

A talajban adszorbeálódott foszfáttartalom több lépéses deszorpciójának modellezése

TOLNER LÁSZLÓ, ANAS A. WAHDAN és FÜLEKY GYÖRGY

Agrártudományi Egyetem, Talajtani és Agrokémiai Tanszék, Gödöllő

A talajon megkötődő foszfor egy része könnyen újra oldatba vihető formába, míg más része erősen kötött formába kerül. Vízzel, vagy híg sóoldattal készített egyensúlyi kivonattal a korábbi kezelésnek csak töredéke kerül oldatba. Ez az egyszerű deszorpciós lépés ugyanazon talajmintával egymásután többször megismételhető. Ha egy talajt korábban foszfortrágyával kezeltünk, a deszorpciós lépések sokszori megismétlésével a deszorbeált foszformennyiségek összege megközelítheti a korábbi kezelések során adott mennyiséget (LOCH & JÁSZBERÉNYI, 1995).

A több lépéses deszorpciót szemléltethetjük kumulatív görbe segítségével. Ekkor az adott lépésben és a korábbi lépések során oldatba jutó foszfor mennyiségének összegét ábrázoljuk az egyes lépésekben kialakuló egyensúlyi oldat foszfor-koncentrációjának függvényében. Az így nyert pontokra formálisan Langmuir-izoterma összefüggés illeszthető (FRIED & SHAPIRO, 1956).

Valódi deszorpciós izotermát úgy kaphatunk, ha az oldatba jutó mennyiséggel csökkentett talajfoszfor-mennyiséget ábrázoljuk az egyensúlyi oldat foszfor-koncentrációjának függvényében. Ha előzőleg adszorpciót végeztünk, és az adszorbeálódott mennyiség visszanyerésére több lépéses deszorpciót végzünk, akkor a deszorpció egyes lépéseit jellemző pontok rendre az adszorpciós izoterma felett helyezkednek el. Ennek KAFKAFI és munkatársai (1967) szerint az az oka, hogy az adszorpció során a talajra kerülő foszformennyiség egy része erősebben kötött állapotba kerül, így nem vesz részt az egyensúlyi állapot kialakításában. Ez a távolság az adszorpciós és deszorpciós görbék között elhanyagolhatóvá válik, ha a két folyamat között csak 12 óra telik el, illetve, ha ez az időtartam nem haladja meg az öt napot (MULJADI et al., 1966). BARROW és SHAW (1975) vitatják azt, hogy a deszorpciós lépések során nem kerülhet további számottevő mennyiségű foszfor erősebben kötött állapotba. A megkötődés mértéke függ a folyamat időtartamától, és már akkor is jelentős lehet, ha az adszorpció és a deszorpció között két nap telik el. A több lépéses deszorpció modellezésére Freundlich-izoterma összefüggések olyan kombinációját hasz-

nálták, amely figyelembe veszi a szorpciónál lassabban lejátszódó megkötődés folyamatát is.

OKAJIMA és munkatársai (1983) a deszorpció reverzibilitását, az adszorpció és deszorpció folyamatok hiszterézisét vizsgálták. A talaj foszfortartalmának csökkenését az egyensúlyi koncentráció logaritmusának függvényében ábrázolták. Közelítőleg egyeneseket kaptak, amelyek meredeksége jellemző volt a folyamat reverzibilitására.

Munkánk célja az volt, hogy az adszorpció adatok értékelésére kidolgozott összefüggés (TOLNER & FÜLEKY, 1995) segítségével kifejlesszünk egy olyan modellt, amely alkalmas a több lépéses deszorpció leírására.

Anyag és módszer

A modell kipróbálásához szükséges foszforforrási kísérletet Keszthelyről származó Ramann-féle barna erdőtalaj szántott rétegéből vett mintával végeztük. A talaj vizes pH-ja 7,9, de csak nyomokban tartalmaz kalcium-karbonátot. Fizikai félesége vályog. A talajmintát különböző (0, 80 és 320 mg·kg⁻¹ P) foszforkezelést követően szobahőmérsékleten egy hónapig nedvesen (szántóföldi vízkapacitáson) érleltük.

