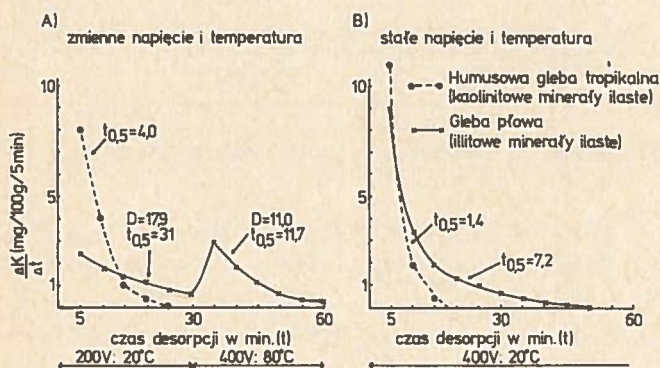
Przy 200 V szybkości P-ekstrakcji są znacznie wyższe, a krzywe EUF-P dla badanych gleb w części początkowej pozostają prawie takie same. Dalej zauważamy słaby spadek krzywej gleby "a" i ustalanie się szybkości ekstrakcji fosforu z gleby "b". Ilości fosforu ekstrahowane przy 400 V są całkowicie różne dla gleby "a" i "b". Szybkość desorpcji z gleby "b" jest prawie dwa razy większa niż dla gleby "a". Stężenia fosforu w roztworach glebowych były równe. Wynika z tego, że stężenia fosforu w roztworze glebowym nie można oszacować przez analizę przy 400 V. Z drugiej strony przy 50 V nie można w czasie 35 min. analizy określić buforowania i rezerw fosforu. Różnice pomiędzy tymi dwiema glebami przy ekstrakcji z napięciem 50 V są widoczne dopiero po kilku godzinach analizy.

Przy stopniowym zwiększaniu napięcia (50, 200, 400 V) zarówno stężenie P w roztworze glebowym, jak i P-buforowanie może być określone na podstawie wyników jednego biegu ekstrakcyjnego (35 min.). Jest to najważniejszą zaletą zmian napięcia w procesie elektroultrafiltracji.

Podstawowym pytaniem jest, jakie dodatkowe ilości składników pokarmowych będą desorbowane z gleby przy wzroście temperatury i napięcia oraz czy te frakcje są istotne z punktu widzenia odżywiania roślin?

Podsumowując rozpatrzony przykład EUF-desorpcji potasu z dwu różnych gleb uznano, że pierwsze stadium analizy EUF (0,30 min. 200 V, 20°C) pozwala określić ilość składników pokarmowych łatwo dostępnych dla roślin, natomiast ekstrakcja przez dalsze pięć lub więcej minut (400 V, 80°C) pozwala określić ilość składników trudno dostępnych (rezerwa) /56,57,59/.

Wyniki analizy gleb A-humusowej tropikalnej, B-płowej (gley brown luvisol) za pomocą EUF przy stałym napięciu i temperaturze oraz z ich zmianą pokazane są na rysunku 17. Dane pochodzą z pracy Nemetha /59/.



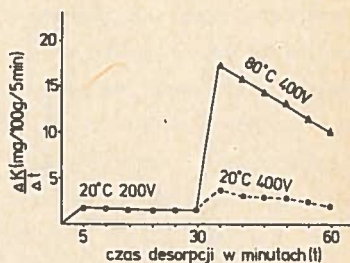
Rys. 17. Szybkość EUF-desorpcji potasu

A - przy zmiennej temp. (20, 80°C) i zmiennym nap. (200, 400 V)
B - przy stałej temp. (80°C) i stałym nap. (400 V)

Dla gleby A cała ilość EUF-desorbowlanego potasu została zdesorbowana i przeniesiona do komory zewnętrznej przy 200 V i 20°C w czasie 25 min. Po 30 min. analizy zwiększono napięcie do 400 V i temperaturę do 80°C. Mimo to nie stwierdzono uwalniania potasu z gleby. Wynioskowano, że w tej glebie nie ma rezerw potasu. W czasie 30 min. analizy gleby B przy 200 V i 20°C do komory zewnętrznej przeszła tylko część EUF desorbowlanego potasu. Frakcje odbierane dalej w tych warunkach zawierały również pewne ilości potasu (coraz mniejsze w kolejnych pięciominutowych frakcjach). Wzrost napięcia do 400 V i temp. do 80°C poczynając od 30 min. analizy powoduje uwalnianie większych ilości potasu w jednostce czasu do tych, które byłyby uwalniane przy kontynuacji proce-

su bez tej zmiany. Nasuwa się wniosek, że gleba ma rezerwy potasu. Analiza omawianych gleb przeprowadzona przy stałym napięciu i temperaturze (np. 400 V i 80°C) nie pozwala wyciągnąć wniosków co do występowania rezerw potasu.

Na rysunku 18 widoczne jest znaczenie zmiany temperatury łącznie ze zmianą napięcia w porównaniu ze zmianą napięcia przy stałej temperaturze. Wzrost samego napięcia zwiększa jedynie szybkość desorpcji, co znaczy, że półokres desorpcji zmniejsza się, podczas gdy ilość potasu EUF-desorbowanego pozostaje prawie taka sama /56, 59/. Jeżeli jednak temperatura rośnie, to rośnie także ilość potasu EUF-desorbowanego. Dlatego dla określenia ilości potasu trudno dostępnego stosujemy podwyższoną temperaturę, a wzrost napięcia przyspiesza proces desorpcji w tych warunkach. W przypadku fosforu i wapnia ilość składnika EUF-desorbowanego wzrasta zarówno przy zwiększaniu napięcia, jak i podnoszeniu temperatury /56/.



Rys. 18. Szybkość EUF-desorpcji potasu z mady (60% min. ilastych → illit) o dużej zawartości K-wymennego (79 mg/100 g)

5.7. Stadia analizy EUF. Cel ograniczenia wartości natężenia prądu

Podział analizy EUF na trzy stadia przedstawiono w rozdziale 4. W literaturze można spotkać się ze stosowaniem przez pierwszych pięć minut analizy, napięcia 50 V (11,1 V/cm), po czym wzrasta ono do 200 V, a także z dwudziestominutową ekstrakcją w 25°C przy 200 V, po czym następowała piętnastominutowa w 80°C przy 400 V itd. /55,56,64,85,91/. Na Pierwszym Międzynarodowym Sympozjum nt. EUF (1980) zaproponowano wprowadzenie w analizach rutynowych tylko 2 stadiów:

I 0 - 30 min. $V_{\max} = 200 \text{ V}$ (44,4 V/cm), $I_{\max} = 15 \text{ mA}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$,

II 30 - 35 min. $V_{\max} = 400 \text{ V}$ (88,9 V/cm), $I_{\max} = 150 \text{ mA}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Procesy zachodzące podczas analizy EUF prowadzą do podwyższenia temperatury suspensji glebowej. W badanych procesach desorpcji i rozpuszczania istotne jest zastosowanie stałej temperatury. Stosowanie wężownicy oziębiającej nie pozwalało na dostateczne oziębianie suspensji przy analizie gleb zasolonych i bogatych w CaCO_3 /56/. Problem rozwiązano stosując ograniczenie natężenia prądu. Można było wtedy zrezygnować ze stosowania wężownicy. Ograniczenie natężenia prądu do 15 mA w czasie pierwszych 30 min. automatycznej analizy pozwala utrzymywać temperaturę w celi środkowej w granicach $20\text{-}26^{\circ}\text{C}$ natomiast ograniczenie do 150 mA w czasie dalszej ekstrakcji przy 80°C pozwala uniknąć przegrzania suspensji glebowej dla gleb bogatych w CaCO_3 .

6. FRAKCJE EUF SKŁADNIKÓW POKARMOWYCH

6.1. Potas

Podczas analizy EUF desorbowane z gleby jony K^+ przy 20°C i 200 V są zwykle prawie ilościowo przenoszone w czasie 5 min. do komór zewnętrznych /56/. Dlatego analiza kolejnych pięciominutowych frakcji EUF daje informacje o szybkości desorpcji K z minerałów ilastych. Wartości EUF-K będą porównywane poniżej z zawartością K-wymiennego ekstrahowanego za pomocą octanu amonowego, jako że ta wartość była dotychczas powszechnie używana do charakteryzowania dostępności potasu. Wiadomo, że potas wiązany jest selektywnie przez niektóre minerały ilaste. Dlatego przebieg krzywych EUF-K zależy od zawartości i rodzaju minerałów ilastych obecnych w glebie oraz od nasycenia ich potasem. Na przebieg krzywych EUF-K ma wpływ także stężenie rozpuszczalnego i wymiennego Al i Fe oraz stężenie anionów w roztworze glebowym /54/.

6.1.1. Przebieg krzywych EUF-K przy różnej K-selektywności kompleksu adsorpcyjnego

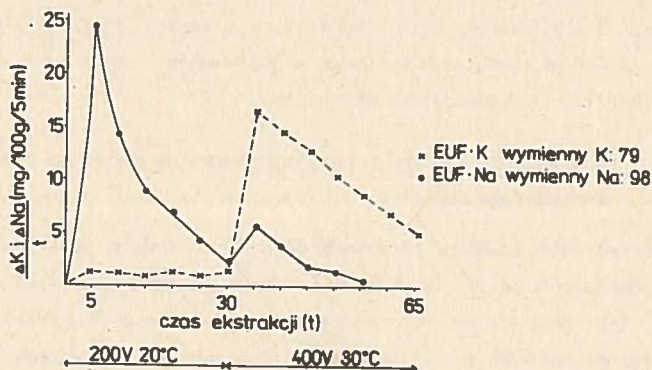
- niska K-selektywność

Dla minerałów ilastych nie mających miejsc selektywnego wiązania potasu (np. kaolinit) jego całkowita desorpcja następuje praktycznie w ciągu 25 min. analizy (200 V; 20°C) i jest niezależna od nasycenia potasem tych minerałów [56,57]. Ilość potasu desorbowanego w czasie 30 minut przy 20°C odpowiada tutaj ilości potasu wymiennego i nie mamy do czynienia z dalszym uwalnianiem potasu przy zwiększaniu temperatury i napięcia.

Opisane krzywe EUF-K-desorpcji otrzymuje się dla humusowych gleb piaszczystych oraz dla wielu gleb tropikalnych, w których frakcję ilastą stanowi w przeważającej mierze kaolin.

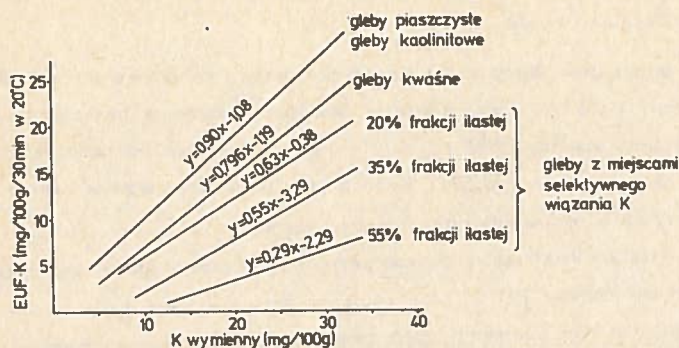
- wysoka K-selektywność

Desorpcja potasu z minerałów ilastych mających miejsca selektywnej adsorpcji potasu nie kończy się zwykle w czasie 30 min. analizy [56,57]. Na rysunku 19 pokazano dla przykładu krzywą EUF-K dla gleby o dużej zawartości wymiennego potasu zawierającej minerały ilaste selektywnie wiążące potas. Mimo dużej zawartości wymiennego potasu tylko niewielka jego ilość jest zdesorbowana w ciągu 30 min. analizy (200 V i 20°C).



Rys. 19. Krzywe EUF-K i EUF-Na ciężkich (60% frakcji ilastej) i bogatych w K i Na gleb

Szybkość desorpcji znacznie wzrasta ze wzrostem temperatury i napięcia, a to wskazuje na znaczne rezerwy potasu.



Rys. 20. Korelacje pomiędzy wartościami EUF-K (mg/100 g/30 min. w 20°C) i K-wymiennym (mg/100 g) różnych gleb o różnej zawartości i typach minerałów ilastych

Ogólnie ilość potasu desorbowanego w ciągu 30 min. (200 V, 20°C) z gleb zawierających minerały ilaste selektywnie wiążące potas jest mniejsza niż zawartość potasu wymiennego w tych glebach, maleje ze wzrostem zawartości minerałów ilastych selektywnie wiążących potas i ze zmniejszaniem się stopnia nasycenia gleby potasem [59] (rys. 20).

Dla gleb kwaśnych, dla których miejsca selektywnej sorpcji K są zajęte przez Al i hydroksyzwiązki Al, różnice pomiędzy ilością wymiennego potasu a ilością potasu desorbowanego w pierwszym stadium analizy są mniejsze niż dla gleb niezakwaszonych [59].

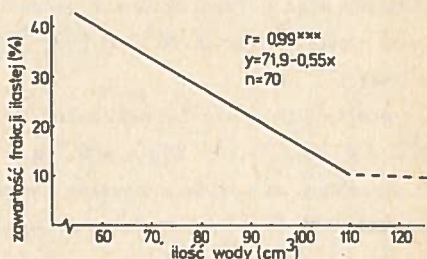
6.1.2. Wyznaczanie zawartości frakcji ilastej w glebie na podstawie wyników analizy EUF

Przepuszczalność filtru anodowego w trakcie analizy zmniejsza się wskutek akumulacji na nim cząstek ilastych. Ilość wody przepływającej przez ten filtr jest dlatego odwrotnie proporcjonalna do zawartości frakcji ilastej, można więc tę ostatnią określić na podstawie wyników zamieszczonych na rysunku 21. Oś rzędnych określa zawartość ilów wyznaczoną metodą konwencjonalną, a oś odciętych ilość roztworu przepływającego do komory anodowej 10-35 min. analizy.

Nemeth [56,57] stwierdził ścisłą korelację między omawianymi wielkościami co miało umożliwiać szybkie określenie ilości frakcji ilastej w glebie.

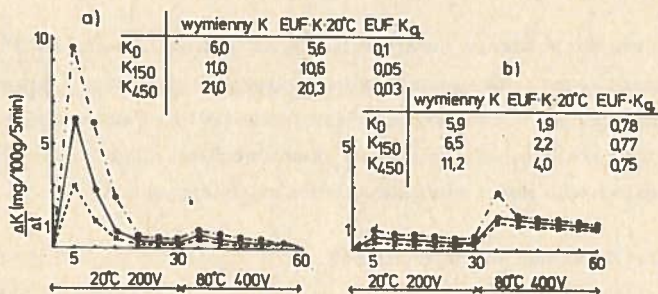
Zagadnienie produkcji odpowiednich sączków EUF dających jednakowy i stały przepływ wody nie zostało jednak jeszcze dobrze rozwiązane. Dlatego poszukiwano innych sposobów określania rozważanej wielkości [59].

Jak zauważono poprzednio, obecność minerałów ilastych selektywnie wiążących potas może być stwierdzona na podstawie wyników EUF-K-30-35 min., 80°C. Nie można jednak używać tej wartości dla określania zawartości minerałów ilastych, wartości bowiem EUF-K-80°C wzrastają ze wzrostem stopnia nasycenia gleby potasem [60]. Inaczej mówiąc dla danej wartości EUF-K-30-35 min. - 80°C



Rys. 21. Korelacja pomiędzy zawartością frakcji ilastej a ilością roztworu, który przepływa przez filtr anodowy w ciągu 10-30 min. analizy EUF

np. 1 mg/100 g zawartość minerałów wiążących selektywnie potas wzrasta ze zmniejszaniem się poziomów ich nasycenia potasem. Stosunek $\frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$ zależy od zawartości ich w glebie: dla gleb piaszczystych jest raczej niski, a dla gleb cięższych znacznie wyższy. Jak wskazuje tabela, na rysunku 22 wartość stosunku $\frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$ zmienia się jednak ze wzrostem zawartości potasu w glebie. Dla określenia zawartości mi-

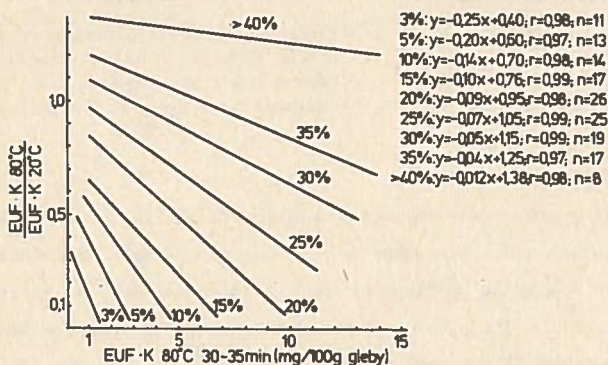


Rys. 22. Wzrost wartości EUF-K spowodowany nawożeniem potasem dla dwóch gleb (gleba piaszczysta a, mada b) o równej zawartości K-wymienno, ale różnym stosunku EUF-K (EUF-K-80°C/EUF-K-20°C)

nerałów selektywnie wiążących potas w glebie konieczne jest zatem użycie zarówno wartości $\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}$, jak i stosunku $\frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$. Zaproponowano określanie współczynnika nachylenia prostej $y(x)$, przy czym $y = \frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$, $x = \text{EUF-K-80}^\circ\text{C}$. Współczynnik ten jest ujemny i odpowiada określonej zawartości ilu w glebie [59]. Na podstawie rysunku 23 można więc przyporządkować procentowy udział frakcji ilastej w glebie wartościom $\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}$ i $\frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$.

