FOSZFOR SZORPCIÓS EGYENSÚLY MODELLEZÉSE A TALAJBAN

KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS

Készítette:

TOLNER LÁSZLÓ

Készült:

a Gödöllői Agrártudományi Egyetem
Talajtani és Agrokémia Tanszékén

1992

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés	1
1. Irodalmi összefoglaló	4
2. Kísérleti rész	33
2.1. A kísérletben felhasznált talajok	33
2.2. Vizsgálati módszerek	34
2.2.1. Kémiai vizsgálatok	34
2.2.2. Matematikai statisztikai vizsgálatok	36
2.3. A kísérletek leírása	37
2.3.1. Adszorpciós vizsgálatok	37
2.3.2. Deszorpciós vizsgálatok	38
3. Az eredmények és értékelésük	39
3.1. A modellek felépítése	39
3.1.1. Az adszorpció	41
3.1.2. A deszorpció	48
3.2. A modellek igazolása	57
3.2.1. Az adszorpciós adatok értékelése variancia analízissel	57
3.2.2. Az adszorpciós modellek illeszkedésének összehasonlítása	64
3.2.3. A deszorpciós modell igazolása	79
3.3. A szorpciós paraméterek értelmezése	86
4. Új tudományos eredmények	93
Összefoglalás	95
Irodalomjegyzék	98
Függelék	109

BEVEZETÉS

A növények megbízható foszforellátása érdekében az utóbbi évtizedekben nagymennyiségű foszfortrágya alkalmazásával "feltöltötték", - túltrágyázták - talajaink többségét. A felhasznált foszfortrágya elsősorban a szuperfoszfát és újabban egyre nagyobb mértékben - a szuszpenziós műtrágyák komponenseként - a monoammónium-foszfát (MAP).

A szuperfoszfát - hatóanyaga kálcium-dihidrogénfoszfát - gyártása technológiai okokból savfelesleggel történik, így a termék talajsavanyító hatású. A monoammónium-foszfát a talajban átalakulva válik savanyító hatásúvá. Még nagyobb baj, hogy gyakran műtrágyával akkor is továbbsavanyítják a talajt, amikor arra a növények tápanyagellátása érdekében már nincs szükség.

A vízben jól oldható formájú foszforvegyületek különösen oldott formában (monoammónium-foszfát) a talajra adagolva a talajkolloidokon megkötődnek, nehezen felvehető formájúvá válnak. Fokozottabb a megkötődés a már elsavanyított talajokon.

A foszfátionok nehezen oldható csapadékot képeznek a legtöbb mikroelemmel. Ismert a foszfor túladagolás cinkfelvételt akadályozó hatása - a foszfor-cink antagonizmus.

A kevésbé oldható formájú foszfortrágyák a dikalcium-foszfát, a nyersfoszfát, az istállótrágyával érlelt nyersfoszfát előnyösen használhatók, de hatékonyságuk nehezebben mérhető, szükséges adagjuk nehezebben számítható.

Különösen nagy gondot okoz élővízeink növényi túlburjánzása, az eutrofizáció. A vizinövények fejlődését a tápelemek közül elsősorban a foszfor korlátozza kis mozgékonysága és rossz oldhatósága miatt. A szennyvízzel és a mezőgazdasági területek eróziójával élővizeinkbe jutott

foszfor mennyisége már elérte a káros mértéket. Gondoskodni kellene a felesleg megkötéséről, illetve akadályozni kell az újabb mennyiségek bejutását.

A felsorolt problémák is rávilágítanak arra, hogy mennyire időszerűek az foszfor megkötődésével és oldatba kerülésével (immobilizációjával és mobilizációjával) kapcsolatos kutatások.

A foszfor az egyik legkevésbé mozgékony tápelem. A meszes talajokban előforduló kalciumfoszfátok, a savanyú talajokban előforduló vas- és aluminiumfoszfátok oldhatósága igen kis mértékű. A talajoldatban levő foszfor mennyisége nem elegendő a növény foszforigényének fedezésére. A termodinamikailag stabil kristályos foszfátvegyületek kis fajlagos felülete csak nagyon lassan képes kiegyenlíteni a növényi felvétel miatti oldatkoncentráció csökkenést.