Az érlelt talajmintákat különböző mennyiségű kálium-dihidrogén-foszfáttal készített oldatokkal (0, 80, 160 és 240 mg·kg⁻¹ P) 1:10 arányú vizes szuszpenzióban 24 órás rázatással egyensúlyba hoztuk. A talajt a vizes fázistól centrifugálással választottuk el. Az így nyert minták közül a foszformentesen érlelt talaj 0, 80, 160 mg·kg⁻¹ P, míg a 80 mg·kg⁻¹ foszforral érlelt talaj 0, 80, 160 és 240 mg·kg⁻¹ foszforral kezelt mintáin deszorpció vizsgálatokat végeztünk.

A deszorpció vizsgálat során a talajmintához 1:10 arányban desztillált vizet adtunk, majd 24 órás rázatással egyensúlyba hoztuk. A talajt a vizes fázistól szintén centrifugálással választottuk el. A folyamatot a talajmintákkal 12-szer megismételtük. Az egyensúlyi oldatok foszfortartalmát meghatároztuk (MURPHY & RILEY, 1962).

A deszorpció görbék illesztését nem-lineáris regresszióval végeztük. A nem-lineáris függvény paramétereinek optimális értékét a mért és számított értékek eltérésnégyzet összegének minimalizálásával határoztuk meg szimplex lépegető iterációs eljárással (BOJARINOV & KAFAROV, 1973).

Az eredmények és értékelésük

A deszorpció során kialakult egyensúly leírásához két összefüggést veszünk figyelembe. Az egyik a szorpció izoterma, amely a foszfor a talajszuszpenzió szilárd és oldat fázisa közötti megoszlását jellemzi. A másik egy anyagmérleg, amely szerint csak a deszorpció végrehajtása előtt a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor mennyisége oszolhat meg a két fázis között. Ez a mennyiség eltérhet a korábban szorpcióval a talajra jutó foszfor mennyiségétől, és a

szorpciós izoterma paraméterei sem szükségképpen egyeznek meg az adszorpciós izoterma paramétereivel. A modellkészítés célja éppen az, hogy ezeket a paramétereket a deszorpció vizsgálatokor nyert egyensúlyi koncentrációk sorozatának felhasználásával regresszió segítségével lehessen meghatározni.

Feltételezzük, hogy a foszfor szilárd és oldat fázis közötti megoszlásának leírására alkalmas az adszorpciós adatok értékelésére legjobbnak talált módosított Freundlich-izoterma (TOLNER & FÜLEKY, 1995):

$$P_{adsz.} = k \cdot c^{1/3} \quad (1)$$

ahol:

$P_{adsz.}$: a szorpciós folyamat egyensúlyi állapotában a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor mennyisége,

c : az egyensúlyi oldat foszforkoncentrációja,

k : állandó.

A deszorpció végrehajtása előtt a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor mennyiségét Q -val jelöljük. Ez az egyensúly kialakulása során Q_1 értékre csökken. A különbség az oldatba jut ($P_{old.}$). Tehát egyensúlyban a talajon adszorbeált állapotban maradt foszfor mennyisége (Q_1) számítható, mint az eredetileg adszorbeált állapotban levő (Q) és az oldatba jutó ($P_{old.}$) különbsége:

$$Q_1 = Q - P_{old.} \quad (2)$$

Ha a kiindulási oldat nem tartalmazott foszfort ($c_0=0$), akkor a $P_{old.}$ mennyiség az egyensúlyi oldatkoncentrációból (c_1) a talaj:oldat arány (S) figyelembevételével kiszámítható (TOLNER & FÜLEKY, 1987):