Przykład:

Analiza EUF gleby "a" wykazała $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C} = 13,9 \text{ mg/100 g}$, $\text{EUF-K-80}^\circ\text{C} = 6,7 \text{ mg/100 g}$. Dla $x = 6,7$ a $y = \frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}} = 0,48$ z rysunku 23 określamy zawartość minerałów ilastych w glebie - w przybliżeniu wynosi ona 20%.



Rys. 23. Wyznaczanie zawartości w glebie minerałów selektywnie wiążących potas za pomocą wykresów EUF-K

Ścisła korelacja między zawartością ilów określoną za pomocą EUF a określoną metodami konwencjonalnymi (analiza sedymentacyjna) są znajdowane jedynie w wypadkach, gdy w skład frakcji ilastej wchodzi illit i smektyt [59]. Wyniki EUF-K nie pozwalają na wyznaczanie składu mechanicznego gleby, tylko na pośrednie określenie ilości minerałów, które uwalniają jony K^+ .

6.1.3. Znaczenie stosunku EUF-K_q

Nemeth twierdzi [37], że stosunek EUF-K_q (quotient) = $\frac{\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}}$ oraz wielkość $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ najlepiej oddają status potasu w glebie.

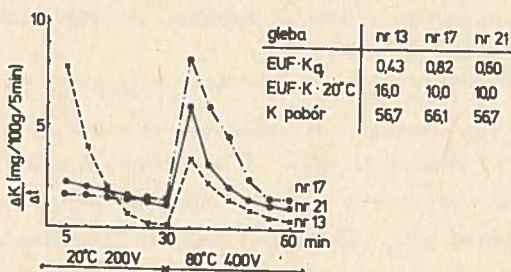
Przy danej zawartości EUF-K w 20°C ilość desorbowlalnych rezerw potasu wzrasta ze wzrostem stosunku EUF-K_q .

W glebie "a" ilość potasu zdesorbowanego w 20°C w czasie 0-30 min. jest około 10 razy większa (5,6 mg) niż ilość potasu uwalniana w czasie 30-35 min. analizy przy 80°C (0,5 mg). Daje to stosunek $\text{EUF-K}_q = 0,1$. Jedynie pomijalnie małe ilości potasu są uwalniane przy rozciągnięciu ekstrakcji w 80°C do 60 min. Wskazuje to, że gleba nie ma rezerw potasu.

Dla gleby "b" ilości potasu uwalnianego w czasie 0-30 min. (1,9 mg) są niewiele wyższe niż ilości otrzymane w czasie 30-35 minut przy 80°C (1,5 mg). To daje duży stosunek $\text{EUF-K}_q = 0,78$. Rozciągnięcie ekstrakcji w 80°C do 60 min. pozwala stwierdzić, że K-desorpcja w tych warunkach nie będzie zakończona. Wskazuje to na rezerwy potasu w glebie.

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli a) na rysunku 22 można stwierdzić, że dla małego EUF-K_q (0,1) zawartość $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ szybko wzrasta po nawożeniu potasem - główna część potasu nawozowego jest odbierana we frakcji $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$. Dla dużego stosunku EUF-K_q (tab. b na rys. 22) przeciwnie - zawartość $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ niewiele wzrasta po zastosowaniu 150 kg K/ha, a stosunek EUF-K_q nieznacznie zmniejsza się. Zastosowanie 450 kg K/ha powoduje znaczny wzrost $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ (od 1,9 do 4 mg), ale stwierdzono, że główna część K-nawozowego desorbuje się dopiero przy 80°C. Widoczne jest zatem, że K-nawozowy powiększył głównie rezerwy potasu w glebie.

Na podstawie rysunku 24 można wyciągnąć wnioski o znaczeniu wartości EUF-K_q dla poboru potasu przez rajgras. Dla danej wartości $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ równiej 10 mg/100 g pobór potasu jest niższy przy stosunku



Rys. 24. Wpływ wartości EUF-K_q na pobór potasu przez rajgras (w mg K/100 g gleby)

$\text{EUF-K}_q = 0,6$ (56,7 mg) niż przy $\text{EUF-K}_q = 0,8$ (66,1 mg). Z drugiej strony, kiedy EUF-K_q jest niski (np. 0,43) to dla zapewnienia porównywalnego poboru potasu (56,7 mg) wymagana jest wyższa wartość $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ (16 mg/100 g).

Stwierdzono, że zmiana zawartości $\text{EUF-N}_{\text{org}}$ w glebie powoduje zmianę K-poboru przez koniczynę, pomimo że zarówno wartości $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$, jak i EUF-K_q są takie same [60] (tab. 3). Połów potasu rośnie liniowo ze wzrostem zawartości $\text{EUF-N}_{\text{org}}$ ($y = 0,247x - 8,62$; $r = 0,96^{***}$). Oznacza to, że ścisła korelacja pomiędzy wartościami EUF-K i poborem potasu jest modyfikowana przez frakcje $\text{EUF-N}_{\text{org}}$ oraz typ mineralów ilastych.

Tabela 3. Wpływ wartości $\text{EUF-N}_{\text{org}}$ na pobór potasu przez rajgras przy równej K-dostępności (doświadczenia wazonowe)

Gleby	$\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ (mg/100 g)	$\text{EUF-K-80}^\circ\text{C}$ $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$	$\text{EUF-N}_{\text{org}}$ (mg/100 g)	Pobór K (mg/100 g gleby)
1	8,0	0,7	1,2	37,4
2	11,0	0,8	2,2	48,4
3	10,0	0,6	4,4	50,7
4	9,0	0,6	5,0	56,7
5	10,0	0,7	8,2	66,1

6.1.4. Wyniki EUF-K a zapotrzebowanie nawozowe

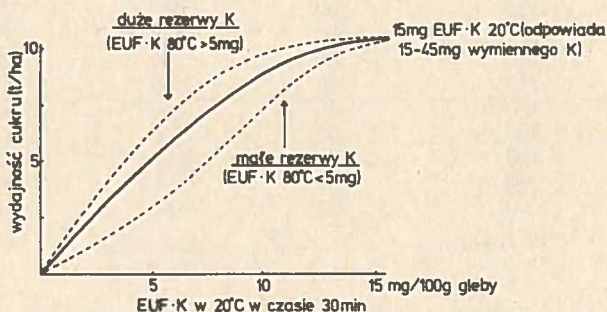
Rozpatrzmy przedstawione na ryunku 25 zależności pomiędzy wartościami EUF-K a wielkością plonów buraków cukrowych wyrażoną ilością cukru w t/ha.

Widoczne jest, że plon rośnie ze wzrostem wartości $\text{EUF-K-20}^\circ\text{C}$ (0-30 min.) do 15 mg/100 g.

Stwierdzono [59], że taka wartość EUF-K odpowiada zawartości K-wymiennego ekstrahowanego octanem amonowym w granicach 15-45 mg/100 g zależnie od właściwości gleby. W przeciwieństwie do tych wartości optymalna wartość EUF-K może być dokładniej określona, ponieważ potas ekstrahowany w 20°C i 200 V jest dostępny dla roślin, a dostępność potasu ekstrahowanego octanem amonowym może być różna zależnie od

właściwości gleby (zawartość i typ mineralów ilastych). Dlatego optymalna ilość K-wymennego może zmieniać się w tak szerokim zakresie.

Nemeth podał sposób określania ilości K-nawozowego, jaką trzeba wprowadzić do gleby, aby EUF-K tej gleby wzrosło do 15 mg/100 g [56, 57]. Ilość ta zależy od zawartości w glebie mineralów selektywnie wiążących potas. Jak wiadomo wyniki EUF-K-20°C i EUF-K-80°C można powiązać z tą wielkością. Wymagana ilość K-nawozowego została określona na podstawie licznych doświadczeń polowych, wazonowych i laboratoryjnych oraz stabilaryzowana.



Rys. 25. Zależność pomiędzy wartościami EUF-K a wydajnością buraków cukrowych

Z tabeli 4 można odczytać, jaką ilość nawozu w kg/ha należy zastosować, aby EUF-K-20°C wzrosło do 15 mg/100 g.

Przykład:

Rezultaty analizy wskazują, że EUF-K-20°C badanej gleby wynosi 10 mg/100 g. Chcemy aby w przyszłym roku wartość ta wzrosła do 15 mg/100 g. Ilość K-nawozowego, jaką musimy zastosować, zależy od zawartości mineralów ilastych w glebie. Jeżeli zawartość ta jest mniejsza niż 10%, jak wynika z tabeli, należy zastosować 190 kg/ha. Jeżeli natomiast wymagana na przyszły rok wartość EUF-K wynosi 13 mg/100 g, a gleba zawiera np. 30-40% mineralów ilastych, to należy zastosować 300-90=210 kg/ha. Wielkość 300 kg/ha jest ilością konieczną do wzrostu EUF-K od 10 do 15 mg/100 g, a 90 kg/ha jest ilością nawozów konieczną do wzrostu EUF-K od 13 do 15 mg/100 g.

Tabela 4. Ilość K wymagana do wzrostu wartości EUF-K do 15 mg na 100 g gleby (zapotrzebowanie na potas - kg/ha)

Wartość znajdowa- na w ana- lizie EUF	Zawartość frakcji ilastej (%)			
	0-10	10-20	20-30	30-40
1	600	1200	1600	3000
2	560	1050	1300	1800
3	480	900	1100	1400
4	420	800	900	1100
5	370	700	800	900
6	330	600	700	800
7	270	450	550	650
8	240	300	400	500
9	210	250	300	350
10	190	200	250	300
11	150	150	150	200
12	120	120	120	150
13	90	90	90	90
14	60	60	60	60

K dostarczany przez glebę (buforowanie)

Wyznaczone wielkości są stosowane dla buraków cukrowych przy ich potencjalnej wydajności 50-55 ton buraków/ha /67,94/. Dla innych wydajności potencjalnych wymagane ilości nawozów będą inne. Ogólnie mówiąc wartości EUF-K optymalne dla rozwoju roślin mogą być szacowane, kiedy znana jest wydajność potencjalna poszczególnych pól. Dotyczy to nie tylko potasu, ale także innych składników pokarmowych. Powinien być także brany pod uwagę wpływ głębokości uкорзнення na wymagane wartości EUF-K /78/.

Im większe ilości nawozu potasowego potrzebne są do podwyższania wartości EUF-K-20°C, tym wolniej zmieniają się te wartości EUF-K w ciągu okresu wegetacyjnego (pobór potasu przez rośliny)/56,57/. Oczekiwany spadek wartości EUF-K-20°C może być oszacowany na podstawie tabeli 4 /56/. Na przykład w wypadku, gdy buraki cukrowe pobierają 300 kg K/ha, wartość EUF-K powinna obniżyć się z 15 na 10-11 mg.

Rysunek 25 pokazuje, że tak wysokie plony jak przy EUF-K-20°C (0-30 min.) = 15 mg/100 g mogą być otrzymywane przy niższych war-

tościach EUF-K o ile ilość K-desorbowanego w 80°C i przy 400 V jest wysoka. Wskazuje to na to, że parametr wyrażony w $\text{mg}/100 \text{ g}/30 \text{ min.}$ (20°C) nie pozwala dobrze określić ilości K, jaka może być dostarczona do korzeni roślin w trakcie ich okresu wegetacyjnego. Dlatego polecane jest branie pod uwagę zarówno wartości EUF-K otrzymanych przy 20°C , jak i przy 80°C /59/.

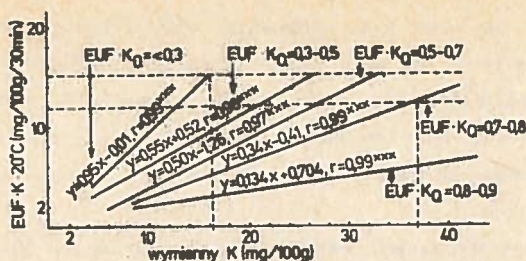
Jak stwierdzono wcześniej, wartość EUF-K otrzymana w 30-35 min. analizy przy 80°C i 400 V charakteryzuje rezerwy potasu. Im wyższe są wartości EUF-K- 80°C (30-35 min. 400 V), tym mniejsze mogą być wartości EUF-K- 20°C wymagane dla optymalnego rozwoju roślin.

Nemeth /56/ uważa, że jeżeli rezerwy potasu desorbowane w 30-35 min. analizy są mniejsze od $5 \text{ mg}/100 \text{ g}$, to mogą być pominięte w określaniu optymalnej dla rozwoju roślin zawartości potasu w glebie. Jeśli jednakże rezerwy te są większe niż $10 \text{ mg}/100 \text{ g}/30-35 \text{ min.}$, to wartość $10 \text{ mg K}/100 \text{ g gleby}/30 \text{ min.}$ analizy przy 20°C jest wartością dostatecznie wysoką dla dobrego rozwoju buraka cukrowego. Zauważmy, że nawet przy bardzo dużych rezerwach potasu wartości EUF-K- 20°C nie powinny być zbyt niskie, bo w tym wypadku mogłoby nie zachodzić wystarczające dostarczanie potasu do korzeni roślin. Uwzględniając to, że przy szacowaniu wymaganej wartości EUF-K- 20°C musi być brana pod uwagę wielkość rezerw potasu, dla optymalnego rozwoju buraków cukrowych przy wydajności potencjalnej $10 \text{ t cukru}/\text{ha}$ poleca się /60/, zależnie od EUF-K_q, osiąganie wartości EUF-K- 20°C podanych w tabeli 5.

Tabela 5. Wymagane dla optymalnego odżywiania buraków cukrowych wartości EUF-K- 20°C w zależności od wartości stosunku EUF-K_q

EUF-K- 20°C ($\text{mg}/100 \text{ g}/30 \text{ min.}$)	>15	15	14	12
EUF-K _q	< 0,3	0,3-0,5	0,5-0,7	0,7-0,8

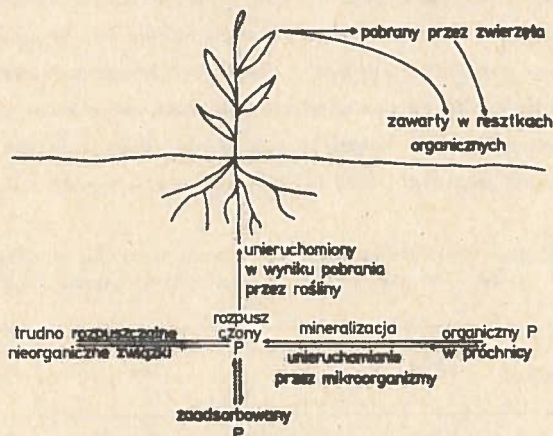
Z rysunku 26 widać, że wartość EUF-K- 20°C mieszcząca się w granicach $12-15 \text{ mg}/100 \text{ g}$ zależnie od wartości EUF-K_q (0,3-0,8) odpowiada ilościom K-wymennego $37 \text{ mg}/100 \text{ g}$.



Rys. 26. Zależność pomiędzy wartościami Euf-K-20°C i K-wymiennym w zależności od wartości Euf-K_q (dla 72 różnych gleb)

6.2. Fosfor

Fosfor występuje w glebie w związkach organicznych i nieorganicznych. Fosfor ze związków organicznych nie jest przyswajalny dla roślin dopóki materiał organiczny nie ulegnie przynajmniej częściowemu rozkładowi. Stosunkowo niska jest także przyswajalność prawie nierozpuszczalnych fosforanów nieorganicznych.



Rys. 27. Obieg fosforu

Jak pokazuje rysunek 27, fosfor może występować także w jonach (fosforanowych) zaadsorbowanych na dodatnio naładowanych cząstkach

gleby i cząsteczkach substancji organicznej. Jony te znajdują się w równowadze z jonami fosforanowymi w roztworze glebowym. W przeciwieństwie do kationów zaadsorbowanych na cząstkach naładowanych ujemnie, jony fosforanowe są bardzo silnie przytrzymywane przez dodatnio naładowane koloidy glebowe i trudniej ulegają wymianie. Istotny problem w żywieniu roślin stanowi rozpuszczalność nieorganicznych form fosforu. Przy odczynie zasadowym staje się nierozpuszczalny fosforan wapnia, a w warunkach kwaśnych nie rozpuszczają się fosforany żelaza i glinu. Fosfor dodany do gleby może przechodzić formy nieprzyswajalne (uwstecznianie).

P-nawozowy, zależnie od właściwości gleby, będzie występował w różnych formach. W glebach o $pH > 7$ dominują fosforany wapnia, w kwaśnych tworzą się fosforany glinu i żelaza. W glebach obojętnych i słabo kwaśnych fosforany podlegają głównie procesom adsorpcji-desorpcji [39]. Zawartość fosforu w roztworze glebowym jest zwykle bardzo niska. Zapobiega to jego wymywaniu, ale sprawia, że jest trudno dostępny dla roślin. Oczywiście jest, że aby rośliny mogły pobrać dostateczną ilość fosforu, zawartość jego w roztworze glebowym musi być stale odnawiana (desorpcja, rozpuszczanie, rozkład związków organicznych).