A növény foszforfelvétele szempontjából alapvető jelentőségű a foszfor oldatba kerülésének sebessége. Leggyorsabban az a termodinamikailag metastabil állapotban levő forma kerülhet oldatba, amely a talajkolloidok felületén helyezkedik el. Ez a talaj összes foszfortartalmához képest kis mennyiségű foszfor - nagy fajlagos felülete miatt - könnyen oldatba kerülhet. Így lehetővé válik, hogy diffuzióval, vagy intercepcióval a gyökér és a talaj foszfortartalma egymással kölcsönhatásba kerüljön.

A talajfelületen fizikailag adszorbeált, vagy a talajkolloidokon megkötött több értékű kationok szabad töltésén ioncserével kötött foszfát ionok a természetes állapotú talajon nem tanulmányozhatók. Ezért van nagy jelentősége a vizes talajszuszpenziók tanulmányozásának.

Az a vizes talajszuszpenzióban lejátszódó foszfor adszorpció és deszorpció leírására alkalmas modell, amely szélsőséges talaj:oldat arányok és adszorbeált foszfortartalom viselkedésének leírására is alkalmas, közelebb visz a természetes körülmények között lejátszódó folyamatok megismeréséhez. Ennek a modellnek a megalkotására teszek kísérletet jelen

munkámban.

A vizes talajszuszpenzióban lejátszódó folyamatok pontosabb megismerése teszi lehetővé az előbb vázolt növénytermesztési, talaj- és környezetvédelmi problémák eredményes megoldását.

Munkám célja egy olyan modell megalkotása amelynek segítségével a talajfoszfor összetett megkötődődési - feltáródási folyamata számítással nyomonkövethető. Előnyös ha ez a modell kevés paraméterrel megadható, és ezek a paraméterek kevés számú, egyszerű kémiai vizsgálattal meghatározhatók.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

A foszfor elemi állapotban nem fordul elő a természetben, de vegyületei mennyiségileg is jelentős részét alkotják a földkéregnek. Különböző szerzők (Clarke 1924, Ferszman 1938, Goldsmidt 1938) adatai igen jó egyezéssel azt mutatják, hogy a foszfor a litoszféra fölépítésében mintegy O.12 tömegszázalékkal szerepel.

A legtöbb kristályos kőzet apatit alakjában tartalmazza a foszfort. A legidősebb kristályos kőzetek (gránit, gnájsz, szienit stb.) viszonylag szegényebbek foszforban, mint a fiatalabb korú vulkáni kőzetek (bazalt, trachit, stb.). Legkevesebb foszfort rendszerint az üledékes kőzetek (homokkő stb.) tartalmaznak. Nálunk a Velencei hegység gránitos kőzeteiben nyomoktól O.19 %-ig terjedő mennyiségben találtak P_2O_5-ot, de a Balatonvidék bazaltjaiban O.5-O.88 % P_2O_5-ot mutattak ki (Szádeczky és Kardoss 1955). A kányahegyi trachitban - 1O % K_2O mellett - O.13 % P_2O_5mutatható ki (Pecznik és munkatársai 1956).

A talaj foszfortartalma nagymértékben függ attól, hogy az illető talaj milyen alapkőzeten alakult ki. Hazai talajaink közül is a vulkáni eredetű kőzeteken kialakult talajok a leggazdagabbak foszforban (a Badacsony lejtői stb.).

A talajok összes foszfortartalma O,O2-O,1 % közé esik, de ennek csak kis része hasznosítható közvetlenül a növény számára. A foszfor a talajban szerves és szervetlen kötésben egyaránt előfordul, ezek aránya változó, többnyire 5O-5O % (Loch és Nosticzius 1983). A talajban előforduló foszforvegyületek nagy változatossága miatt a foszfor mennyiségét a tudományos irodalomban foszfor elemre, míg a gyakorlatban foszforpentoxidra (P_2O_5) számítva szokás megadni. Dolgozatomban minden esetben, ahol nem tisztázott vagy érdektelen a vizsgált foszformennyiség

kémiai formája, a foszfor elemre számított mennyiségre hivatkozva a foszfor, illetve a P jelöléseket használom.