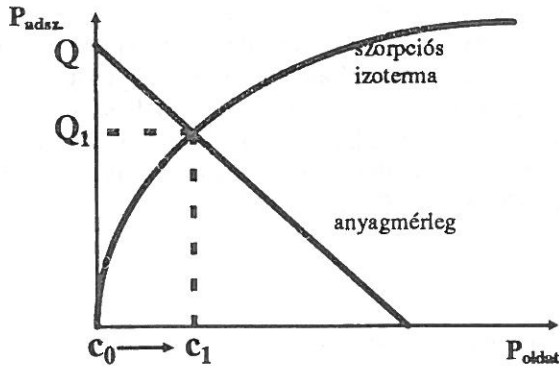
$$P_{old.} = \frac{c_1}{S} \quad (3)$$

Vizsgálataink során a talaj:oldat arány 1:10 volt, vagyis $S = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Így az oldatba jutó foszfor mennyisége ($P_{old.}$) $c_1 = 1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentráció esetében 1 kg talajra vonatkoztatva 10 mg foszfornek felel meg.

A (2) és a (3) összefüggés kombinálásával az egyensúly beállta után is adszorbeált állapotban maradó foszfor mennyisége (Q_1) megadható az egyensúlyi oldat koncentrációjának (c_1) függvényében a talaj:oldat arány (S) figyelembevételével:

$$Q_1 = Q - \frac{c_1}{S} \quad (4)$$

Ez az anyagmérleg összefüggés – egy egyenes egyenlete. Ez adja meg a deszorpció során kialakuló egyensúly egyik feltételét. A másik feltétel az oldat és a szilárd fázis közötti megoszlásra jellemző szorpciós izoterma (1). A két feltélt szemléltető görbe, illetve egyenes metszéspontja adja meg az egyensúlyban kialakuló oldatkoncentráció (c_1) és az adszorbeált állapotban maradó (Q_1) mennyiségeket (1. ábra). Miközben az egyensúly kialakulása során a talajon ad-



1. ábra

Az egyensúly kialakulása a deszorpció során. Q a deszorpció végrehajtása előtt a talajon adszorbeált állapotban lévő foszfor mennyisége. Ez az egyensúly kialakulása során Q_1 értékre csökken. A különbség az oldatba jut, ezért a kiindulási oldat $c_0=0$ (desztillált víz) foszforkoncentrációja c_1 értékre emelkedik

szorbeált állapotban levő foszfor mennyiség Q értékről Q_1 -re csökken, az oldat fázis foszforkoncentrációja a kiindulási 0-ról ($c_0=0$) c_1 egyensúlyi értékre növekszik.

Az általánosan felírt (1) szorpciós összefüggés a kialakult egyensúlyi állapotról jellemző Q_1 illetve c_1 értékkel felírva:

$$Q_1 = k \cdot c_1^{1/3} \quad (5)$$

Az egyensúlyi talajszuszpenziót centrifugáljuk. Így a talaj szilárd fázisához, miután a folyadékfázistól elválasztjuk, újra desztillált vizet adhatunk. Ezzel a deszorpciós lépést megismételjük. Ekkor az új egyensúly kialakulása szempontjából a deszorpció végrehajtása előtt a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor mennyiségének az előző lépésben a talajon adszorbeált állapotban maradó (Q_1) mennyiség felel meg.

A második lépésben az újabb egyensúly elérése után a talajon adszorbeált állapotban maradó foszfor mennyisége Q_2 , az egyensúlyi oldat koncentrációja c_2 lesz. A második lépésre felírt anyagmérleg összefüggés:

$$Q_2 = Q_1 - \frac{c_2}{S} \quad (6)$$

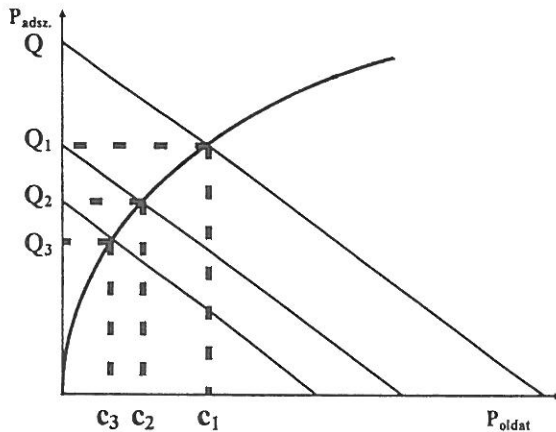
Q_1 értékét a (4) összefüggésből behelyettesíthetjük a (6) összefüggésbe:

$$Q_2 = Q - \frac{c_1 + c_2}{S} \quad (7)$$

Hasonló levezetés eredményeképpen a harmadik deszorpciós lépésre érvényes összefüggés:

$$Q_3 = Q - \frac{c_1 + c_2 + c_3}{S} \tag{8}$$

A három egymást követő deszorpciós lépésben kialakuló egyensúlyi állapotok összefüggését szemlélteti a 2. ábra.



2. ábra

A három egymást követő deszorpciós lépésben kialakuló egyensúlyi állapot. Egymást követő desztillált vízzel végrehajtott deszorpciók során fokozatosan egyre kisebb lépésekben csökken a talaj adszorbeált állapotban levő foszfortartalma. Ez csökkenő egyensúlyi koncentráció-sorozatot eredményez

Általánosságban is felírható a több lépéses deszorpció lépéseinek anyagmérlege. Az n -edik lépésre vonatkozó összefüggés:

$$Q_n = Q - \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{S} \tag{9}$$

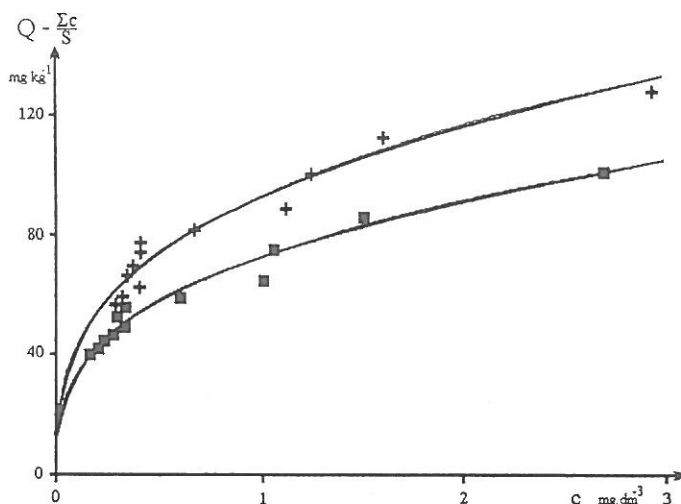
Az egyensúlyi állapotot leíró másik összefüggés az oldat és a szilárd fázis közötti megoszlásra jellemző szorpciós izoterma. Az (1) összefüggés n -edik deszorpciós lépésre felírt alakja:

$$Q_n = k \cdot c_n^{1/3} \tag{10}$$

A (9) és (10) összefüggések bal oldala egyenlő, így a jobb oldaluk is. Az így kapott egyenlet a több lépéses deszorpció számolásra alkalmas alakja:

$$Q - \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{S} = k \cdot c_n^{1/3} \quad (11)$$

Ez analóg az adszorpcióra felírt (1) összefüggéssel (TOLNER & FÜLEKY, 1995), azzal a különbséggel, hogy az összefüggés bal oldalán a Q_I helyett egy összetett kifejezés $(Q - \sum c/S)$ áll, amely az adott lépés után a talajon deszorbeálható állapotban maradó foszfor mennyiségét adja meg. A (11) összefüggésben a $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n$ méréssel megállapított csökkenő egyensúlyi koncentrációk sorozata, az S a talaj:oldat arány (1:10), míg Q és k regresszióval kiszámítandó paraméterek.