Wypróbowano wiele metod analizy gleb pozwalających na określenie zawartości fosforu. Żadna z nich nie okazała się uniwersalna [88]. Podstawowy problem sprowadza się bowiem do tego, jak wyekstrahować z gleby tę część fosforu, która staje się dostępna dla roślin w ciągu okresu wegetacyjnego. W najlepszy sposób rozwiązuje to zagadnienie technika EUF.

6.2.1. EUF-ekstrakcja fosforu a wyniki analiz konwencjonalnych

W czasie Pierwszego Międzynarodowego Sympozjum EUF porównywano ilości fosforu ekstrahowane przez EUF w 20°C i 80°C z ilościami fosforu ekstrahowanymi metodami konwencjonalnymi.

Istnieje ścisła korelacja między ilością fosforu otrzymywanego przez ekstrakcję wodą (metoda podana przez van der Paauw'a [71]) i EUF-P 200 V, 20°C , 30 min. [56]. Dla gleb o $pH \leq 7$:

$$y = x + 0,027, \quad r = 0,97^{***}, \quad n = 109;$$

$$y = P - H_2O \text{ (mg/100 g)};$$

$$x = \text{EUF-P (mg/100 g)}.$$

Wartości $P-H_2O$ gleb węglanowych (o wysokim pH) są często niższe niż $\text{EUF-P-20}^\circ\text{C}$ /67/.

$$y = 0,26x + 0,26; \quad r = 0,81^{***}, \quad n = 21;$$

$$y = P-H_2O \text{ dla gleb węglanowych (pH > 8)};$$

$$x = \text{EUF-P}.$$

Różnica ta jest prawdopodobnie związana z wysokim stężeniem jonów Ca^{+2} w roztworze glebowym o wysokim pH, co hamuje ekstrakcję fosforu przez wodę. W procesie EUF przeciwne jony Ca^{+2} są w sposób ciągły odprowadzane z roztworu glebowego, co pozwala na ciągłą mobilizację jonów fosforanowych /57,60,63/.

Nemeth /56/ stwierdził, że najlepsza korelacja występuje między EUF-P , 200 V, 20°C , 30 min. i ilością fosforu otrzymanego przez sześciokrotną ekstrakcję za pomocą 0,5 N NH_4Cl .

W porównaniu z ekstrakcją mleczanem amonu za pomocą EUF mogą być ekstrahowane mniejsze ilości fosforu /60/. Zależnie od stężenia fosforu w roztworze glebowym (od rozpuszczalności fosforanów glebowych) za pomocą EUF można wyekstrahować około 5-10 /60/, a nawet 20% /57/ P ekstrahowalnego mleczanem.

Jeżeli gleby znacznie różnią się właściwościami takimi jak zawartość wymiennego Al, CaCO_3 , itd. istnieje słaba korelacja między wartościami EUF-P i P-mleczanu /59,60/. Nemeth podaje, że kiedy po 20 min. analizy napięcie wzrasta 200-400 V, a temp. do 80°C , ilość EUF-P może być 5 razy większa niż ekstrahowana w 200 V, 20°C /57/ (całkowity czas analizy 35 min.). Kiedy wzrost napięcia i temperatury następuje po 30 min. analizy, ilość ekstrahowanego fosforu może być dwukrotnie większa niż w 200 V, 20°C /59/. Ilość ta rośnie szczególnie dla gleb węglanowych. Stwierdzono dla nich ścisłą korelację pomiędzy P_2O_5 rozpuszczalnym w mleczanie amonu i $\text{EUF-P-80}^\circ\text{C}$ /63/.

6.2.2. Optymalne wartości EUF-P dla odżywiania roślin

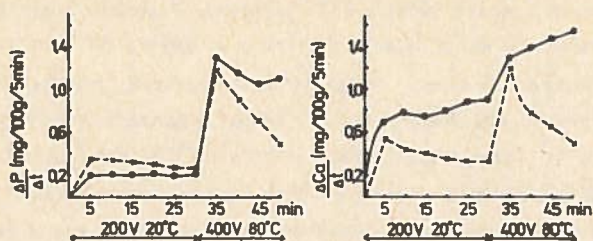
Długofalowe doświadczenia polowe i wazonowe pokazały, że ilości fosforu łatwo dostępne dla roślin w czasie okresu wegetacyjnego są dob-

rze charakteryzowane przez ekstrakcję EUF w 200 V, 20°C w czasie 30 min. /14,23,27,38,59,62,63,67,87,94/. Można wspomnieć, że we wcześniejszych pracach Nemeth /57/ stosował ekstrakcję przy 200 V, 20°C, w czasie 20 min. Dalsza ekstrakcja w 400 V, 80°C daje informację o rezerwach fosforu. Dla przykładu rozpatrzmy wyniki przedstawione na rysunku 28. Widoczne jest, że pararendzina ma stosunkowo niski poziom łatwo dostępnego fosforu (200 V, 20°C), ale duże P-rezerwy (400 V, 80°C). Gleba płowa (grey-brown luvisol) przeciwnie - jest bogata w łatwo dostępny fosfor, ale P-rezerwy są niższe niż w pararendzinie. Ekstrakcja mleczanem i inne konwencjonalne metody równowagowe nie wykazują tych różnic.

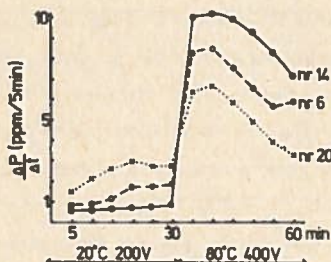
Na podstawie licznych badań stwierdzono, że dla optymalnego odżywiania roślin konieczne są wartości EUF-P-20°C 1,25-2,25 mg/100 g. /60/. Przykładowo stwierdzono m.in. na podstawie pięcioletnich eksperymentów polowych prowadzonych w Tulln Sugar Factory w Austrii, że wydajność buraków cukrowych 55 t/ha lub wydajność cukru 8-9 t/ha może być osiągnięta na glebie, która przy pozostałych parametrach optymalnych (patrz EUF-K) ma wartości EUF-P-200 V-20°C w granicach 1,4-1,6 mgP/100 g gleby. Wartości mleczanu P_2O_5 dla powyższych maksymalnych wydajności wahały się 12-24 mg/100 g /57/. W przeciwieństwie do nich optymalne wartości EUF-P mogą być zatem określone precyzyjniej. Fosfor ekstrahowany w 200 V, 20°C jest bowiem efektywnie dostępny, a dostępność P-ekstrahowanego roztworem mleczanu może być różna, zależnie od właściwości gleby. Powstaje pytanie, dlaczego wartości EUF-P wymagane dla optymalnego odżywiania roślin wahają się również w pewnym, wyżej wspomnianym zakresie? Abstrahując od różnic w zapotrzebowaniu na fosfor pomiędzy różnymi gatunkami roślin należy zauważyć, że wartości EUF-P-20°C charakteryzują jedynie ilości łatwo dostępnego fosforu w glebie. Zmiany tych ilości podczas okresu wegetacyjnego zależą od P-rezerw. Na podstawie badań przeprowadzonych w Tulln Sugar Factory stwierdzono, że wysokie wydajności pszenicy, kukurydzy i buraków cukrowych mogą być osiągane przy niższych niż 1,4-1,6 mg/100 g wartościach EUF-P, jeżeli P-rezerwy (wartości EUF-P-400 V-80°C; 30-35 min.) są wysokie /57/. Dlatego przy określaniu zaleceń na-

• gleba płowa, młeczan P_2O_5 : 24,5 mg/100g (pH 6,0)

• pararejdzina, młeczan P_2O_5 : 21,3 mg/100g (10% $CaCO_3$)



Rys. 28. Szybkość EUF-ekstrakcji fosforu i wapnia z dwu różnych gleb przy zmiennej temperaturze oraz napięciu



gleby	nr 20	nr 6	nr 14
EUF P_0	0,66	1,1	2,5
EUF-P 20°C	1,50	0,75	0,40
pobór P	26,8	21,7	20,7

Rys. 29. Wpływ wielkości stosunku EUF-P na pobór fosforu przez raj-gras (w mgP/100 g gleby)

wozowych polecane jest branie pod uwagę zarówno wartości EUF-P-20°C, jak i EUF-P-80°C. Małe rezerwy P (w zestawieniu z EUF-P-20°C) mogą być pomijane i w tym wypadku bierze się pod uwagę wyżej wspomnianą wartość 1,4-1,6 mgP/100 g, jednakże kiedy EUF-P-rezerwy w 80°C przekraczają 1 mg/100 g (20-35 min.), wtedy dostateczną dla optymalnej wydajności wartością EUF-P-20°C jest 1 mg/100 g.

P-rezerwy mogą być dobrze charakteryzowane przez zawartość EUF-P w 80°C i stosunek $EUF-P-80^{\circ}C/EUF-P-20^{\circ}C/60/$. Z zestawienia na rysunku 29 widać, że nawet niskie wartości EUF-P-20°C (0,4 mg/100 g) mogą zapewniać dość dobry pobór fosforu, jeżeli obecne są jego wysokie rezerwy (EUF-P-80°C, gleba nr 14), chociaż wyższy pobór fosforu występuje przy wyższych EUF-P-20°C. Im wyższe są re-

zerwy w 80°C, tym niższe mogą być zapewniane wartości EUF-P-20°C dla optymalnego odżywiania roślin. Ilości efektywnie dostępnego fosforu nie powinny jednakże być zbyt niskie, jako że w tym wypadku - mimo wysokich rezerw - do korzeni roślin może nie być dostarczana dostateczna ilość składników pokarmowych.

Na podstawie powyższych rozważań widać, że szacowanie wartości EUF-P-20°C wymaganej dla optymalnego P-odżywiania roślin powinno być oparte na kombinacji całkowitej wartości EUF-P i stosunku EUF-P-80°C/EUF-P-20°C.

6.2.3. Określanie zapotrzebowania P-nawozowego na podstawie wyników EUF

EUF-ekstrakcja w 20°C obojętnych i słabo kwaśnych gleb pozwala odzyskać desorbowlane i obecne w roztworze glebowym jony fosforanowe /60/.

Tabela 6. Frakcje EUF-P (mg/100 g) i wartości stosunku $\frac{\text{EUF-P-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-P-20}^\circ\text{C}}$ dla kilku gleb wytworzonych z lessu

Typ gleby	pH (CaCl ₂)	EUF-P-20°C (0-30 min.)	EUF-P-80°C (30-35 min.)	$\frac{\text{EUF-P-80}^\circ\text{C}}{\text{EUF-P-20}^\circ\text{C}}$	EUF-P-80°C (30-60 min.)
1. Parareczina	7,15	0,68	0,68	1,0	2,81
2. Parareczina	7,20	1,45	1,91	1,3	5,33
3. Gleba płowa	6,5	0,67	0,40	0,6	1,90
4. Gleba płowa	6,6	1,85	0,60	0,3	2,90
5. Gleba płowa	6,8	2,54	1,35	0,5	5,21

Zauważmy, że wartości EUF-P-20°C; 0-30 min. są tu znacznie wyższe niż EUF-P-80°C; 30-35 min., co daje stosunek EUF-P_q (EUF-P-80°C/EUF-P-20°C) w zakresie 0,3-0,6 niezależnie od EUF-P-20°C (tab. 6, gleba płowa).

W glebach, w których dominują procesy adsorpcji-desorpcji fosforanów zdolność gleb do wiązania fosforu zależy od ilości ładunków dodatnich i stopnia ich nasycenia fosforanami. Gęstość ładunków dodatnich określana jest przez zawartość tlenków żelaza i glinu oraz przez zawartość minerałów ilastych. W glebach lessowych Europy Środkowej stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy zawartością frakcji ilastej i zawartością tlenków Al i Fe, dlatego możliwe do przyjęcia jest branie pod uwagę w poniższych rozważaniach jedynie zawartości frakcji ilastej. Liczne doświadczenia z rozpuszczalnymi w wodzie nawozami fosforowymi wykazały, że ze wzrostem zawartości minerałów ilastych w glebie należy zastosować wzrastające ilości P-nawozowego, aby spowodować wzrost EUF-P-20°C do wymaganej wartości. Żądane ilości P-nawozowego wzrastają też ze zmniejszaniem się stopnia nasycenia fosforem, tj. ze zmniejszaniem się wartości EUF-P-20°C. Wzrost ten przy EUF-P-20°C; 0-30 min. większym niż 1,5 mgP/100 g jest pomijalnie mały. Oznacza to, że przy tym stopniu nasycenia fosforem następuje wysycenie zdolności gleby do trwałego wiązania fosforu i P-nawozowy występuje w formie dostępnej dla roślin. Nie jest więc zbiegiem okoliczności, że wymagane dla optymalnego odżywiania roślin wartości EUF-P-20°C gleb obojętnych i słabo kwaśnych mieszczą się w zakresie 1,5-2 mgP/100 g. Zależności te były podstawą ułożenia tabeli pozwalającej na wyznaczanie zapotrzebowania P-nawozowego gleb słabo kwaśnych i obojętnych w zależności od zawartości minerałów ilastych - tabela 7 /56,57/. Można z niej odczytać, jaką ilość P-nawozowego w kg/ha należy zastosować, aby ilość fosforu ekstrahowanego przez EUF wzrosła do zadanej wartości.

Przykład

Analiza próbki glebowej pobranej w lipcu wykazała 1 mg EUF-P-20°C/100 g. Wymaganą na przyszły rok EUF-P dla tej gleby jest 1,4 mgP/100 g. Tabela 7 pokazuje, że przy 10% minerałów ilastych w celu osiągnięcia wzrostu wartości EUF-P od 1 do 1,4 mg/100 g gleby należy zastosować 40 kg P-nawozowego/ha. Gleba z zawartością 40% minerałów ilastych wymagałaby 60 kgP/ha.

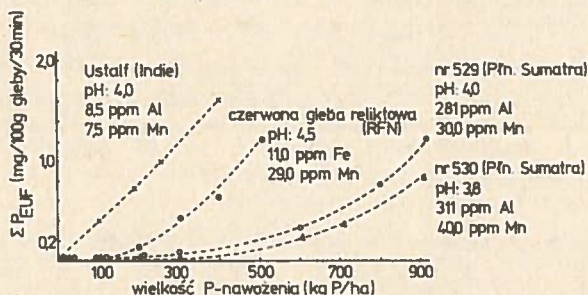
Tabela 7 z powodzeniem była używana do wyznaczania zapotrzebowania P-nawozowego buraków cukrowych /93,94,95,96/.

Tabela 7. Ilość P wymagana do wzrostu wartości EUF-P do 1,6 mg na 100 g gleby (zapotrzebowanie na fosfor - kg/ha)

Wartość znajdowa- na w ana- lizie EUF	Zawartość frakcji ilastej (%)			
	0-10	10-20	20-30	30-40
0,2	200	300	350	500
0,4	150	180	200	350
0,6	70	85	100	200
0,8	65	30	80	120
1,0	40	45	45	65
1,2	30	30	30	40
1,4	30	30	30	30
1,6				

P dostarczany przez glebę

Im większe ilości P-nawozowego wymagane są do wzrostu ilości EUF-P-20°C, tym mniejsze będą zmiany tych wartości EUF w czasie okresu wegetacyjnego [56,57]. Oczekiwany spadek wartości EUF-P-20°C można odczytać z tabeli 7 (od dołu do góry). Omawiana tabela ma zastosowanie jedynie przy obliczaniu zapotrzebowania na fosfor dla gleb obojętnych i słabo kwaśnych. Dla gleb o wartościach pH < 5,5, przy wyższych stężeniach Al, Fe i Mn więcej fosforu jest wiązanego przy prawie równych ilościach minerałów ilastych i wartościach pH (rys. 30). Dlatego przy określaniu zapotrzebowania na fosfor dla gleb kwaśnych powinny być także brane pod uwagę frakcje EUF metali ciężkich [57].



Rys. 30. Zależność pomiędzy ilością wprowadzanego do gleby P-nawozowego i wartościami EUF-P-200 V-20°C dla gleb o prawie równej zawartości minerałów ilastych i prawie jednakowym pH

Przy $\text{pH} > 7$ zauważyliśmy już, że dominują fosforany wapnia. Przy 20°C i 200 V (≤ 15 mA) szybkości ich rozpuszczania są niższe niż szybkości desorpcji zaadsorbowanych fosforanów /60/. Szybkości rozpuszczania fosforanów wapnia są znacznie wyższe w 80°C przy 400 V. W związku z tym wartości $\text{EUF-P-}80^{\circ}\text{C}$ dla gleb bogatych w CaCO_3 są znacznie wyższe niż w 20°C (tab. 6), co w rezultacie daje stosunek EUF-P_q większy lub równy 1. Dla gleb obojętnych i słabo kwaśnych EUF-P_q zawierał się w przedziale 0,3-0,6.