A fő táplálóanyagok közül a legtöbb növény nitrogént von el a talajból a legnagyobb mennyiségben. Mivel azonban a nitrogén biológiai körforgásában a levegő nitrogénje is részt vesz, a nitrogénhiány általában nem jelentkezik élesen. Amellett a mérlegben mutatkozó esetleges hiány pillangósoknak a vetésforgóba való beillesztésével is eltüntethető. A kálium elsősorban a növények vegetatív részeiben halmozódik fel, tehát azokban a részekben, amelyek többnyire a gazdaság belső anyagforgalmában maradnak. Figyelembe veendő az is, hogy a talajok összes káliumtartalma általában magasabb a foszfortartalmánál. Elsősorban a gabonatermesztő gazdaságok vannak kitéve annak, hogy a talajuk foszforban fokozatosan elszegényedik - feltéve, hogy foszforműtrágyát a gazdaság nem alkalmaz (Pecznik 1956).

A foszfor körforgásának deficites jellegét már Liebig (1840) is kiemelte, amikor rámutatott arra, hogy az istállótrágya - bármily gondosan kezeljék is - nem adhatja vissza a talajnak azt, amit maga sem tartalmaz: a gazdaságból elszállított szemtermés foszfortartalmát.

A talajalkotórészek közül - megfelelő utánpótlás híján - a foszfor kerül leggyorsabban minimumba, még akkor is, ha a talajt megfelelő istállótrágyázásban részesítjük. A foszfor ugyanis éppen azokban a növényi részekben halmozódik fel, amelyek a gazdaságból elkerülnek s így a növények által kivont foszfor nagy része nem jut vissza az illető gazdaság talajába ('Sigmond 1930).

Az utóbbi évtizedek műtrágyázási gyakorlata azt eredményezte, hogy ma már nem a foszforhiány utánpótlása a legnagyobb gondunk. Előtérbe került a túlzott mértékű foszfortrágyázás okozta károk elhárítása.

A foszforműtrágyák kísérő toxikus elemei a talajban felhalmozódhatnak (Kádár 1991). Esszenciális mikroelemek nehezebben felvehető állapotba kerülnek (pl. Zn). Az élővizeinkbe jutó foszfor elősegíti

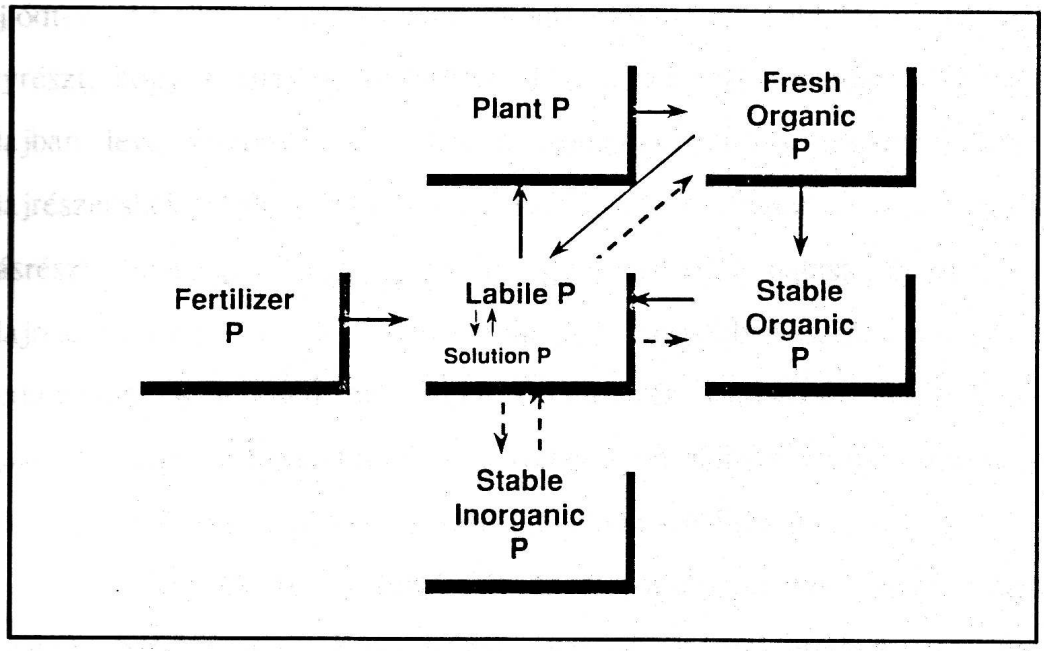
az eutrofizációt.