3. ábra

A modell illeszkedése az adszorpciós lépésben $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ P-kezelést kapott minták esetében. +: a korábban $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ P-kezelést, ■: a korábban P-kezelést nem kapott minták. Függőleges tengely: az eredetileg adszorbeált állapotban lévő foszformennyiség (Q : modellel számított érték) és az adott egyensúlyi állapotot megelőző összes deszorpciós lépésben oldatba jutó foszformennyiség különbsége. Vízszintes tengely: egyensúlyi oldatkonzentráció (c)

A regresszió számítását elvégezve, a (11) összefüggést szemléltető 3. ábrán is látható a modell szoros illeszkedése. Számszerűen mutatják az illeszkedés szorosságát az 1. táblázatban található maradékszórás értékek. A maradékszórás adja meg a mért és modellel számított adatok eltéréseinek hibaszórását. Ennek négyzetét HMQ -val jelöljük (SVÁB, 1967). Kiszámítva a mérési eredmények összes szórás négyzeteinek ($\bar{O}SQ$) és a HMQ értékeinek arányait, az F -arányokat ($=HMQ/\bar{O}MQ$), Fischer próbával értékeltük a modell illeszkedését. A próba

szerint a modell illeszkedése egy kivétellel 0,1 %-os hiba-valószínűséggel szignifikáns volt. A kivételt a kezeletlen talaj képezte, mivel az alacsony egyensúlyi oldatkonzentrációk miatt nagy volt a mérés relatív hibája.

1. táblázat

Az illeszkedés szorosságát jellemző maradékszórás értékek, a korábban és az adszorpciós lépés során adott foszformennyiségek függvényében ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

(1) Korábban adott P	(2) Az adszorpciós lépés során hozzáadott P			
	0	80	160	240
0	8,2	6,4	3,5	4,1
80	8,3	4,6	5,3	
320	9,2			

A regresszióval számított Q értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

A Q paraméter, vagyis a talajon adszorbeált állapotban talált foszfor mennyisége segítségével vizsgáltuk, hogy a frissen adott foszfor hány százaléka nyerhető vissza több lépéses deszorpció segítségével. Ehhez először meg kellett határozni, hogy a deszorpciós lépéseket megelőző adszorpció során mennyi foszfor kötődik meg.

2. táblázat

Az modellel számított Q értékek, a korábban és az adszorpciós lépés során adott foszformennyiségek függvényében ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

(1) Korábban adott P	(2) Az adszorpciós lépés során hozzáadott P			
	0	80	160	240
0	61,6	92,4	127,8	192,3
80	98,3	127,4	157,8	
320	237,9			

A frissen adott foszforból az adszorpciós egyensúly során megkötődött foszfor mennyisége kisebb a hozzáadott mennyiségnél. A különbség az oldatban maradt foszfor mennyiség ($P_{old.}$) (3. táblázat). Mivel az egyensúlyi oldat akkor is tartalmazott foszfort amikor a talajhoz adott oldat foszforkonzentrációja nulla volt (desztillált víz), ezért ezzel a mennyiséggel a frissen adott foszformennyiség hatására a talajon megkötődő foszformennyiség értékeket korrigálni kell. A korrigált értékek a 4. táblázatban láthatók.

3. táblázat

A frissen adott foszformennyiség megoszlása adszorpció egyensúlyban a talaj ($P_{tal.}$) és az oldat fázis ($P_{old.}$) között különböző korábban adott foszformennyiségek mellett ($mg \cdot kg^{-1}$)

(1) Korábban adott P	(2) Frissen adott P							
	0		80		160		240	
	$P_{tal.}$	$P_{old.}$	$P_{tal.}$	$P_{old.}$	$P_{tal.}$	$P_{old.}$	$P_{tal.}$	$P_{old.}$
0	-4,9	4,9	56,4	23,6	90,9	69,1	96,5	143,5
80	-13,3	13,3	43,2	36,8	76,9	83,1		
320	-55,6	55,6						

4. táblázat

A frissen adott foszformennyiségek korrigált értékei ($friss_{korr.}$) és a hatásukra előállt Q -érték növekmények ($Q_{nö.}$), $mg \cdot kg^{-1}$