Rozciągnięcie czasu ekstrakcji w 80°C do 60 min. sprawia, że dla gleb o $\text{pH} > 7$ ekstrahowane będą istotne ilości fosforanów. Na przykład/ dla pararedziny ($\text{pH} = 7,15$) mającej $\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$ tylko 0,68 mg rozciągnięcie czasu ekstrakcji w 80°C przyniesie 2,81 mgP/100 g. Ta sama procedura dla gleby płowej o $\text{pH} = 6,5$, która miała podobne $\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$ (0,67 mg), pozwoli otrzymać jedynie 1,9 mgP/100 g. Powyższe wyniki podkreślają znaczenie stosunku EUF-P_q w definiowaniu optymalnych wartości $\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$.

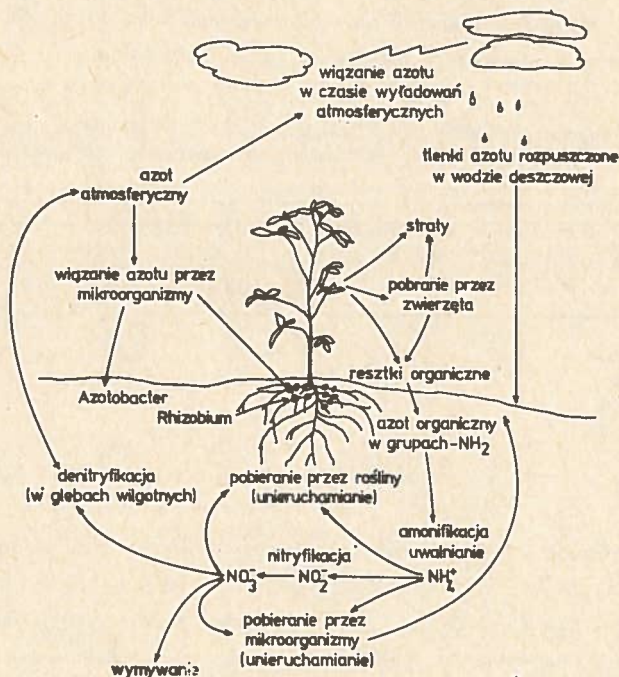
Przy wprowadzaniu do gleb węglanowych fosforanów rozpuszczalnych w wodzie zauważono, że zawartości EUF-P wzrastają powoli, ponieważ fosforany wapnia są wytrącane (tab. 8). Jednakże przy bardzo dużych ilościach P-nawozowego (rzędu 10 mg/100 g = 300 kgP/ha) zawartości $\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$ wzrastają szybciej. Wyjaśnieniem tego jest to, że początkowo nie jest osiągnięta równowaga między fosforanami nawozowymi i glebowymi. Trzy miesiące po nawożeniu fosforanem wartości $\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$ podane w tabeli 8 zmniejszyły się 1,7-1,4, podczas gdy $\text{EUF-P-}80^{\circ}\text{C}$ wzrosło 1,2-1,3 mg, co spowodowało wzrost stosunku EUF-P_q od $1,2/1,7 = 0,7$ do $1,3/1,4 = 0,92$. Zjawiska te powinny być brane pod uwagę przy wyznaczaniu zapotrzebowania P-nawozowego gleb węglanowych. Obecnie wypracowywane są tabele mające być podstawą zaleceń nawozowych fosforem dla gleb węglanowych.

Tabela 8. Wpływ P-nawożenia na frakcje EUF-P pararedziny ($\text{pH} : 7,2$)

Ilości P-nawozowego	$\text{EUF-P-}20^{\circ}\text{C}$ (0-30 min.)	$\text{EUF-P-}80^{\circ}\text{C}$ (30-35 min.)	$\text{EUF-P-}80^{\circ}\text{C}$ (30-60 min.)
0	0,40	0,41	1,9
3	0,45	0,48	2,3
5	0,65	0,70	2,8
10	1,70	1,20	4,2

6.3. Azot

Na rysunku 31 przedstawiono schematycznie cykl krążenia azotu w przyrodzie. Widać, że azot w glebie może występować w postaci jonów NH_4^+ , NO_3^- i w związkach organicznych. Duża zawartość azotynów w glebie należy do rzadkości, gdyż są one natychmiast utlenione do azotanów.



Rys. 31. Obieg azotu

6.3.1. NO_3^- , NH_4^+ i rozpuszczalne związki organiczne azotu w filtratach EUF

Technika EUF pozwala oceniać status azotu w glebie. W rutynowych analizach zwykle nie ma problemów w określaniu jonów NH_4^+ i NO_3^- . Jednakże dla dobrze natlenionych gleb o wysokim poziomie potasu w filtratach EUF mogą być znajdowane tylko bardzo małe ilości NH_4^+ , bliskie błędowi pomiaru, co sprawia, że ich precyzyjne określenie jest raczej

trudne [56,57,59,64/]. Mała zawartość NH_4^+ w glebie w tych warunkach wiąże się z wysokim stopniem nitryfikacji. Poza tym jak wiadomo jony amonowe i potasowe mogą się wzajemnie zastępować w kompleksie sorpcyjnym, gdyż wielkość ich jest taka sama i obydwa są jednowartościowe. Duża zawartość potasu w glebie powoduje, że większość centrów adsorpcyjnych jest zajęta przez jony potasowe, a większa liczba jonów NH_4^+ przechodzi do roztworu glebowego. Jony znajdujące się w roztworze glebowym łatwiej są usuwane z gleby, np. przez wymywanie.

Tabela 9. Zawartości EUF-NH_4^+ różnych gleb o niskim wysyceniu potasem nieorganicznej CEC w zależności od napięcia i temperatury

Typ gleby	Zawartość min. i las- tych %	K-wymienny mg/100 g	EUF-NH_4^+ - 200 V-20°C mgN/100 g	EUF-NH_4^+ - 400 V-80°C mgN/100 g	N-Kjeldahla mg/100 g
Gleba płowa	14,4	6,8	0,30	0,81	91
Pararędzina	17,4	5,4	0,36	0,95	50
Czarnoziem	17,7	8,0	0,78	1,64	142
Zerodowana gleba pło- wa	20,0	9,2	0,74	1,80	45
Mada	36,6	11,8	1,27	2,47	116

Wartości EUF-NH_4^+ dla różnych, jednakowo nawożonych azotem przez 10 lat, gleb podane są w tabeli 9 (dane z prac Nemetha [56,57/]). Można zauważyć, że dla gleb ubogich w potas wartości EUF-NH_4^+ wzrastają ze wzrostem minerałów ilastych. Związane jest to z selektywnym wiązaniem NH_4^+ w międzywarstwach minerałów ilastych (np. illitu). Dla gleb bogatych w minerały ilaste, a ubogich w potas, precyzyjny pomiar EUF-NH_4^+ jest więc zupełnie łatwy. Podobnie jest dla gleb ryżowych [92/]. Krzywe EUF-NH_4^+ gleb zawierających małe ilości związków organicznych mogą być interpretowane podobnie jak krzywe EUF-K [56/].

Okazało się, że filtry anodowy i katodowy zawierają więcej azotu niż wynosi suma EUF-NH_4^+ i EUF-NO_3^- . Ten dodatkowy azot pochodzi z aminokwasów takich jak seryna, glicyna, alanina, asparagina, kwas glutaminowy oraz z innych niskocząsteczkowych związków azotu, które także mogą być ekstrahowane z gleby za pomocą EUF [56,57,64/]. Znajdo-

wane są one głównie w filtracji anodowym. Przy zwiększeniu napięcia i temperatury zauważono znaczny wzrost ilości przeniesionych aminokwasów.

W celu określenia zachowania aminokwasów w warunkach EUF przeprowadzono badania z syntetycznymi aminokwasami. Po ekstrakcji EUF znajdowano w filtracji katodowym pewne ilości NH_4^+ mogące pochodzić jedynie z aminokwasów [64], w ekstraktach natomiast nie stwierdzono obecności NO_3^- .

Ekstrakcja etanolem stosowana jest powszechnie do ilościowego określania wolnego NH_4^+ i NO_3^- w materiale roślinnym. Zauważono [64], że EUF ekstrahuje większe ilości NH_4^+ i NO_3^- ze świeżego materiału roślinnego od ilości znajdowanych metodą konwencjonalną. Dowodzi to, że wyższe wartości EUF- NH_4^+ mogą pochodzić z aminokwasów i amidów. Wyższe wartości EUF- NO_3^- mogą być wynikiem utleniania na anodzie związków organicznych azotu (innych niż aminokwasy). Problem wymaga dalszych badań.

Podczas analizy EUF- NH_4^+ piasków humusowych (<3% frakcji ilastej) zaobserwowano przyspieszenie EUF-desorpcji NH_4^+ ze wzrostem napięcia i temperatury [56,57,64]. Zjawisko to podobnie jak dwa powyższe można wytłumaczyć jedynie uwalnianiem NH_4^+ z organicznych związków azotu (aminokwasów). Nieprawdopodobne jest bowiem, aby desorbowane ilości NH_4^+ pochodziły z minerałów ilastych, ponieważ nasycenie potasem tych gleb było większe niż 6% nieorganicznego CEC. W takim wypadku miejsca selektywnie wiążące potas są zajęte przez jony K^+ i nie należy oczekiwać selektywnej sorpcji jonów NH_4^+ .

Oznaczanie rozpuszczalnych organicznych związków azotu było jednym z trudniejszych problemów w analizie ekstraktów EUF.

Kutsche - Lissberg i Prillinger [38] przedstawili procedurę szybkiego oznaczania sumy EUF ekstrahowanego azotu (NH_4^+ , NO_3^- , łatwo rozpuszczalne związki azotu). Polega ona na utlenianiu do NO_3^- związków azotu znajdujących się w filtratach. Utleniaczem jest nadtlenodwusiarczan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a proces przyspieszany jest przez promieniowanie UV. Otrzymane azotany redukuje się siarczanem hydrazyny do azotynów. Azotyny określane są za pomocą reakcji Griessa. Utlanianie można przeprowadzać w ciągu około 15 min. Późniejsze oznaczanie azotanów zabiera około 10 min. W rezultacie całkowity czas analizy wynosi około 25 min.

Określenie ilości EUF-ekstrahowalnego azotu nową procedurą jest bardziej precyzyjne niż metodą Kjeldahla. W metodzie Kjeldahla na filtry EUF działano stężonym kwasem siarkowym (przy udziale katalizatora). Azot z cząsteczek organicznych tworzył amoniak wiązany przez kwas siarkowy w siarczan amonowy. Do roztworu soli amonowej dodawano ługu, wyługowany amoniak, wydestylowywano i chwytało do odmierzzonej ilości miarowanego kwasu. Nadmiar niezobojętnionego kwasu oznaczano przez miareczkowanie ługiem. Metoda była czasochłonna - mało odpowiednia dla analiz rutynowych. Ponadto należy wziąć pod uwagę, że ilości EUF-ekstrahowalnego N zawierają się zwykle pomiędzy 2-8 mg/100 g. Istnieje więc dość duże ryzyko błędu przy odwrotnym miareczkowaniu tak małych ilości.

Nową procedurą przeanalizowano pewne syntetyczne aminokwasy i inne związki azotu, aby sprawdzić, w jakiej mierze są one utleniane do NO_3^- .

Tabela 10. Wykrywalność azotu mierzonego jako NO_3^- w różnych związkach zawierających azot

Związek chemiczny	Stężenie azotu mg (dm^3)		Wykrywalność
	teoretyczne	obserwowane	
Chlorek amonowy	2,00	2,00	100%
Glicyna	2,00	2,09	104,5%
Asparagina	2,00	2,10	100%
Glutamina	2,00	2,02	101%
Alanina	2,00	2,02	101%
Lizyna	2,00	2,00	100%
Betaina	2,00	1,75	97,5%
Mocznik	2,00	2,20	100%
Trójetanoloamina	2,00	2,00	100%
Chlorek hydroksyloamoni	2,00	2,08	104%
Sulfarilamid	2,00	1,90	95%
Dwumetyloformamid	2,00	2,00	100%
Trójbutoamina	2,00	0,90	-
EDTA	2,00	2,00	100%
Azotan sodowy	2,00	2,00	100%
Azotan potasowy	2,00	2,00	100%
Siarczan hydrazyny	2,00	0,50	45%
Tiocyanian potasowy	2,00	1,95	97,5%

Rezultaty zaprezentowano w tabeli 10. Większość badanych związków azotu może być utleniona do NO_3^- w 90-100%, co pozwala na okreś-

lanie zawartego w nich azotu w formie NO_3^- . Jedyne siarczany hydrazyny $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ oraz trójbutyloamina $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ mogą być tylko częściowo utleniane do NO_3^- , co jednakże nie ma większego znaczenia, ponieważ związki te nie są znajdowane w glebie w mierzalnych stężeniach.

6.3.2. Zależności pomiędzy wynikami analiz EUF-N a wynikami innych metod oznaczania azotu glebowego

Nemeth /59/ badał korelację między EUF-NO_3^- i $\text{EUF-(N-NO}_3^-)$, tzn. $\text{EUF-ekstrahowalnego}$ azotu bez EUF-NO_3^- z wartościami N-Kjeldahla. W tym celu przeprowadzono eksperyment z różnymi glebami (działki o pow. 1 m^2), które uprawiano przez 10 lat w jednakowy sposób (jednakowe N-nawożenie, jednakowe zmianowanie). Otrzymane w tym doświadczeniu wyniki EUF-NO_3^- , $\text{EUF-(N-NO}_3^-)$ i Kjeldahl-N przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wartości EUF-N i Kjeldahl-N różnych typów gleb jednakowo nawożonych azotem przez 10 lat

Typ gleby	$\text{EUF-NO}_3^- (\text{mgN}/100 \text{ g})$		$\text{EUF-ekstrahowalny N}$ (bez NO_3^-) ($\text{mgN}/100 \text{ g}$)		Kjeldahl-N ($\text{mgN}/100 \text{ g}$)
	$20^\circ\text{C}, 200 \text{ V}$ (0-30 min.)	$80^\circ\text{C}, 400 \text{ V}$ (30-60 min.)	$20^\circ\text{C}, 200 \text{ V}$ (0-30 min.)	(30-60 min.)	
Czarnoziem	1,10	0,80	2,4	2,2	142
Pararędzina	0,80	0,51	1,7	1,5	50
Gleba płowa	1,00	0,54	2,4	2,0	91
Mada	0,80	0,60	1,7	2,0	116
Piasek humusowy	1,50	2,06	4,0	5,8	290

Istnieje korelacja pomiędzy EUF-NO_3^- i Kjeldahl-N:

$$\text{EUF-NO}_3^- - 20^\circ\text{C} = 0,0029 \text{ Kjeldahl-N} + 0,63, \quad r = 0,93^{**};$$

$$\text{EUF-NO}_3^- = 0,007 \text{ Kjeldahl-N} - 0,057; \quad r = 0,97^{***}.$$

Podobnie jak dla EUF-NO_3^- , występuje korelacja pomiędzy Kjeldahl-N i $\text{EUF-(N-NO}_3^-)$:

$$\text{EUF-(N-NO}_3^-) - 20^\circ\text{C} = 0,009 \text{ Kjeldahl-N} + 1,12, \quad r = 0,93^{**}.$$

$$\text{EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-)-80^\circ\text{C} = 0,018 \text{ Kjeldahl-N} + 1,14, \quad r = 0,97^{***}.$$

Powyższe korelacje nie są znajdowane często. Występują jedynie przy jednakowych warunkach klimatycznych i uprawowych. Pewien stopień korelacji zaobserwowano tylko pomiędzy frakcjami $\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 80^\circ\text{C}$ i N-Kjeldahla [26/]. Dla badanych ośmiu gleb z Malezji Nemeth [58/] stwierdził również korelację pomiędzy $\text{EUF}-\text{N}$ i wartościami N-Kjeldahla ($r=0,77^{**}$) oraz pomiędzy $\text{EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-)$ i wartościami N-Kjeldahla (lepsze dla 80°C → $r = 0,90^{***}$). Wiklicky [94/] i Nemeth [59/] zauważają, że $\text{EUF}-\text{N}$ stanowi jedynie około 1% N-Kjeldahla i może być uważany za łatwo mineralizowalny azot organiczny.

Nemeth [59/] stwierdził, że przy jednakowym N-nawożeniu i w jednakowych warunkach klimatycznych mogą być zaobserwowane korelacje pomiędzy $\text{EUF}-\text{NO}_3^-$ i $\text{EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-)$:

$$\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 20^\circ\text{C} = 0,30 \text{ EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-) - 20^\circ\text{C} + 0,29, \quad r = 0,98^{***};$$

$$\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 80^\circ\text{C} = 0,37 \text{ EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-) - 80^\circ\text{C} - 0,10, \quad r = 0,99^{***}.$$

Czynnikami, których zastosowanie powoduje zróżnicowany wzrost różnych $\text{EUF}-\text{N}$ jest gnojowica i błoto ściekowe [17,59/].