Az okszerű műtrágyázás, - szükség szerint a foszfortrágyázás több évig való szüneteltetése - igényli a talajvizsgálati módszerek továbbfejlesztését, a talajok foszforszolgáltató képességének jobb megismerését.

A talaj tápanyagutánpótlásának tervezésében egyre nagyobb szerepet kap a számítógépes modellezés. Így például az U.S. Agency for International Development (U.S. AID) és a hawai Manoa Egyetem az IBSNAT (International Benchmark Sites Network for Agrotechnology Transfer) program keretében 1982 és 1987 között egy mezőgazdasági farmra alkalmazott komplett szimulációs modellt fejlesztett ki (IBSNAT 1990).

A foszfor almodellt az alabamai International Fertilizer Development Center-ben (IFDC) dolgozták ki U. Singh és D. C. Godwin vezetésével. Ez a modell szimulálja a talaj foszfor adszorpcióját és deszorbcióját, a szerves foszfor feltáródását és a trágya foszfor oldódását. A modell működéséhez szükséges talajvizsgálati adatok között szerepel a "labilis" foszfor mennyisége, a talajoldatban levő foszfor koncentrációja és a talaj, - talajoldat foszfátkoncentráció változását tompító képessége - a pufferkapacitás értéke is.

A következő a talaj foszforforgalmát vázoló blokksémában a trágya (Fertilizer) P, a labilis (Labile) P, a talajoldat (Solution) P, a kötött szervetlen (Stable Inorganic) P, a szerveskötésben kötött (Stable Organic) P, a friss szerves (Fresh Organic) P és a növény által felvett (Plant) P szerepel (IBSNAT 1990).



A különböző foszfortartalmú vegyületek dinamikus egyensúlyban egymásba - a növény által felvehető, illetve nem felvehető formákba - alakulhatnak. A növény közvetlenül $H_2PO_4^-$ és HPO_4^{--} ionokat vesz fel. Ezek koncentrációja a talajoldatban a foszfátvegyületek gyenge oldhatósága miatt, igen alacsony. A foszfát-ionok koncentrációja a talaj nedvességtartalmának változásával nem változik lényegesen, ami annyit jelent, hogy dinamikus egyensúly van a talajoldatban lévő és a talaj szilárd részeihez kötött dihidrogénfoszfát-ionok között, s hogy ez az egyensúly a nedvességtartalom változása esetén gyorsan helyreáll.

Állandóan megújított vízkultúrákban végzett kísérletekkel számos gazdasági növényre meghatározták az optimális foszfátion-koncentrációt (Hoaghland 1954, Parker 1927, Sommer 1936, Tidmore 1930). Árpára O.7 mg, kukoricára O.1-O.5 mg, paradicsomra O.5 mg P_2O_5/liter koncentráció mutatkozott optimálisnak. Ha a foszfátion-koncentráció O.1 mg P_2O_5/liternél kisebb volt, már nem volt megfelelő a kísérleti növények fejlődése. Ugyanakkor megállapították, hogy az olyan talajon, amelyben a talajoldat koncentrációja O.1 mg P_2O_5/liternél kisebb volt, a növények normálisan

fejlődtek. Az itt mutatkozó ellentmondás kiküszöbölésére feltételezhetjük egyrészt, hogy a talajból kiszorított oldat koncentrációja nem felel meg a talajban lévő viszonyoknak, mert a Donnan-egyensúly eredményeként a talajrészecskék felületén nagyobb a foszfátion-koncentráció mint az oldatban; másrészt lehetséges, hogy a növény gyökerei oldó hatást fejtenek ki a talajrészecskékre, ami a felvevő felületen nagyobb foszfát-koncentrációt eredményez. Különösen az utóbbi feltételezés valószínű, hiszen régóta ismeretes, hogy az egyes növények a vízben nem oldható foszforitból nagyon különböző mértékben képesek foszforigényüket kielégíteni.