(1) Korábban adott P	(2) Frissen adott P					
	80		160		240	
	$friss_{korr.}$	$Q_{nö.}$	$friss_{korr.}$	$Q_{nö.}$	$friss_{korr.}$	$Q_{nö.}$
0	61,3	30,8	95,8	66,2		
80	56,3	28,1	90,2	59,5	109,8	94,0

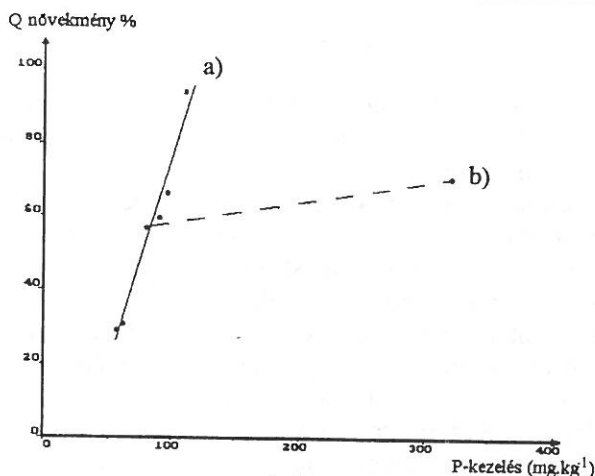
A foszfor visszanyerhetőségének jellemzésére a frissen adott foszformennyiségek által előidézett Q érték növekményeket (4. táblázat) kifejeztük a talajon megkötött foszformennyiségek korrigált értékeinek százalékában is (5. táblázat).

5. táblázat

A foszfor visszanyerhetősége százalékban, a korábban és az adszorpció lépés során adott foszformennyiségek ($mg \cdot kg^{-1}$) függvényében

(1) Korábban adott P	(2) Az adszorpció lépés során hozzáadott P		
	80	160	240
0	50	69	
80	52	66	86

Azt tapasztaltuk, hogy a frissen adott foszfor visszanyerési százaléka a kezeléssel adott foszfor mennyiségével arányosan nő. A növekedést jellemző egyenes meredeksége a vizsgált tartományban 0,8, a korrelációs koefficiens 0,92 (4. ábra folytonos vonal).



4. ábra

A deszorbeálható foszformennyiség (Q) növekményének %-os értéke a P-kezelés értékére vonatkoztatva a P-kezelés függvényében. a) Friss kezelés hatása, b) érlelés előtti kezelés hatása

A régebbi foszforkezelésnél ez a növekedés jóval kisebb mértékű. A friss foszforkezelést nem kapott minták esetében a deszorpciós vizsgálatot megelőző „adszorpció” lépésben is jutott a talajról az egyensúlyi oldatba a foszfor, vagyis deszorbeálódott (3. táblázat, 1. oszlop). Miután ebben a lépésben eltávolítottuk a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor egy részét, csak ezután határoztuk meg több lépéses deszorpció vizsgálat és a modell segítségével a talajon adszorbeált állapotban maradt foszfor mennyiségeit (2. táblázat 1. oszlop, Q értékek). Tehát a régebbi foszforkezelés hatását az adszorbeált állapotban levő foszformennyiségre úgy vizsgálhatjuk, ha ezeket az értékeket összeadjuk. Az így korrigált értékek (Q') a korábban nulla foszforkezelést kapott minta esetében $61,6+4,9=66,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a korábban $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ foszforkezelést kapott minta esetében $98,3+13,3=111,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a korábban $320 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ foszforkezelést kapott minta esetében $237,9+55,6=293,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vagyis $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ foszforkezelés hatására a Q' értéke $45,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -al ($111,6-66,5$), míg $320 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ foszforkezelés hatására a Q' értéke $227,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -al ($293,5-66,5$) növekedett. Ezek 56 illetve 71 %-os visszanyerhetőséget jelentenek. Mivel csak két pontunk van, csak a növekedés tendenciáját szemléltethetjük (4. ábra, szaggatott vonal).