Tabela 12. Wartości $\text{EUF}-\text{NO}_3^-$ określone po żniwach roślin zbożowych dla gleb nawożonych azotem organicznym w postaci gnojowicy

Typ gleby	$\text{EUF}-\text{NO}_3^-$ (mgN/100 g)		Kjeldahl-N (mg/100 g)
	20°C (0-30 min.)	80°C (30-60 min.)	
Gleba płowa	4,74	0,90	139,4
Czarnoziem	6,64	0,92	175,5
Czarnoziem (bez nawożenia)	1,06	0,98	163,0

Z tabeli 12 widać, że zastosowanie N-organicznego w formie gnojowicy powoduje wzrost jedynie wartości $\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 20^\circ\text{C}$, a nie wpływa na $\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 80^\circ\text{C}$. Wprowadzenie gnojowicy nie wpływa także na frakcję $\text{EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-)$ zarówno w 20°C , jak i w 80°C . Zastosowanie błota ściekowego powoduje wzrost zarówno $\text{EUF}-\text{NO}_3^- - 20^\circ\text{C}$, jak i $\text{EUF}-(\text{N}-\text{NO}_3^-) - 20^\circ\text{C}$.

Wskazuje to, że błoto ściekowe wzbogaca glebę także w związki azotu, które nie są bezpośrednio utleniane do NO_3^- . W porównaniu ze wzrostem wartości $\text{EUF-N-20}^\circ\text{C}$ wzrost N-Kjeldahla był raczej mały. Stwierdzono, że dodatek błota ściekowego w mniejszym stopniu wpływał na wartości EUF-NO_3^- - 80°C niż na EUF-NO_3^- - 20°C (tab. 13). Harrach, Nemeth i Werner [26] zauważyli korelację pomiędzy EUF-NO_3^- - 20°C a zawartościami azotu nieorganicznego N_{min} ekstrahowanego 1% roztworem $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ [8] i określanego metodą podwójnej destylacji opisaną przez Gerlacha [19]. Zawartości EUF-NO_3^- były o około 0,4-0,8 mgN/100 g większe niż N_{min} :

$$\text{N}_{\text{min.}} = 0,95 \text{ EUF-NO}_3^- \text{-} 20^\circ\text{C} - 0,44, \quad r = 0,96^{***}.$$

Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy EUF-NO_3^- - 80°C i zawartością $\text{N}_{\text{min.}}$.

Tabela 13. Frakcje EUF-N (mgN/100 g) i wartości Kjeldahl-N przy różnych dozach błota ściekowego wprowadzonego w ciąg 10 lat

Błoto ściekowe (t/ha na rok)	EUF-NO_3^-		EUF-extract. N (minus EUF-NO_3^-)		EUF-N	Kjeldahl-N (mg/100 g)
	20°C	80°C	20°C	80°C		
0	0,75	0,54	4,87	5,80	11,96	126
5	2,55	0,65	5,70	5,70	14,30	140
15	5,96	0,66	7,22	7,40	21,24	167
30	7,54	1,02	7,73	7,70	23,99	171

6.3.3. Wpływ niektórych właściwości gleby na zawartość EUF-N

Zawartość potasu i fosforu

Jak pokazano w tabeli 14 różne dostarczanie potasu i fosforu do gleby, na której uprawiana jest winorośl prowadzi do zróżnicowania wartości EUF-NO_3^- [59]. EUF-NO_3^- - 20°C zmniejszają się ze zwiększeniem poziomu K i P w glebie. Związane jest to z tym, że winorośl, której dostarczane są optymalne ilości K i P pobiera więcej NO_3^- . Wartości EUF-NO_3^- - 80°C pozostają stosunkowo nie zmienione - okazują się tutaj funkcją

Tabela 14. Wpływ zmian w statusie K i P w glebie na wartości EUF-NO_3^- w doświadczeniach polowych

Gleba nr	EUF-K (20°C) mg/100 g	EUF-P (20°C)	EUF- NO_3^- (20°C) mgN/100 g	EUF- NO_3^- (80°C)	Kjeldahl-N
201	6,0	0,24	2,14	0,70	136,7
200	6,8	0,60	1,90	0,80	142,8
211	10,7	0,56	1,50	0,76	144,2
228	16,0	2,10	1,40	1,10	146,2

Tabela 15. Wartości EUF-NH_4^+ , EUF-NO_3^- i EUF ogólny-N piasków humusowych przy zmiennym napięciu i temperaturze (w mgN/100 g)

K- nawożenie		EUF-NH_4^+		EUF-NO_3^-		NH_4^+	NO_3^-	EUF-N ogólny	
		25°C (200 V)	80°C (400 V)	25°C (200 V)	80°C (400 V)	25°C (200 V)	80°C (800 V)	25°C (200 V)	80°C (800 V)
Piasek humusowy	50	0,6	1,0	1,1	1,9	1,7	2,9	2,4	3,4
2% frakcji ilastej	200	0,8	1,3	0,7	2,6	1,5	3,9	1,9	5,2
Piasek humusowy	50	1,1	1,3	1,1	1,2	2,2	2,5	2,6	3,5
3% frakcji ilastej	200	1,0	1,2	0,8	1,9	1,8	3,1	2,3	3,8

typu gleby (z wyjątkiem gleby nr 228). Często stwierdzano jednak, że wartości EUF-NO_3^- -80°C wzrastają ze zwiększeniem poziomu składników pokarmowych w glebie. Przykład tego podany jest w tabeli 15.

Tabela 15 pokazuje, że ilości efektywnie dostępnego N-NO_3^- ekstrahowane w 25°C przy 200V są niższe dla gleb, które otrzymały większe dawki potasu nawozowego (200 kg/ha). Jest to prawdopodobnie spowodowane większym poborem azotu przy możliwości większego poboru potasu przez rośliny. Występuje to szczególnie w wypadkach, gdy wzrost zawartości potasu w glebie znacznie wpływa na wzrost wydajności. Sytuacja jest odwrotna dla 80°C i 400V. Dla gleb z większym K-nawożeniem wartości

EUF-NO_3^- i $\text{EUF-N}_{\text{org}}$ są wyższe. Ponieważ wzrost roślin i wydajność była lepsza dla 200 kg/ha można przyjąć, że w glebie pozostały większe ilości szczątków roślinnych będących źródłem możliwych do uwolnienia w 80°C i przy 400 V rezerw azotu ($\text{EUF-(N-NO}_3^-)\text{-}80^\circ\text{C-400 V}$). Nie wiemy, z jakich związków azotu pochodzą znaczne ilości EUF-NO_3^- otrzymywane w 80°C i 400 V. Wspomniano, że nie pochodzą one z aminokwasów. Wydaje się nieprawdopodobne, że jest to rozpuszczalny NO_3^- , ponieważ rozpuszczalne jony NO_3^- były już wyekstrahowane w 20°C i 200 V. Możliwe jest anodowe utlenianie do NO_3^- niskocząsteczkowych związków azotu, ale tego jeszcze nie udowodniono.

Wartość pH i stężenie metali ciężkich

Wpływ pH i stężenia metali ciężkich w roztworze glebowym na skład frakcji EUF-N opisano dla ośmiu gleb tropikalnych Malezji [58,60] oraz dla ośmiu gleb z południowych Indii [60].

Pokazano [60], że przy niskich wartościach pH (3,2-3,7) stosunek $\text{EUF-N}_{\text{org}}/\text{EUF-NO}_3^-$ może osiągać ekstremalnie wysokie wartości (60-80). Oznaczanie zawartości metali ciężkich w tych glebach dało 160-320 mg kg^{-1} rozpuszczalnego i łatwo desorbowanego Al, 14-19 mg kg^{-1} Fe i 11-14 mg kg^{-1} Mn. Wskazuje to, że nitryfikacja jest prawdopodobnie hamowana przez obecność znacznych ilości metali ciężkich. Stwierdzono także, że stosunek $\text{EUF-N}_{\text{org}}/\text{EUF-NO}_3^-$ był niski (1,0-0,4) przy wartościach pH = 4,0, kiedy to stężenia Al i Fe w glebie były znacznie niższe od występujących przy pH = 3,2.

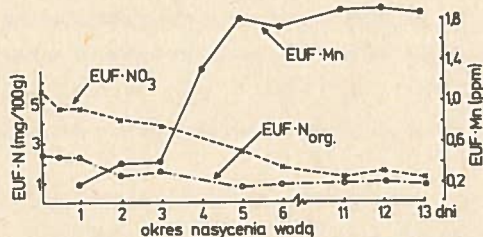
W glebach o niskim pH ($\text{EUF-Ca-}80^\circ\text{C} \approx 5 \text{ mg/100 g}$). Jak widać z tabeli 16 istnieją dość ściśle korelacje pomiędzy EUF-Mn i stosunkiem $\text{EUF-N}_{\text{org}}/\text{EUF-NO}_3^-$. Stosunek ten wzrasta, tj. aktywność mineralizacyjna zmniejsza się ze wzrostem zawartości EUF-Mn . Wysokie zawartości EUF-Mn mogą także występować w glebach bogatych w CaCO_3 ($\text{EUF-Ca-}80^\circ\text{C} > 40 \text{ mg/100 g}$). Wskazywałoby to jednak na przejściowo przeważające w danej glebie warunki redukujące (patrz rozdz. 6.6.2). Jak pokazujemy dalej warunki te wpływają także na frakcje EUF-N .

Tabela 16. Zależności pomiędzy wartością stosunku $\text{EUF-N}_{\text{org.}}/\text{EUF-NO}_3^-$ a wartościami EUF-Mn kwaśnych gleb z południowych Indii

Numer próbki	$\frac{\text{EUF-N}_{\text{org.}}}{\text{EUF-NO}_3^-}$	$\Sigma \text{EUF-N}$ (mg/100 g)	EUF-Mn (ppm)	pH (CaCl_2)	$\text{EUF-Ca-80}^\circ\text{C}$ (mg/100 g)
1	0,58	6,82	1,3	4,0	3,2
2	0,74	7,42	1,8	4,1	1,8
3	0,87	6,81	1,6	4,1	3,5
4	1,19	3,98	1,7	4,4	2,4
5	1,20	3,70	2,0	4,2	0,3
6	1,33	3,83	2,4	4,1	1,3
7	3,00	7,06	11,2	4,6	3,0
8	4,00	2,80	18,6	4,7	3,2

Warunki redox

W celu przebadania wpływu warunków redox na frakcje EUF-N nasycano próbki glebowe wodą (pF w przybliżeniu 1,8-2,0), przykryto aby uniknąć strat związanych z parowaniem i pozostawiono na kilka dni [60]. Rezultaty przedstawiono na rysunku 32. Widać, że zawartości



Rys. 32. Wpływ okresu nasycenia gleby wodą na frakcje EUF-N i EUF-Mn

EUF-NO_3^- i $\text{EUF-N}_{\text{org.}}$ do szóstego dnia nasycania wodą zmniejszają się. Później zmiany są trudno mierzalne. Wilgotne próbki glebowe nie powinny być zatem przetrzymywane w plastikowych opakowaniach więcej niż dzień przed analizą. W przeciwnym wypadku oczekiwane mogą być znaczne straty azotu.

6.3.4. Wyznaczanie ilości łatwo dostępnego azotu w glebie

Nemeth [57] podaje, że na podstawie prób przeprowadzanych w ciągu kilkunastu lat można obliczyć ilość azotu dostarczanego roślinom przez glebę w następujący sposób:

$$N_{\text{dost.rośl. przez glebę}} = N_{\text{pobór}} - N_{\text{nawozowy}}$$

Tak więc dostarczanie azotu przez glebę może być wyrażone w kg/ha. Liczne, przeprowadzane w Austrii w kilku miejscach, doświadczenia polowe pozwoliły stwierdzić, że 1 mg N/100 g (mierzony jako EUF-NO_3^- - 20°C w glebie po żniwach roślin zbożowych jest równoważny 90 kg N/ha. Jednakże badania prowadzone w innych krajach Europy i w USA pokazały, że zależnie od warunków klimatycznych i uprawowych 1 mg EUF-NO_3^- - 20°C nie odpowiada w sposób dostatecznie dokładny 90 kg N/ha. Dalsze badania [94] pokazały, że łatwo dostępne ilości azotu mogą być dokładniej obliczone na bazie EUF-N . W tym wypadku 1 mg EUF-N /100 g odpowiada 30 kg N/ha.

Tabela 17. Obliczanie ilości łatwo dostępnego azotu w różnych glebach jednakowo nawożonych azotem

Typ gleby	EUF-NO_3^- - 20°C (mg N/100 g)	Łatwo dostępny N (kg N/ha)	$\text{EUF-N-}20^\circ\text{C}$ (mg N/100 g)	Łatwo dostępny N (kg N/ha)
Czarnoziem	$1,1 \times 90 =$	90	$3,5 \times 30 =$	105
Pararędzina	$0,8 \times 90 =$	72	$2,5 \times 30 =$	75
Gleba płowa	$1,0 \times 90 =$	90	$3,4 \times 30 =$	102
Mada	$0,8 \times 90 =$	72	$2,5 \times 30 =$	75
Piasek humusowy	$1,50 \times 90 =$	135	$5,5 \times 30 =$	165

Przykład obliczeń ilości azotu glebowego dostępnego dla roślin zarówno na podstawie EUF-NO_3^- , jak i $\Sigma\text{EUF-N}$ podano w tabeli 17. Jak widać, możliwe jest obliczenie ilości łatwo dostępnego azotu w glebie w jednakowych warunkach klimatyczno-uprawowych przez użycie zarówno frakcji EUF-NO_3^- , jak i $\Sigma\text{EUF-N}$. Stwierdzenie to jest oparte na obserwacji, że w tym wypadku istnieje ścisła korelacja pomiędzy EUF-NO_3^- i

EUF-(N-NO₃⁻). Korelacja ta zależy od istnienia równowagi pomiędzy różnymi frakcjami EUF-N. Równowaga ta może być zaburzona np. przez wymywanie NO₃⁻ albo przez dodanie dużej ilości NO₃⁻ w formie gnojowicy. Jeżeli równowaga nie istnieje, to frakcje EUF-NO₃⁻ nie mogą być używane do obliczania ilości łatwo dostępnego azotu glebowego. Polecane jest obliczanie ilości łatwo dostępnego azotu na podstawie Σ EUF-N i przyjęcie za podstawę obliczeń równoważności 1 mg Σ EUF-N/100 g i 30 kg N/ha /94/. Ilość ta obliczana za pomocą EUF-NO₃⁻ jest zaniżana w wypadku wymywania NO₃⁻ ponieważ łatwo rozpuszczalne organiczne związki azotu, z których przez mineralizację formowany jest azot dostępny dla roślin, nie są tak łatwo usuwane przez wymywanie jak jony NO₃⁻. W wypadku zastosowania gnojowicy ilość ta jest zawyżana, jako że gnojowica nie powoduje wzrostu ilości EUF-(N-NO₃⁻).

6.3.5. Szacowanie zapotrzebowania N-nawozowego za pomocą EUF

Aby produkcja roślinna była ekonomicznie opłacalna, konieczny jest dostatecznie wysoki poziom N-nawożenia. Zbyt duże nawożenie może jednak doprowadzić do zmniejszenia jakości i wydajności plonów, a tym samym do zmniejszenia zyskowności uprawy. Może ono także zanieczyszczać środowisko (wymywanie azotanów do wód głębinowych). Bardzo ważne jest dla tego precyzyjne określenie zaleceń N-nawozowych. Dąży się do tego, aby nie tylko osiągnąć zaspokojenie zapotrzebowania roślin na azot, ale także zapewnić jego maksymalną utylizację. Szacowanie zapotrzebowania N-nawozowego jest szczególnie trudne ze względu na mnogość czynników wpływających na dynamikę azotu glebowego. Istotne znaczenie ma niemożliwość przewidywania warunków wpływających na procesy mikrobiologiczne, w których mineralizowany jest organiczny azot glebowy.

Za pomocą techniki EUF oznacza się zarówno azot glebowy występujący w formie NO₃⁻ i NH₄⁺, jak i łatwo mineralizowalny azot organiczny. Umożliwia ona otrzymanie informacji zarówno o chwilowej, jak i potencjalnej dostępności azotu /57/.

Przyjęto, że łatwo dostępny azot ekstrahowany jest przez EUF w 20°C przy 200 V, a wyniki ekstrakcji w 80°C i przy 400 V dają informację o uwalnianiu azotu z rezerw /26,64/.

Liczne badania Nemetha /56/ oraz Nemetha i Wiklicky'ego /68/ wskazują, że zawartości EUF-N w różnych glebach wykazują od wiosny do jesieni charakterystyczny przebieg zależnie od uprawianych roślin i N-nawożenia. Dla roślin zbożowych np. wartości EUF-N zmniejszają się w sposób ciągły od połowy marca do maja /56/ bądź czerwca /68/. Stopień zmniejszania zależy tak od ilości azotu usuwanego przez rośliny, jak i wprowadzanego przez nawożenie. Potem wartości EUF-N pozostają stosunkowo stałe. Zauważa się równowagę zależną od poziomu nawożenia pomiędzy usuwaniem azotu przez rośliny, N-mineralizację i wbudowywaniem azotu w biomasę gleby /57,60/.

Okres ten uznaje się za dogodny do pobierania próbek glebowych w celu oznaczenia EUF-N. Im wyższa jest w miesiącach letnich zawartość EUF-N, tym większe ilości azotu będą dostarczane roślinom w roku następnym /95,96/.