A növények foszforfelvételét és a foszforfelvétel ütemét számos tényező befolyásolja. Különbségek vannak e tekintetben az egyes növényfajok, a fajokon belül az egyes növényfajták, sőt változatok között is. Nagy jelentőségű a foszforfelvétel szempontjából a talaj összetétele, a trágyázás, az éghajlat és az időjárás stb. Williams (1948) szerint a növény foszforfelvételét elsősorban a növény biológiai foszforszükséglete és a környezetének foszforkoncentrációja szabja meg. A foszforfelvétel ütemét számos növényre vonatkozólag megállapították (Dean és Fried 1953). Amikor például a növény az összes foszfor 50 %-át már felvette, a teljes növekedésnek még csak mintegy a 20 %-ánál tart. A növény növekedésére elsősorban a növekedés legkorábbi szakaszában hat a környezet foszforkoncentrációja. Ilyenkor az időegységben fölvett foszfor abszolút mennyisége kicsi ugyan, de a növekedéshez mért viszonylagos foszforfelvétel ilyenkor a legnagyobb. Foszforizotópokkal végzett kísérletekből kiderült (Krantz 1949), hogy foszfát-műtrágyázás esetén a növekedés korai szakaszában a növények elsősorban a műtrágyából veszik fel a foszfát-ionokat. Később, a gyökérrendszer fejlődésével, a talajból felvett foszfor aránya - a műtrágyából felvetthez viszonyítva - mind nagyobb lesz.

A fentiekből világosan következik, hogy a növények foszforellátását úgy kell megvalósítanunk, hogy fejlődésük első szakaszában (amely a

növények további fejlődésére és növekedésére döntő lehet) megfelelő mennyiségű oldható foszfáthoz jussanak. Ennek az a gyakorlati módja, hogy a foszfát-trágyákat lehetőleg az elvetett magvak közelében helyezzük el (sortrágyázás stb.) (Pecznik 1956).

Az anyagcsere aktivitásától függően az egyes növényi szervek foszfortartalma és a különböző foszforvegyületek aránya más és más lehet. Érett gabonaszemek hamuja kb. 50 % P_2O_5-ot tartalmaz, a szalma hamujában azonban csak 5-10 % P_2O_5-ot találunk. Emellett a szalma összes foszfortartalmának mintegy 80 %-a szervetlen foszfát, viszont a magban ez az arány csak 12 %. A mag foszfortartalmának mintegy 75 %-a fitin alakjában van jelen (Scheffer és Welte 1955).

Csírázáskor a magvak foszfortartalma is mobilizálódik és az intenzív növekedés és anyagcsere helyeire vándorol. A foszfor a hajtások és a gyökerek merisztémájában elősegíti a sejtosztódást. A levelekben nélkülözhetetlen a klorofilképzéshez és a széndioxid-asszimilációhoz.

A virágképződésnél a foszfor jórésze a levelekből a virágba vándorol, amelynek normális kifejlődése csak megfelelő foszfátellátás esetében következik be. A megtermékenyítés után a foszfor a termésben raktározódik. Az érés előrehaladásával a szemtermés foszfortartalmának összetétele jellemző módon változik: a kezdeti magas foszfatid-arány, a nukleotid foszfortartalom, különösen pedig a szervetlen foszfátok aránya egyre kisebb lesz, ugyanakkor állandóan emelkedik a fitin-foszfor aránya. A levelek és a gyökerek szervetlen-foszfát aránya állandóan magas, ami összefügg a foszfátionok pufferszerepével.

A talaj foszforvegyületeit több szempont szerint lehet csoportosítani. Így geológiai és geokémiai szempontból különbséget teszünk az elsődleges foszfortartalmú ásványok (apatit) és a másodlagos foszforképződmények között. A talajból való kivonásnál alkalmazott módszerek szerint vízben oldható, szerves oldószerekben oldható stb. foszforfrakciókat

különböztethetünk meg. Legegyszerűbbnek látszik a kémiai nomenklatúra alapján való osztályozás, mely szerint két fő csoportra oszthatjuk a talaj foszforvegyületeit: szervetlen és szerves foszfátokra. A két főcsoporton belül azonban már nagyon nehéz a további szabatos csoportosítás, mivel a talaj foszforvegyületeinek nagyrésze nem pontosan definiálható vegyület (Finály 1953).