Megállapíthatjuk, hogy a több lépéses deszorpció folyamata az adszorpció modelljéből levezetett modellel jól leírható. A deszorpciós modellel nyert mennyiségi paraméter értelmezhető úgy, mint a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor mennyisége. Segítségével jellemezhető a foszformegkötődés reverzibilitása. A foszforkezelés nagyságával a visszanyerhetőség, vagyis a reverzibilitás arányosan nőtt. A nagyobb mennyiségű frissen adott foszfor visszanyerhetősége közelítheti a 100 %-ot is. A reverzibilitás, illetve annak növekedése a régebben adott foszforkezelések esetében kisebb mértékű.

Összefoglalás

A foszfortrágyával talajba jutó foszfát egy része erősen kötődik a talajrészecskék felületén. Az adszorbeált forma aránya és reverzibilitása függ a foszfortrágya adagjától és az alkalmazás óta eltelt időtől.

A modell kipróbálásához szükséges foszforszorpciós kísérletet keszthelyi vályogtalajjal végeztük. A talaj nem tartalmazott meszet és vizes pH-ja 7,9. A talajmintát különböző mennyiségű (0, 80 és 320 mg·kg⁻¹ P) foszforral való kezelést követően egy hónapig nedvesen érleltük.

Az érlelt talajmintákat különböző koncentrációjú kálium-dihidrogén-foszfát oldatokkal egyensúlyba hoztuk. A talajmintákat a vizes fázistól centrifugálással választottuk el. Az így nyert mintákat 12 lépésben desztillált vízzel egyensúlyba hozva több lépéses deszorpciót végeztünk.

Az adszorpciót leíró összefüggés felhasználásával modellt készítettünk az egy- és több lépéses deszorpció leírására. A modell segítségével, amely egy módosított Freundlich izoterma és egy anyagmérleg kombinációja, kiszámítható a potenciálisan deszorbeálható foszfor mennyisége, vagyis az, hogy a talajon mennyi foszfor van aktuálisan adszorbeált állapotban. Az eredmények alapján meghatározható a foszforkezelés hatására a talajon megkötődő foszformennyiségnek a reverzibilis és irreverzibilis hányada.

A foszforkezelés nagyságával a visszanyerhetőség, vagyis a reverzibilitás arányosan nőtt. A nagyobb mennyiségű frissen adott foszfor visszanyerhetősége megközelítheti a 100 %-ot is. A reverzibilitás, illetve annak növekedési mértéke - növekvő foszforadag hatására - a régebben adott foszforkezelések esetében kisebb mértékű.

Irodalom

- BARROW, N. J. & SHAW, T. C., 1975. The slow reactions between soil and anions: 5. Effect of period of prior contact on the desorption of phosphate from soils. *Soil Sci.* **119**, 312-320.
- BOJARINOV, A. I. & KAFAROV, V. V. 1973. Optimalizálás a vegyiparban. Műszaki Könyvkiadó. Budapest.
- FRIED, M. & SHAPIRO, R. E. 1956. Phosphate supply pattern of various soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **20**, 471-475.
- KAFKAFI, U., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1967. Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 348-353.
- LOCH, J. & JÁSZBERÉNYI, I. 1995. Untersuchung der Phosphatadsorption und -Desorption in Dauerdüngungsversuchen. *Agribiol. Res.* **48**, 53-62.
- MULJADI, D., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite: I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.* **17**, 212-229.
- MURPHY, J. & RILEY, J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* **27**, 31-34.

- OKAJIMA, H., KUBOTA, H. & SAKUMA, T., 1983. Hysteresis in the phosphorus sorption and desorption processes of soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **29**, 271-283.
- SVÁB J., 1967. *Biometriai módszerek a mezőgazdaságban*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- TOLNER, L. & FULEKY, GY., 1987. Availability of soil phosphorus by anion exchange resin. *Bull. Univ. Agric. Sci. Gödöllő*. **1**, 121-132.
- TOLNER, L. & FULEKY, GY., 1995. Determination of the originally adsorbed soil phosphorus by modified Freundlich isotherm. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**, 1213-1231.