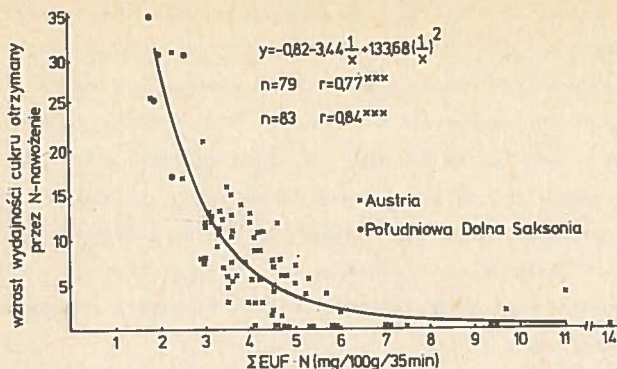
Nemeth /56/ podaje o istnieniu korelacji pomiędzy wartościami EUF-N (EUF-NO_3^- -20°C + EUF-NO_3^- -80°C) mierzonymi na wiosnę, a wartościami EUF-N z lata poprzedniego roku ($r = 0,90^{***}$).

Stwierdzono znaczne korelacje pomiędzy wartościami EUF-N dla warstwy powierzchniowej gleby mierzonymi w lecie roku poprzedzającego rozpoczęcie eksperymentu a usuwaniem azotu przez rośliny zbożowe oraz wielkościami plonów buraków cukrowych, kukurydzy i pszenicy /57/.

Wartość $\Sigma \text{EUF-N}$ pozwala lepiej szacować zapotrzebowanie N-nawozowe niż frakcje EUF-NO_3^- /60, 65/. Doświadczenie przeprowadzone w Austrii w latach 1979-1981 wykazało ściśle korelacje pomiędzy $\Sigma \text{EUF-N}$ próbek glebowych pobieranych z warstwy powierzchniowej gleby w lecie roku poprzedzającego uprawę buraków cukrowych a wzrostem wydajności otrzymanym przez N-nawożenie /95,96/. Korelacje te są lepsze dla gleb głębokich ($r=0,77^{***}$) niż dla płytkich ($r = 0,59^{***}$). Rezultaty badań przeprowadzonych w Dolnej Saksonii /76/ okazują się potwierdzać wyniki otrzymane w Austrii. Współczynnik korelacji dla połączonych rezultatów doświadczeń wyniósł $0,84^{***}$ (rys. 33).

Wiklicky /94/ podaje następujący przykład obliczania zapotrzebowania na azot nawozowy za pomocą wartości $\Sigma \text{EUF-N}$:

- oczekiwany N pobór przez buraki cukrowe wynosi w przybliżeniu 220-250 kg N/ha,



Rys. 33. Zależność pomiędzy wartościami EUF-N dla warstwy powierzchniowej gleby w roku poprzedzającym uprawę buraków cukrowych (próbki pobierano w lecie) a wzrostem wydajności cukru osiągniętym przez N-nawożenie w doświadczeniach przeprowadzonych w Austrii (1979, 1980, 1981) i w Południowej Dolnej Saksonii (1981)

- 1 mg $\Sigma \text{EUF-N}$ odpowiada około 40 kg N/ha,
- jeżeli gleba zawiera 3 mg $\Sigma \text{EUF-N}$, oznacza to, że dostępnych jest $3 \times 40 = 120$ kg N/ha,
- ilość N-nawozu, który ma być zastosowany wynosi $220 - 120 = 100$ kg N/ha.

(Zużytkowanie azotu z nawozów mineralnych szacuje się na 70% dla do 80 kg N/ha i 60% dla powyżej 80 kg N/ha. Powyższe obliczenia stosuje się dla gleb o głębokości 60-100 cm; dla gleb, w których obszar penetracji korzeniowej jest płytszy poleca się dodatek 30-50 kg N/ha).

6.4. Wapń

6.4.1. Analiza EUF-Ca

Ilość wapnia EUF-desorbowlanego przy 50-200, a nawet 400 V jest zwykle niższa niż zawartość w glebie Ca-ekstrahowlanego za pomocą NH_4Cl /56/. Podwyższanie temperatury do 80°C powoduje zwiększanie ilości EUF-desorbowlanego Ca. Mimo to ilości te są niższe od zawartości wapnia wymiennego. Wyjątek stanowią gleby zawierające CaCO_3 .

Przyczyną opisanego zjawiska jest to, że część niezdesorbowanych jonów Ca^{+2} wędruje do anody razem z minerałami ilastymi. Wiemy, że szybkość przenoszenia jonów Ca^{+2} jest niższa od szybkości przenoszenia jonów K^+ i Na^+ . Po desorpcji jonów K^+ , Na^+ i częściowej desorpcji jonów Ca^{+2} , Mg^{+2} oraz jonów metali ciężkich minerały ilaste, jako że mają ładunek ujemny, wędrują do anody. Tam pozostają na sączku jako osad anodowy. Przez to dalsza desorpcja jonów z tych minerałów jest utrudniona. Dlatego za pomocą EUF można oznaczyć jedynie część wymiennego wapnia.

Przebieg krzywych EUF-Ca zależy od rezerw wapnia, zawartości i typu humusu, zawartości CaCO_3 i stężenia anionów w roztworze glebowym. Jeżeli te właściwości gleby zmieniają się znacznie, krzywe EUF-Ca mogą być bardzo różne przy porównywalnych ilościach wymiennego wapnia [54]. W większości wypadków stężenie jonów Ca^{+2} w roztworze glebowym jest dostateczne dla dostarczania wapnia roślinom. Status wapnia w glebie może jednak wpływać na efektywną dostępność innych składników pokarmowych. Rezerwy EUF-Ca powinny być dlatego brane pod uwagę przy szacowaniu dynamiki składników pokarmowych w glebie, szczególnie jeśli chodzi o fosfor, mangan i inne pierwiastki śladowe (pod pojęciem dynamiki składników pokarmowych rozumiemy dostarczanie ich z gleby do korzeni roślin poprzez roztwór glebowy).

Rezerwy Ca^{+2} mogą być łatwo określone za pomocą EUF, a ściślej za pomocą frakcji ekstrahowanej w 80°C przy 400 V [56, 57]. W tym warunkach następuje szybkie rozpuszczanie CaCO_3 , przyspieszona jest także desorpcja jonów Ca^{+2} z gleby. Nemeth [57] podaje, że jeżeli ilości EUF-Ca- 80°C -200 V- (20-35 min.) są dwukrotnie większe od wielkości EUF-Ca- 20°C -400 V- (0-20 min.), badana gleba zawiera łatwo rozpuszczalny CaCO_3 . Jeżeli EUF-Ca- 80°C -400 V- (20-35 min.) jest niższe niż 10 mg/100 g [57] lub EUF-Ca- 80°C -400 V- (30-35 min.) jest niższe niż 2 mg/100 g [59], to badana gleba zawiera mało rezerw wapnia. W takich wypadkach istnieje możliwość toksyczności występujących w glebie metali ciężkich.

6.4.2. Obliczanie fizjologicznego zapotrzebowania na wapnowanie

Ograniczony wzrost roślin w glebach kwaśnych jest wynikiem nie tyle wysokiego stężenia jonów H^+ , co toksyczności jonów Al, Fe, Mn, Zn.

Fizjologiczne zapotrzebowanie gleby na wapnowanie jest dlatego określone przez potrzebę zmniejszenia toksycznego stężenia tych metali. O ile gleba zawiera zbyt małe rezerwy wapnia, ryzyko toksyczności wzrasta. Ważna jest wtedy znajomość łatwo desorbowanych ilości wspomnianych metali. Wapnowanie jest szczególnie zalecane, jeżeli występują duże ($>5 \text{ mg kg}^{-1}$) ilości EUF-desorbowalnego Al, Fe, Mn itd.

Im wyższe są zawartości frakcji ilastej, tym mniej metali przy takiej samej ich zawartości może zostać EUF-zdesorbowanych w danym czasie. Dlatego ze wzrostem zawartości frakcji ilastej należy zastosować większe ilości CaO bądź $CaCO_3$ w celu zdezaktywowania metali ciężkich nieekstrahowalnych przez EUF w czasie 35 min. rutynowej analizy.

Na podstawie wielu doświadczeń opracowano tabelę 18 pokazującą ilości CaO (t/ha) potrzebnego do wyeliminowania toksyczności metali ciężkich w zależności od wartości EUF-Fe i Mn oraz od zawartości frakcji ilastej [57]. Ponieważ zawartość frakcji ilastej może być także określana za pomocą EUF, technika ta nadaje się do określania fizjologicznego zapotrzebowania na wapnowanie. Nemeth [57] podaje, że objawy toksyczności metali ciężkich stwierdzano u koniczyny, gdy EUF-Fe i EUF-Mn (dla różnych typów gleb) osiągały 15 mg/kg^{-1} . Wydajność koniczyny w eksperymentach wazonowych zmniejszyła się o około 70% przy 40 ppm Mn i Zn. Granica toksyczności dla EUF-Cu wynosi 4 mg kg^{-1} .

Tabela 18. Ilości CaO wymagane do wyeliminowania toksyczności metali ciężkich

EUF-Fe i -Mn w ppm/35 min.	Zapotrzebowanie na CaO (t/ha)			
	1,5	2,0	2,5	3,0
15	0,75	1,0	1,5	2,0
10	0,50	0,75	1,0	1,5
5				
	10	20	30	40
	Zawartość frakcji ilastej (%)			

Tabela 19. Szacowanie fizjologicznego zapotrzebowania na wapnowanie (CaO w t/ha) na podstawie wartości EUF-Ca i zawartości frakcji ilastej w glebie

mg/100 g		Zapotrzebowanie na CaO (t/ha) dla różnych zawartości frakcji ilastej w glebie		
EUF-Ca-80°C (30-35 min.)	EUF-Ca-20°C (0-30 min.)	10%	10-20%	20-30%
< 2,0	< 10,0	2,0	5,0	8,0
2-5	10-15	1,0	3,0	4,0
5-10	20-30	0,5	2,0	3,0
10-15	30-40	-	1,0	1,5
15-20	50-55	-	0,5	1,0
> 20	> 60	-	-	-

Jeżeli nie mierzy się zawartości metali toksycznych dla oszacowania zapotrzebowania na CaO wystarczająca jest znajomość rezerw Ca w 80°C i zawartość minerałów ilastych [59]. Zalecane ilości CaO mogą być odczytane z tabeli 19 [59]. Widać, że ilości CaO, jakie muszą być zastosowane dla osiągnięcia wymaganych wielkości EUF-Ca-20°C (60 mg/100 g) i EUF-Ca-80°C (20 mg/100) zależą od zawartości frakcji ilastej.

6.5. Magnez

Nemeth [57] twierdzi, że w glebie jest dostateczna dla rozwoju roślin ilość magnezu, gdy suma ilości magnezu otrzymanego za pomocą elektroultrafiltracji (na sączku i w filtracie) jest większa niż 5 mg/100 g/35 min. Podobnie Wiklicky [94] podaje, że dla osiągnięcia wysokiej wydajności buraków cukrowych (9 t cukru/ha) EUF-Mg powinno wynosić 3-5 mg/100 g gleby. Mercik [48] nie stwierdził objawów niedoboru magnezu u żyta uprawianego na glebie, dla której wartość EUF-Mg warstwy 0-25 cm wynosiła 1,7-2,0 mg/100 g, a warstwy 50-70 cm 1,8-2,2 mg/100 g. Zauważył natomiast te objawy na początku okresu wegetacyjnego żyta uprawianego na glebie, dla której odpowiednie wartości wynosiły 0,9 i 1,6 mg/100 g. Objawy te z czasem znikwały i nie zaobserwowano znacznych różnic w wydajności żyta dla dwu opisanych doświadczeń.

Przyczyną tego mogła być wyższa zawartość magnezu w warstwie gleby 50-70 cm.

Stwierdzono [56,57/] znaczne korelacje pomiędzy $\text{EUF-Mg-20}^{\circ}\text{C-200 V}$ - (0-30 min.) i ilością magnezu ekstrahowanego z gleby za pomocą 0,025 N roztworu CaCl_2 . Jednakże równania regresji (równania prostych) dla próbek glebowych z doświadczeń polowych i dla próbek z doświadczeń wazonowych są różne. Zauważono, że stosunek zaadsorbowanego magnezu do rozpuszczonego przy równych ilościach wymiennego Mg w glebie jest niższy dla próbek z eksperymentów wazonowych. Mattson [53/] podaje, że wartości $\text{EUF-Mg-20}^{\circ}\text{C}$ nie wykazują możliwości do zdefiniowania zależności od ilości magnezu ekstrahowanego za pomocą 1 N KCl bądź 1 N octanu amonowego.

Eifert, Varnai i Szőke [14/] donoszą, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy EUF-Mg i zawartością magnezu w liściach winogron. Stwierdzili oni [15/], że wyniki EUF-K , EUF-Mg i EUF-Ca odzwierciedlają proporcje K do $\text{Mg} + \text{Ca}$ w liściach winogron. Metody analizy konwencjonalnej (ekstrakcja Al młeczanem amonu, CaCl_2) nie są zdolne do wykrycia tych zależności.

6.6. EUF metali ciężkich

6.6.1. Problemy analizy EUF metali ciężkich

Jedynie część zawartych w glebie metali ciężkich może być ekstrahowana za pomocą EUF, jedynie bowiem rozpuszczalne i desorbowalne jony mogą przemieszczać się w polu elektrycznym. Uznaje się, że właśnie te frakcje metali ciężkich są dostępne dla roślin [58/]. Oznaczanie polega na analizie tlenków i wodorotlenków metali osadzonych na katodzie i filtrze katodowym (tzw. frakcja kwasowa [81/]). W wypadku obecności w roztworze glebowym manganu, osad na filtrze katodowym ma barwę brunatną, prawdopodobnie na skutek tworzenia się hydratowanego tlenku Mn^{IV} . Żelazo pozostaje na filtrze katodowym jako czerwono-brunatny $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jeżeli roztwór glebowy zawiera jony miedzi osad na filtrze katodowym ma barwę szaroczną (CuO) i częściowo żółtą (Cu_2O). Cynk daje biały osad na filtrze katodowym, jako że zarówno $\text{ZN}(\text{OH})_2$, jak i ZnO są białe.

Metale ciężkie mogą częściowo rozpuszczać się w alkalicznym roztworze przykatodowym, tworząc znajdowane w filtracie katodowym związki kompleksowe [59,81]. Jest to przyczyną dość słabej odtwarzalności wyników. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na przykład może częściowo rozpuszczać się w alkalicznym roztworze przykatodowym: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Zależnie od wartości pH roztworu część cynku może dzięki temu przechodzić do filtratu katodowego [56]. Mohr badał proces EUF-ekstrakcji łatwo rozpuszczalnego Fe i innych metali ciężkich z różnych substratów [50]. W jego doświadczeniach (35 próbek gleby i torfu po trzy powtórzenia każda) średnie względne odchylenie standardowe dla żelaza wynosiło 29,1%, a dla magnezu 20,5%. Dla niektórych próbek wartości tych odchyleń osiągały nawet 50%. Mohr znajdował Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd i Cr zarówno na filtrach, jak i w ekstraktach. Odtwarzalność frakcji kwasowej poprawia się przy dodatkowym użyciu filtru z włókna szklanego [81] (zob. rozdz. Aparat EUF).

Sheehan [81] badała przyczyny znajdowania Zn, Mn i Mg w ekstraktach przy elektroultrafiltracji wody destylowanej. Stwierdziła, że główną przyczyną zanieczyszczeń cynkiem, manganem i w mniejszym stopniu magnezem są elementy grzewcze. Możliwość usunięcia śladów tych metali przez długotrwałe moczenie elementów grzewczych w kwasie wymaga zbadania. Gumowe pierścienie również zawierają Zn, Mn i Mg oraz są źródłem zanieczyszczeń. Filtr trójocianowy i filtr z włókna szklanego zawierają Zn i Mg. Spośród wymienionych metali w badanych przez Sheehan elementach najwięcej jest cynku. Mohr [50] stosował kwarcowe mieszadło, grzałkę i termostat w celu uniknięcia zanieczyszczeń próbki metalami pochodzącymi z tych części. Wymieniony autor podaje, podobnie jak Sheehan, że pierścienie gumowe przytrzymujące filtry przy elektrodach zawierają cynk i otrzymane wartości EUF-Zn nie są pewne. Według niego powinny być stosowane dlatego pierścienie silikonowe. W celu sprawdzenia przydatności metody do analizy metali ciężkich Mohr przeprowadził dwie ślepe próby:

1°. Analizował zawartość metali ciężkich w filtrze moczonym wcześniej przez 15 godz. w wodzie destylowanej. Wykrył $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ Fe, $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$ Mn i $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu.

2°. Przeprowadził EUF-ekstrakcję wody destylowanej. Ekstrakty nie zawierały mierzalnych ilości Fe, Mn i Cu. Analiza filtrów wykazała natomiast 0,12 mg kg⁻¹ Fe, 0,023 mg kg⁻¹ Mn i 0,025 mg kg⁻¹ Cu. Ilości te mogą pochodzić z wody, nie należy jednak wykluczać, że część ich pochodzi z filtrów.

Mohr odejmował powyższe wartości od wyników EUF metali ciężkich.