Russel (1950) a talaj foszforvegyületeit négy csoportba sorolja:

1. Ásványi foszfátok, amelyek a foszfátgyököt szerkezetükbe beépítve tartalmazzák. Ezek közül az apatitok a legelterjedtebbek, amelyek a természetes foszfátok mintegy 95 %-át teszik ki. Az apatitok általános képlete:

$$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$$

ahol az X helyett F, Cl, CO_3 vagy OH irandó. Ebbe a csoportba sorolhatók egyes vas- és aluminiumfoszfát-tartalmú ásványok is.

2. Vízben nem oldódó kalciumfoszfátok, amelyek oldható foszfátokból keletkeznek. Ezeknek a vegyületeknek az összetétele nem pontosan ismert. A dikalciumfoszfát előfordulása biztosra vehető, de trikalciumfoszfát nem fordul elő a talajban.
3. A hidratált vas- és aluminiumoxidok felületén megkötött foszfátok. Ez a csoport nem határolható el élesen a vas- és aluminiumfoszfátot tartalmazó ásványoktól, mert ezek a komplexumok kikristályosodhatnak és így másodlagos ásványok jöhetnek létre.
4. Szerves foszfátok (fitin, nukleinsav stb.), amelyek a talaj humifikált anyagaiban, a részben elbomlott növényi szövetekben és az élő szervezetekben fordulnak elő.

Wiklander (1950) ötféle szervetlen foszfátot különböztet meg a talajban:

1. a talajoldatban lévő foszfát;
2. a talajrészecskék felületén adszorbeált kicserélhető foszfát;
3. a talajrészecskék rétegében megkötött foszfát;
4. a micelláris oldatban szabad sóként jelenlévő foszfát;
5. oldhatatlan alakban kicsapódott Fe, Al és Ca foszfát.

Winklander szerint a foszfátok különböző alakjainak viszonylagos mennyisége tág határok között változik a különböző talajokban, bár az egyes formák (pl. 2., 3. és 5.) között tulajdonképpen nincs éles különbség. Aktív Fe és Al-ban gazdag talajokban az 1. csoport gyorsan átalakul a 2. csoport szerinti alakká. A 4. csoport lassú folyamatban változik át a 3. és 5. csoporttá. Semleges talajokból hiányzik az 5. csoport, itt a 3. csoport jelenléte túlnyomó. Meszes talajokban a kicserélődéses adszorpció és az Al és Fe foszfátként való megkötődés csekély jelentőségű, inkább oldhatatlan kalciumfoszfátok (hidroxilapatit, fluorapatit stb.) képződnek.

Savas közegben a különböző kalciumfoszfátok, míg lúgos közegben a vas és aluminium foszfátok oldhatósága nagyobb. A különböző formák közül mindig az adott körülmények között legkevésbé oldható a stabil. Ez nem azt jelenti, hogy a talajban csak ez a forma van jelen. Mivel a talaj nyílt rendszer és az egyensúlyra vezető folyamatok sebessége igen kicsi, ezért egyidejűleg a kevésbé stabil formák is előfordulhatnak.

Az oldódás sebessége függ a foszfátvegyület fajlagos felületétől. Így a frissen kicsapódott amorf, illetve mikrokristályos vegyület oldhatósága nagyobb az ugyanezen vegyület makrokristályos változatánál. Hosszabb idő alatt a vegyület átkristályosodik, kevesebb, nagyobb kristályt alkotva jelentősen csökken a fajlagos felülete, így a növény számára a hozzáférhetősége is.

A foszfor lekötődési jelenségeknek a trágyázási kérdések megoldásánál való figyelembevételére Dworak (1930) hívta fel a szakkörök figyelmét. Azóta is többen foglalkoztak ezzel a kérdéssel.