Érkezett: 1996. május 14.

Modelling of the Multistep Desorption of the Phosphate Content Adsorbed by the Soil

L. TOLNER, ANAS A. WAHDAN and G. FÜLEKY

Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, University of Agricultural Sciences, Gödöllő (Hungary)

Summary

Phosphate ions from the phosphorus fertilizer incorporated will be more or less strongly bound on the surface of soil particles. The rate and reversibility of the sorption depend on the dose of phosphorus fertilizer and the time which has passed since fertilizer application.

A loamy soil of $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 7.9 was used in the model experiment. The soil was incubated with 0, 80 and 320 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ phosphorus. The soil samples incubated for one month with 0 and 80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ phosphorus were equilibrated with different rates of phosphorus. After shaking and centrifugation the solid phase was shaken 12 times with distilled water and the quantity of phosphorus desorbed was calculated.

Using the equation applied for adsorption, a new model was constructed for the description of one-step and multistep desorption. The model helps to calculate the reversible and irreversible parts of sorbed phosphorus.

Higher fertilizer phosphorus doses produce higher rates of desorbable phosphorus. The model used in this work, developed by combining a modified Freundlich equation with the mass balance equation, makes it possible to describe the desorption and to calculate the potentially desorbable phosphorus amount. The reversible and irreversible parts of the sorbed phosphorus could also be determined.

The recovery of sorbed phosphorus increased with increasing phosphorus fertilizer doses. This was approximately 100 % in the case of high phosphorus fertilizer doses. The reversibility and the rate of increase with increasing phosphorus doses were higher when the phosphorus was added recently.

Table 1. Residual deviation values characteristic of the closeness of fit, as a function of previously applied phosphorus rates and those given during the adsorption step ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). (1) Previously applied P. (2) P added during the adsorption step.

Table 2. Q values calculated using the model, as a function of previously applied phosphorus rates and those given during the adsorption step ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). (1)-(2) See Table 1.

Table 3. Distribution of the freshly applied phosphorus quantity in the soil (P_{tal}) and solution (P_{old}) phases at adsorption equilibrium for various rates of previously applied phosphorus ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). (1) Previously applied P. (2) Freshly applied P.

Table 4. Corrected values of freshly applied phosphorus rates ($\text{friss}_{\text{kor}}$) and the relevant increments in the Q values (Q_{nov}) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). (1)-(2): See Table 3.

Table 5. Percentage recovery of phosphorus, as a function of previously and freshly applied phosphorus rates ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). (1) Previously applied P. (2) P added during the adsorption step.

Fig. 1. Course of equilibrium during desorption. Q is the quantity of phosphorus adsorbed onto the soil prior to desorption. In the course of equilibration this is reduced to a value of Q_I . The difference passes into solution, whereby the phosphorus concentration of the initial solution, $c_0 = 0$ (distilled water) rises to C_I .

Fig. 2. Equilibrium states developing in three consecutive desorption steps. In consecutive desorption steps carried out using distilled water the quantity of phosphorus adsorbed on the soil is reduced in gradually decreasing steps. This results in a decreasing equilibrium concentration series.

Fig. 3. Fitting of the model in the adsorption step for samples treated with $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ P. Points marked + were previously given $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ P, while those marked ■ had no previous P treatment. The vertical axis shows the difference between the quantity of phosphorus originally present in the adsorbed state (Q; value calculated with the model) and the quantity of phosphorus entering solution in all the desorption steps preceding the given state of equilibrium. The equilibrium solution concentration (c) is represented on the horizontal axis.

Fig. 4. Increment in the desorbable phosphorus quantity (Q) as a percentage of the P treatment values as a function of P treatment. a) Effect of fresh treatment; b) effect of treatment prior to maturing.