6.6.2. Mangan

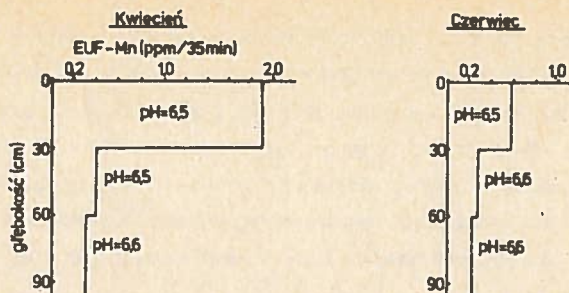
Ilości manganu niezbędne dla roślin są niewielkie, natomiast nadmiar tego składnika jest toksyczny. Większość manganu w roztworze glebowym występuje w formie Mn⁺² /18/. Wiklicky donosi /94/, że dla osiągnięcia wysokiej wydajności buraków cukrowych (9 t cukru/ha) wartości EUF-Mn powinny zawierać się w zakresie 0,1-0,3 mg kg⁻¹. Zawartości EUF-Mn w glebie można obliczyć przez wapnowanie. Wspomniany autor podał równanie zależności wartości EUF-Mn i EUF-Ca-20°C /94/:

$$y = 74,41 - 4,8x; \quad r = -0,77^{***},$$

$$y = \text{EUF-Ca (mg/100 g w } 20^{\circ}\text{C)},$$

$$x = \text{EUF-Mn (mg kg}^{-1}\text{)}.$$

Znaczne wartości EUF-Mn gleby bogatej w wapń wskazują na przejściowe zaistnienie przewagi warunków anaerobowych w tej glebie, związane głównie z niewłaściwą jej uprawą /59/. Nemeth /59/ podaje przykład doświadczenia, którego wyniki zinterpretować można na podstawie przedstawionego stwierdzenia. Dla gleby płowej pochodzącej z lessu zmierzono zawartości EUF-Mn i pH w kwietniu i czerwcu. Wyniki podano na rysunku 34. Widać, że chociaż wartości pH praktycznie nie wykazują zmian w profilu, najwyższe wartości EUF-Mn znajdowano w warstwie 0,30 cm. Duże wartości EUF-Mn nie były więc wynikiem wysokiego stężenia jonów H⁺. Wiosną, w roku, w którym pobrano próbki, gleba była zbyt mokra i w jej wierzchniej warstwie przwazały warunki anaerobowe - zawartość EUF-Mn wzrosła. W czerwcu, kiedy gleba nie była już tak mokra i nie było przewagi warunków anaerobowych, wartości EUF-Mn w warstwie powierzchniowej gleby zmniejszyły się. Varnai, Eifert, Szűke /90/ podobnie jak Nemeth upatrują przyczyn okresowego podwyższenia wartości EUF-Mn w wystąpieniu przejściowych warunków anaero-



Rys. 34. Wartości EUF-Mn dla różnych głębokości gleby płowej (grey-brown luvisol), w której wystąpiły przejściowe warunki anaerobowe (warstwa powierzchniowa)

bowych. Sprawdzili oni doświadczalnie, że wapnowanie (podwyższanie pH gleby) obniża wartości EUF-Mn i sprawia, że zmniejsza się zawartość manganu w liściach winogron. Podali oni prostoliniową zależność pomiędzy EUF-Mn a zawartością manganu w liściach winogron [15]. Stwierdzono także znaczne korelacje pomiędzy wartościami EUF-Mn a zawartością manganu w korzeniach i liściach buraków cukrowych [94] oraz w koniczynie [56]. Eifert, Varnai i Szőke [15] zauważyli także, że duże ilości K-nawozowego powodują wzrost EUF-Mn. Natomiast intensywne K-nawożenie z jednoczesnym wapnowaniem nie wpływa na wartości EUF-Mn. Simonis i Nemeth [83] badali wpływ wielkości różnych frakcji EUF na pobór potasu przez rajgras. Zauważyli, że przy bardzo dużej zawartości EUF-Mn (30 mg kg^{-1}) pobór potasu przez rajgras jest stosunkowo niski, pomimo że wartości EUF-K- 20°C i EUF-N_{org} nie są zbyt niskie (odpowiednio 10 mg/100 g i 15 mg/100 g).

Zauważmy jeszcze, że wartości EUF-Mn można powiązać z szybkością mineralizacji azotu organicznego w glebie (zob. rozdz. EUF-N). Natesan i współaut. [53] podają, że wartości EUF-Mn nie wykazują określonej zależności z rozpuszczalnym w wodzie, wymiennym i redukwalnym manganem.

6.6.3. Wartości EUF-Zn

Mohr [50] donosi, że wartości EUF-Zn ekstrahowane z różnych substratów nie wykazywały prosto definiowalnej zależności od ilości ekstraho-

wanej za pomocą 2N HCl. Zawartości cynku w liściach roślin w znacznej mierze odpowiadały ilościom otrzymywanym przez EUF. Ścisłe korelacje obserwowano pomiędzy wartościami EUF-Zn i poborem cynku przez koniczynę [49,51]. Zauważono, że przy danej zawartości EUF-Zn pobór cynku zmniejsza się ze wzrostem zawartości potasu w koniczyźnie. Według Wiklicky'ego, dla osiągnięcia optymalnej wydajności buraków cukrowych, wartości EUF-Zn powinny zawierać się w granicach 0,1-0,3 mg kg⁻¹/94/.

6.6.4. Oznaczanie boru w filtratach EUF. Zapotrzebowanie na B-nawozowy

Stężenie boru w filtratach EUF jest zwykle bardzo niskie. Kutschalissberg i Prillinger [36] podają, że bor można określać fotometrycznie, stosując 1,1 dwuantrymid 1,1'-dwantrymid w stężonym H₂SO₄ ma barwę żółtozieloną. Bor w warunkach bezwodnych powoduje zmianę tego koloru na niebieski. Azotany nawet w bardzo małych stężeniach dają kolor brązowy, który może być stłumiony przez dodatek fenolu do kwasu siarkowego. Materia organiczna oddziałuje w podobny sposób i dlatego metody nie można zastosować dla próbek glebowych zawierających więcej niż 3% materii organicznej Azometyn H (CH₃ - N = N - CH₃) bardzo czuły na bor, nie jest czuły na materię organiczną. W wodnym roztworze daje z borem barwę żółtą. Absorbancję odczytuje się przy 420 nm. Maksymalne natężenie barwy występuje po 1,5-2 godz. od sporządzenia roztworu. Oznaczenie nie jest tak czułe jak przy stosowaniu 1,1'-dwantrymidu, ale jest łatwiejsze do wykonania i nie ma na niego wpływu zawartość w próbce materii organicznej.

Tabela 20. Zapotrzebowanie na bor nawozowy w zależności od EUF-B-20°C

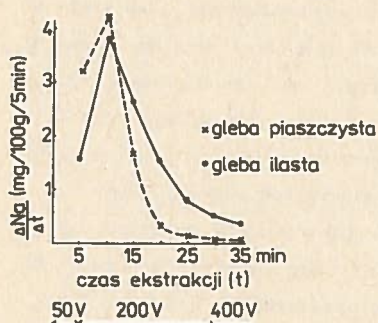
EUF-B-zawartość (mg kg ⁻¹)	Zapotrzebowanie na B (w kg/ha)
0,0-0,47	4,0
0,48-0,93	3,0
0,94-1,2	2,0

Wiklicki [94] wskazał na istnienie korelacji pomiędzy wartościami EUF-B (zarówno 0,30 min. jak i 0,35 min.) a zawartością boru w liś-

ciach buraków cukrowych. Podał on tabelę służącą do wyznaczania zapotrzebowania na bor nawozowy w zależności od $\text{EUF-B-20}^{\circ}\text{C}$ (tab. 20).

6.6.5. Frakcje EUF-Na

Analiza gleby ze względu na sól ma małe znaczenie, gdyż wszystkie gleby zawierają znacznie więcej sodu niż wynosi przypuszczalne zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek. W przeciwieństwie do EUF-K krzywe EUF-Na mają tylko jeden wyraźny pik po pięciu min. analizy [56,57]. Szybkości desorpcji są bowiem stosunkowo niskie, kiedy napięcie wzrasta 200-400 V (rys. 19). Całkowita desorpcja Na zarówno z ilastych, jak i piaszczystych gleb następuje w ciągu 35 min. Większość sodu jest już uwolniona po pierwszych 10 min. analizy. Bieg krzywych EUF-Na jest podobny dla gleb zawierających różne typy minerałów ilastych, jako że jon Na^+ nie jest przez nie selektywnie wiązany.



Rys. 35. Krzywe EUF-Na gleb o równej zawartości Na-wymennego

nia z ich rezerwami, lecz z obniżoną prędkością przenoszenia [56]. Opracowanie krzywych Na-desorpcji w praktyce analiz glebowych jest dość proste. Ilość wymiennego sodu jest równoważna ilości desorbowanej podczas 30 min. (200 V, 20°C) [57]. Występuje znaczna, niezależna od zawartości i rodzaju minerałów ilastych korelacja pomiędzy wymiennym Na i stężeniem sodu w roztworze glebowym [46].

Rysunek 35 pokazuje, że ze wzrostem zawartości minerałów ilastych w badanych glebach szybkość przenoszenia sodu do komory zewnętrznej zmniejsza się. Prawdopodobnie spowodowane jest to wzrostem znaczenia sił tarcia i zmniejszeniem szybkości wędrówki jonów Na^+ w celi środkowej. Tego zmniejszenia szybkości nie należy mylić z dostarczaniem sodu z rezerw. Jeżeli bowiem ze wzrostem napięcia znacznie nie wzrastają ilości ekstrahowanych jonów, to nie mamy do czynienia

7. PODSUMOWANIE

Elektroultrafiltracja - metoda pozwalająca na stopniowe usuwanie jonów z suspensji koloidalnych ma istotne zalety w analizie glebowej.

Ważną cechą elektroultrafiltracji jest to, że składniki pokarmowe ekstrahowane są z gleby przez wodę bez działania na glebę środkami chemicznymi. Zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego i temperatury powoduje przyspieszenie procesu. W przeciwieństwie do elektrodializy pH suspensji (mające decydujący wpływ na szybkości desorpcji i rozpuszczania) pozostaje prawie stałe w czasie ekstrakcji. Metoda EUF jest znacznie mniej czasochłonna od innych stosowanych dotychczas nierównowagowych metod analizy glebowej. Specyficzną zaletą elektroultrafiltracji jest możliwość analizy wszystkich składników pokarmowych w jednym biegu ekstrakcyjnym, na podstawie analizy jedynie 5 g gleby.

Dzięki możliwości odbierania kolejnych ekstraktów w dowolnie wybranych odstępach czasu za pomocą EUF można określać nie tylko stężenie składników pokarmowych w roztworze glebowym, ale także ich zmiany w czasie okresu wegetacyjnego roślin. Przez odpowiednie zmiany natężenia pola elektrycznego i temperatury w czasie ekstrakcji wyznacza się zarówno ilości łatwo, jak i trudno dostępnych składników pokarmowych. Stosowanie konwencjonalnych metod ekstrakcyjnych pozwala jedynie na określanie sumarycznej ilości składników pokarmowych ekstrahowalnych za pomocą danego odczynnika. Jest to przyczyną lepszych korelacji pomiędzy poborem składników pokarmowych przez rośliny a danymi EUF, niż pomiędzy poborem a wynikami metod konwencjonalnych. Poza tym dla lepszej interpretacji wyników konwencjonalnych analiz glebowych konieczne jest oddzielne badanie innych właściwości gleby, takich jak zawartość i typ minerałów ilastych, zawartość CaCO_3 itd. Analizy te wymagają jednakże znacznych nakładów czasu, pracy i materiałów. Wyniki analizy EUF (zależności pomiędzy frakcjami efektywnie dostępnymi i rezerwami) obejmują wymienione właściwości.

Efektywnie dostępne składniki pokarmowe ekstrahowane są przez 0-30 min. w 20°C przy napięciu 200 V, a rezerwy charakteryzowane są frakcjami 30-35 min. 80°C , 400 V. Przeprowadzono wiele badań wpływu

nawożenia na frakcje EUF oraz określano wartości EUF wymagane dla optymalnego odżywiania roślin. Dzięki temu stało się możliwe określanie zapotrzebowania nawozowego za pomocą omawianej metody. Przy określaniu zapotrzebowania nawozowego bierze się pod uwagę zarówno frakcje efektywnie dostępne, jak i rezerwy. Jeżeli rezerwy w 80°C są wysokie, to wymagane dla optymalnego odżywiania roślin ilości efektywnie dostępnych składników pokarmowych mogą być niższe. Wysokie rezerwy przy małej ilości efektywnie dostępnych składników pokarmowych nie mogą jednakże zagwarantować dostatecznego dostarczania składników pokarmowych do korzeni roślin.

Ograniczenia co do wartości prognostycznych analiz glebowych (w tym także elektroultrafiltracji) spowodowane są tym, że określają one jedynie ilości składników pokarmowych obecnych w glebie, nie podają jednak informacji o zawartości wody w glebie oraz o średniej drodze dyfuzji składników pokarmowych do korzeni roślin.

Ekstrakcja składników pokarmowych za pomocą techniki EUF jest bardzo podobna do procesów ich dostarczania do korzeni roślin. Dlatego technika ta jest bardziej uniwersalna w zastosowaniu niż metody konwencjonalne. Zaletami metody są także prostota obsługi aparatu, oszczędność odczynników chemicznych stosowanych w konwencjonalnych metodach wypierania oraz szybkość wykonania kompleksowej analizy gleby. Celowe wydają się dalsze badania procesu, jego zastosowań, oraz modyfikacji.

LITERATURA

1. Adams P., Winsor G.W., Analysis of soil solution as a guide to the nutrient status of glasshouse soils, Pl. Soil, 1973, 39, 649-659.
2. Barber S.A., A diffusion and massflow concept of soil nutrient availability, Soil Sci., 1962, 93, 39-49.
3. Barber S.A., Walker J.H., Vasey E.H., Mechanisms for the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root, J. Agric. Food Chem., 1963, 11, 204-207.

4. Bechold H., Elektro-Ultrafiltration, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1925, 31, 496-948.
5. Beckett P.H.T., Studies on soil potassium I. Confirmation of the ration law: measurement of potassium potential, J. Soil Sci. 1964, 15, 1-8.
6. Beringer H., Adequacy of soil testing for predicting fertilizer requirements, Pl. Soil., 1985, 83, 21-38.
7. Bradfield R., The use of electrodialysis in physico-chemical investigations of soils, Proceedings and papers of the First International Congress of Soil Science - Commission II, Washington 1928-278.
8. Bremner J.M., Nitrogen availability indexes in methods of soil analysis, Part II, Agron., 1965, 9, 1324-1345.
9. Briggs L., Mc Call A.G., An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture, Science, 1904, 20, 566-569.
10. Burd J.S., Martin J.C., Secular and seasonal changes in the soil solution, Soil Sci., 1924, 20, 269-283.
11. Busch R., Der Einfluss der K-Konzentration der Bodenlösung und der K^+ -Pufferung auf die K^+ -Aufnahme und das Wachstum von *Lolium multiflorum*. Dissertation Universität Giessen. 1980.
12. Diehl R., Bestimmung der Leichtlöslichen Nährstoffe im Boden mittels Elektro-Ultrafiltration. Die Ernährung der Pflanze. 1930, XXVI, 453-456.
13. Drew M.C., Nye H.P., The supply of nutrient ions by diffusion to the plant roots in soil, Pl. Soil, 1969, 31, 407-424.
14. Eifert J., Varnai M., Szöke L., Application of the EUF procedure in grape production, Pl. Soil, 1982, 64, 105-115.
15. Eifert J., Varnai M., Szöke L., EUF-nutrient contents required for optimal nutrition of grapes, Pl. Soil, 1985, 83, 183-190.
16. Feigenbaum S., Shainberg J., Dissolution of illite - a possible mechanism of potassium release, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1975, 39, 985-990.

17. Fflrstenfeld F., Nemeth K., Beringer H., Influence of slurry applications on the EUF-N fractions in the soil, Pl. Soil, 1985, 83, 47-54.
18. Geering H.R., Hodgson J.F., Sdano C., Micronutrient cation complexes in soil solution. IV. The chemical state of manganese in soil solution, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1969, 33, 81-85.
19. Gerlach A., Méthodische Untersuchungen zur Bestimmung der Stickstoff Netto-Mineralisation, Scr. Geobot., 1973, 5, 1-116.
20. Grimme H., The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (EUF), Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 1979, 142, 57-68.
21. Grimme H., The effect of field strength on the quantity of K desorbed from soils by EUF, Z. Pflanzenernaehr. Bodenk., 1980, 143, 98-106.
22. Grimme H., K desorption in an external electric field as related to clay content, Pl. Soil. 1982, 64, 49-55.
23. Grimme H., Nemeth K., The effect of P source on P desorption by EUF on two different soils, Pl. Soil, 1982, 64, 43-49.
24. Grimme H., Nemeth K., Braunschweig L.C., Beziehungen zwischen dem Verhalten des Kalims in Boden und der Kaliumernährung der Pflanze, Landw. Forsch. Sonderh., 1971, 26/1, 165-176.
25. Haan F.A.M., de Bolt G.H., Pieters B.G.M., Diffussion of potassium-40 into an illite during prolonged shaking, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1965, 29, 528-530.
26. Harrach T., Nemeth K., Werner G., Effect of soil properties and soil management on the EUF-N fractions in different soils under uniform climatic conditions, Pl. Soil, 1982, 64, 55-63.
27. Judel G.K., Gebauer W.G., Mengel K., Einfluss der Löslichkeit verschiedener Phosphatdüngemittel auf die Phosphataufnahme und den Ertrag von Sommerweizen, Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 1982, 145, 296-303.
28. Jung L., Nemeth K., Untersuchung über die Jonennachlieferung in einigen nordpersischen Böden, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1966, 113, 132-140.

29. Jung L., Nemeth K., Kationennachlieferung einiger Relikt-Roterden aus Basalten im westlichen Vogelsberg, Z. Pflernähr., Düng. u. Bodenk., 1969, 122, 33-42.
30. Keerthisinghe G., Mengel K., Phosphatpufferung verschiedener Böden und ihre Veränderung infolge Phosphatalterung, Mitt. Deutsch. Bodenk. Ges., 1979, 29, 217-230.
31. König J., Hasenbäumer J., Glenk K., Über die Anwendung der Dialyse und die Bestimmung der Oxydationskraft für die Beurteilung des Bodens., Landw. Vers. Sta., 1913, 79-80, 491-534.
32. Köttgen P., Die Bestimmung der Leichtlöslichen Nährstoffe durch elektrischen Gleichstrom. Ein Hilfsmittel zur Ermittlung der Fruchtbarkeit sveranlagung unserer Kulturböden, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1933, 29A, 275-290.
33. Köttgen P., Die Bestimmung der leichtlöslichen und der sorptiv gebundenen Ionen nach der Methode des Giessener Bodenkundlichen Instituts, Bodenk. u. Pfl. Ernähr., 1937, 3(48), 56-89.
34. Köttgen P., Über das Zurückgehen und die Verteilung der Phosphorsäure verschiedener organischer und anorganischer Phosphatdünger im podsoligen Boden., Bodenk. u. Pfl. Ernähr., 1940, 18(68), 108-128.
35. Köttgen P., Über die Abhängigkeit des leichtlöslichen Teils der Nährstoffe von dem jeweiligen Wassergehalt des Bodens, Bodenk. u. Pfl. Ernähr., 1943, 29(74), 323-342.
36. Köttgen P., Diehl R., Über die Anwendung der Dialyse und Elektro-Ultrafiltration zur Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens., Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1929, A 14, 65-105.
37. Köttgen P., Jung L., Über die Abhängigkeit der Nährstofflieferung von Phosphorsäure, Kalk und Kali von dem Wassergehalt, untersucht an humosen Böden., Bodenk. u. Pfl. Ernähr., 1941, 24, 129-150.
38. Kutscha-Lissberg P., Prillinger F., Rapid determination of EUF-extractable nitrogen and boron, Pl. Soil, 1982, 64, 63-67.
39. Larsen S., Soil phosphorus, Adv. Agron., 1967, 19, 151-210.
40. Lipmann C.B., A new method of extracting the soil solution, Univ. Cal. Pub. Agr. Sci., 1918, 3, 131-134.

41. Loch J., Characterization of the magnesium status of soils by means of the EUF-Mg fractions, *Pl. Soil.*, 1985, 83, 77-84.
42. Magistad O.C., Teitemeier R.F., Wilcox L.V., Determination of soluble salts in soil, *Soil Sci.*, 1945, 59, 65-75.
43. Mattson S., Electrodialysis of the colloidal soil material and the exchangeable bases, *J. Agr. Res.*, 1926, 33, 552-568.
44. Mengel K., Factors of plant nutrient availability relevant to soil testing, *Pl. Soil*, 1982, 64, 129-138.
45. Mengel K., Nemeth K., Potentielle und effektive Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen im Boden, *Landw. Forsch. Sonderh.*, 1969, 23/1, 79-91.
46. Mengel K., Nemeth K., Der Einfluss der Natrium- und Kaliumkonzentration der Bodenlösung auf die Natriumgehalte von Weideaufwuchs, *Landw. Forsch.*, 1971, 24, 152-158.
47. Mengel K., Wiechens B., Die Bedeutung der nichtaustauschbaren Kaliumfraktion des Bodens für die Ertragsbildung von Weidelgras, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 1979, 142, 836-847.
48. Mercik S., Nemeth K., Effects on 60-year N, P, K and Ca fertilization on EUF-nutrient fractions in the soil and on yields of rye and potato crops., *Pl. Soil*, 1985, 83, 151-160.
49. Mohr H.D., Beziehung zwischen dem Schwermetallgehalt von Boden und Pflanze - Zur Aussagefähigkeit von Wurzel und Blattanalysen. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 1981, 32, 239-252.
50. Mohr H.D., Extraction of easily soluble fractions of Fe and other heavy metals from various substrates by EUF and their relation to the heavy-metal contents of plants, *Pl. Soil*, 1985, 83, 65-76.
51. Murthy A.S.P., Schoen H.G., *Proc. Int. EUF Symp. I*, Budapest, Hungary, 1980, 344-356.
52. Nair P.K.R., Grimme H., Q/I relations and EUF of soils as measures of potassium availability to plants, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 1979, 142, 87-94.
53. Natesan S., Ranganathan V., Nemeth K., Krishnan V., EUF-analysis of tea soils of Southern India and tea productivity, *Pl. Soil*, 1985, 83, 191-200.

54. Nemeth K., The determination of desorption and solubility rates of nutrients in the soil by means of electroultrafiltration (EUF), Proc. 9th Colloq. Intern. Potash Inst. Landshut, 1972, 171-180.
55. Nemeth K., The effect of K fertilization and K removal by regrass in pot experiments on the K concentration of the soil solution of various soils, Pl. Soil, 1975, 42, 97-107.
56. Nemeth K., Die effektive und potentielle Nährstoffverfügbarkeit im Boden und ihre Bestimmung mittels Elektro-Ultrafiltration. Habil. Schrift, Universität Giessen, 1976.
57. Nemeth K., The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration, Adv. Agron. 1979, 31, 155-188.
58. Nemeth K., Nutrient dynamics in some humid tropical soils as determined by EUF, Proc. Int. Conf. "Phosphotrops", Kuala Lumpur 1981, 1-14.
59. Nemeth K., EUF of aqueous soil suspension with simultaneously varying temperature and voltage, Pl. Soil, 1982, 64, 7-25.
60. Nemeth K., Recent advances in EUF research (1980-1983), Pl. Soil, 1985, 83, 1-20.
61. Nemeth K., Forster H., Beziehungen zwischen Ertrag und K-entzug von Ackerbohnen (*Vicia faba*) sowie verschiedenen K-fractionen von Böden, Bodenkultur, 1976, 27, 2, 11-119.
62. Nemeth K., Harrach T., Interpretation der chemischen Bodenuntersuchung bei Lössböden verschiedenen Erosionsgrades, Landwirtschaft. Forsch. Sonderh., 1974, 30/1, 131-137.
63. Nemeth K., Makhdum M.I., The evaluation of nutrient dynamics in calcareous soils from Pakistan by means of electro-ultrafiltration (EUF), Soil Sci. Plant Nutr., 1981, 27, 159-168.
64. Nemeth K., Makhdum I.Q., Koch K., Beringer H., Determination of categories of soil nitrogen by EUF, Pl. Soil, 1979, 53, 445-453.
65. Nemeth K., Recke H., Reproducibility of Ca, K, Na and P contents in different EUF fractions, Pl. Soil, 1982, 64, 25-35.
66. Nemeth K., Recke H., EUF-N fractions in different soils during a vegetation period in pot and field experiments, Pl. Soil. 1985, 83, 39-46.

67. Nemeth K., Wiklicky L., Erfahrungen mit der EUF-Methode bei der Düngeberatung, Kali-Briefe Büntehof, 1980, 15, 15-35.
68. Nemeth K., Wiklicky L., Bestimmung Pflanzenverfügbarrer Stickstoff-Fractionen im Boden und Beurteilung des Stickstoff-Düngebedarfs für Zuckerrübe mit EUF, Zuckerindustrie, 1982, 107, 958-962.
69. Northrup Z., The true soil solution, Science, 1918, 47, 638-639.
70. Nye P.H., Localised movement of potassium ions in soil, Proc. 9th Colloq. Int. Potash Inst., 1972, 147-155.
71. Paauw F. van der, Entwicklung und Kerwertung einer neuen Wasserextraktionsmethode für die Bestimmung der pflanzenaufnehmbaren Phosphorsäure. Landwirtsch. Forsch., 1969, 23, 102-109.
72. Parker F.W., Methods of studying the concentration and composition of the soil solution, Soil Sci., 1921, 12, 209-232.
73. Pearson R.W., Potassium supplying power of eight Alabama soils, Soil Sci., 1952, 74, 301-309.
74. Pflüger R., Nemeth K., Die Kationengehalte verschiedener Weidelgrassorten in Abhängigkeit von Boden und Düngung, Landw. Forsch. Sonderh., 1972, 27/II, 110-116.
75. Quirk J.P., Chute J.H., Potassium release from mica-like clay minerals. 9th Int. Congr. Soil Sci., Transact. II, 1968, 671-681.
76. Recke H., Nemeth K., Relationships between EUF-N fractions, N uptake and quality of sugar beet in deep loess soils of Southern Lower Saxony, Pl. Soil 1985, 83, 133-142.
77. Reitemeier F.F., et al, Release of non-exchangeable potassium by Greenhouse, Neubauer and laboratory methods, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1947, 12, 158-162.
78. Rex M., Effect of soil depth on EUF-values required for an optimal plant nutrition, Proc. Int. EUF Symp. II, Budapest, Hungary, 1982, 337-343.
79. Scheffer F., Ulrich B., Considerations regarding the availability to plants of soil potassium, Potash Rev. Oct., 1962.
80. Schouwenburg J.Ch. van, Schuffelen A.C., Potassium exchange behaviour of an illite. Neth. J. Agric. Sci., 1963, 11, 13-22.

81. Sheehan M.P., Experiments on the reproducibility of results from EUF soil extracts with possible improvements resulting from these experiments, *Pl. Soil*, 1985, 83, 85-92.
82. Siman G., Test of the electro-ultrafiltration method's applicability in soil analysis. Reproducibility of the method, *Pl. Soil*, 1982, 64, 35-43.
83. Simonis A.D., Nemeth K., Comparative study on EUF and other methods of soil analysis for the determination of available potassium in soils from Northern Greece, *Pl. Soil*, 1985, 83, 93-106.
84. Sinclair A.H., Desorption of cations from Scottish soils by EUF, *J. Sci. Food Agric*, 1980, 31, 532-540.
85. Sinclair A.H., A comparison of EUF and quantity/intensity measurements of soil potassium with its uptake by ryegrass in Scottish soils, *Pl. Soil*, 1982, 64, 85-95.
86. Sumner M.E., Bolt G.H., Isotopic exchange of potassium in an illite under equilibrium conditions, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1962, 26, 541-544.
87. Taha M.A., Malik M.N., Makhdom M.I., Chaudhry F.I., Preliminary investigation on available and potentially available phosphorus using EUF, *Pl. Soil*, 1982, 64, 73-79.
88. Thompson L.M., Troeh F.R., *Gleba i jej żywność* P.W.R. i L. Warszawa, 1978.
89. Vaidyanathan L.V., Drew M.C., Nye P.H., The measurement and mechanisms of ion diffusion in soils, *J. Soil Sci.*, 1968, 19, 94-107.
90. Varnai M., Eifert J., Szöke L., Effect of liming of EUF-nutrient fractions in the soil, on nutrient contents of grape leaves and on grape yields, *Pl. Soil*, 1985, 83, 55-64.
91. Wanasuria S., De Datta S.K., Menge K., Rice yield in relation to EUF extractable soil potassium, *Pl. Soil*, 1981, 59, 23-31.
92. Wanasuria S., Mengel K., De Datta S.K., Preliminary investigations into the relationship between the ammonium extracted

- by EUF from wetland rice soil and nitrogen uptake and grain yield of paddy rice, Proc. Int. EUF Symp. 1, Budapest, Hungary, 1980, 101-112.
93. Wiklicky L., A "blueprint" for maximizing yields of sugar beet, Proc. 16th Colloq. Int. Potash Inst., Warszawa, Poland, 1981, 199-210.
 94. Wiklicky L., Application of the EUF procedure in sugar beet cultivation, Pl. Soil, 1982, 64, 115-129.
 95. Wiklicky L., Nemeth K., Düngungsoptimierung mittels EUF-Bodenuntersuchung bei der Zuckerrübe, Zuckerindustrie, 1981, 106, 982-988.
 96. Wiklicky L., Nemeth K., Recke H., Beurteilung des Stickstoff-Düngebedarfs für die Zuckerrübe mit EUF, Symposium "Stickstoff und Zuckerrübe" II RB, Brüssel, 1983, 533-543.
 97. Wilson B.D., Exchangeable cations in soils as determined by means of normal ammonium chloride and electrodialysis, Soil Sci., 1928, 26, 407-421.
 98. Wrangell M. von, Die Bestimmung der pflanzenzugänglichen Nährstoffe des Bodens, Landw. Jahrbücher, 1930, 149-169.
 99. Zyl P.P. van, Über die Bodenlösung: ihre Gewinnung Zusammensetzung und Anwendung bei der Schlämmanalyse, Jurnal für Landwirtschaft., 1916, 64, 201-275.

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliniński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych. 1972.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej. 1972.
3. Jan Gliniński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach. 1972.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych. 1972.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych. 1972.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. 1973.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb. 1973.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż. 1973.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych. 1973.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa. 1973.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. 1974.
12. Zestawienie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa. 1974.

13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie. 1974.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. 1975.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb. 1975.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych. 1975.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięzłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin. 1975.
18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych. 1975.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby. 1976.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin. 1976.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku. 1976.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno-porowatych i metody ich pomiaru. 1976.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystanie syntetycznych środków do ulepszania gleb. 1977.
24. Ludomir Pavel, Stanisław Uziak - Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodispersyjnych składników gleb. 1977.
25. Małgorzata Dąbek-Szreniawska, Maria Drązkiewicz - Zagadnienie sorpcji mikroorganizmów w glebach. 1977.
26. Ryszard Turski, Henryk Domżał, Anna Słowińska-Jurkiewicz, Jan Hodara - Metody badania i wskaźniki oceny agrofizycznego efektu działania narzędzi uprawowych na glebę. 1977.
27. Jan Kossowski, Ewa Sikora - Ciepłne właściwości gleb i metody ich wyznaczania. 1978.
28. Edmund Ślusarczyk, Ewa Kośmider - Potencjał wody w glebie i roślinie oraz metody jego oznaczania. 1978.

29. Bogusław Szot, Jerzy Tys - Przyczyny osypywania się nasion roślin oleistych i strączkowych oraz metody oceny tego zjawiska. 1979.
30. Jolanta Kaniewska, Piotr Kowalik - Numeryczne równania przepływu wody w glebie. 1979.
31. Marek Malicki - Przegląd metod pomiaru wilgotności gleb i oceny ich przydatności w badaniach polowych. 1979.
32. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Przewodnictwo wodne gleby w strefie nienasyconej i metody jego pomiaru. 1980.
33. Bogusław Szot, Józef Horabik - Zagadnienia mechaniki ośrodków sypkich pochodzenia roślinnego. 1980.
34. Jerzy Szczypa, Jerzy Czajkowski - Stabilność układów zdyspergowanych w procesy flokulacji i aglomeracji. 1980.
35. Stanisław Dąbrowski, Józef Grochowicz, Wiktor Pietrzyk - Elektryczne właściwości nasion i ich praktyczne wykorzystanie. 1981.
36. Słownik agrofizyczny. Praca zbiorowa. 1981.
37. Piotr Staszczuk, Andrzej Waksmundzki - Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych. 1981.
38. Grażyna Skubisz - Zagadnienie sprężystości żdźbła zbóż. 1982.
39. Jan Gliński, Witold Stępniewski, Stanisław Łabuda - Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. 1983.
40. Jerzy Lipiec - Możliwości oceny przewodnictwa wodnego gleb na podstawie ich niektórych właściwości. 1983.
41. Ryszard Walczak - Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. 1983.
42. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego. 1983.
43. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Proces przemieszczania ziarna w przenośnikach śrubowych i zabierakowych. 1984.
44. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od jej stanu natlenienia. 1984.
45. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Reakcja roślin na stan aeracji gleby. 1984.
46. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Metody pomiaru wskaźników aeracji gleb. 1984.

47. Krystyna Konstankiewicz - Porowatość gleby, definicje i metody. 1985.
48. Józef Horabik - Opis początkowej fazy grawitacyjnego wpływu roślinnego ośrodka ziarnistego ze zbiornika. 1985.
49. Tadeusz Wolski, Jan Gliński - Odpady przemysłowe i ich przetwarzanie na sole techniczne oraz preparaty do nawożenia gleb i żywienia zwierząt. 1985.
50. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Problemy strat i uszkodzeń ziarna podczas kombajnowego zbioru. 1986.
51. Krystyna Konstankiewicz - Wpływ prędkości odkształceń na charakterystyki mechaniczne gleb. 1987.
52. Stanisław Łabuda - Wpływ stresów tlenowych w glebie na zawartość składników mineralnych w roślinach. 1987.