Di Gléria és Telegdy Kováts (1937) tanulmányukban azt vizsgálták, hogy milyen a különböző pH-jú talajok talajoldatának foszfátkoncentrációja és miképpen változik ez meg szuperfoszfát trágyázás hatására. Elméleti úton vezettek le egy összefüggést a pH és a foszfátkoncentráció között:

$$pH = pH_n + \frac{K}{2}(\log P - \log c_{HPO_4^{--}})^2$$

ahol

$c_{HPO_4^{--}}$ = az oldatban lévő foszfátkoncentráció,

pH_n = a talajoldat pH-ja abban az esetben, amikor a mobilizálható foszforkészlet (P) teljes egészében oldatba kerül,

K = a foszfor oldhatóságára jellemző állandó.

Fenti összefüggésüket kísérleti úton próbálták igazolni és jó egyezést kaptak a talajoldat mért és számított $c_{HPO_4^{--}}$ koncentrációja között. Megállapították továbbá, hogy a talaj és a talajoldat között hozzávetőleges egyensúly alakul ki már fél órával a szuperfoszfát oldattal történő trágyázás után. A talajoldatban jól reprodukálható értékeket azonban csak 72 óra múlva kaptak. A talajhoz adott foszfor a szerzők szerint nem mindig lineárisan növelte a talaj mobilizálható foszforkészletét, hanem a talajoktól függően másképpen. (A változások grafikus ábrázolását nézve úgy tűnik, hogy a növekedés a legtöbb esetben lineáris és csupán a meredekségben különböznek.)

Schönfeld (1939) foszforsavat adva a talajhoz figyelte az adszorpció mértékét. Azt tapasztalta, hogy a talajbajuttatás után eltelt idővel (1-10 nap) nő az adszorpció.

id. Várallyay (1943) érleléses modellkísérletben vizsgálta, hogy a

foszforműtrágyázás esetén miként változik meg a talaj DL-oldható foszfortartalma. 2 - 4 - 8 mg P_2O_5/100 g talaj adagokkal trágyázott, és megállapította, hogy a foszfortartalomban megmutatkozó növekedés elsősorban a talaj tulajdonságainak a függvénye. Meszes vályogtalajon 2 mg P_2O_5/100 g talaj adag hatására 1.3 mg-mal, savanyú vályogtalajon pedig csak 0.6 mg-mal növekedett meg 2 nappal a trágyázás után a DL-oldható foszfortartalom. A változás mértéke - vizsgálata szerint - az alkalmazott foszforadagtól is függött. Megvizsgálta a fenti két talaj DL-oldható foszfortartalmát 6 és 18 nappal a trágyázás után is, és megállapította, hogy az jelentősen lecsökkent mindkét talajban. Az egyes talajtulajdonságok figyelembevétele céljából 5 különböző tulajdonságú talajon vizsgálta a foszforműtrágyázás hatására a DL-oldható foszfortartalomban bekövetkező növekedést. Eredményeiből az tűnik ki, hogy 1 mg adott P_2O_5 hatására legnagyobb mértékben a meszes vályogtalajokon növekedett meg a foszfortartalom 0.95 - 1.0 mg-mal, savanyú homoktalajon 0.58 mg-mal, savanyú vályogtalajon 0.27 mg-mal, az agyagtalajon pedig csak 0.14 mg-mal. Megállapította továbbá, hogy "minél hosszabb időn át érintkezik a foszforműtrágya a talajjal, annál kisebb a talajban bekövetkező tartalom-emelkedés. Meszes és nagyobb foszforsavtartalmú talajoknál az idő befolyása kisebb, mint a savanyú és foszforsavban szegény talajoknál. A foszforsav lekötődés, illetőleg a foszforsav oldatbanmaradás különbsége a talajok között már 2 nap múlva is látszik, lényegesen azonban csak később, 18 nap múlva bontakozik ki." "A foszforsavtrágyázások okozta változások nagysága ..... a talaj kötöttségével, savanyúságával és egyéb, még teljesen nem ismert okokkal van összefüggésben."

Keresztény és Perjámosi (1961) folytatták az id. Várallyay által megkezdett - a hazai talajok foszfátmegkötő képességével kapcsolatos - munkát. 44 talajon a DL módszer segítségével azt vizsgálták, hogy a talajhoz adott 8 mg P_2O_5/100 g talaj foszforadag hatására 21 napos érlelés

után mennyivel növekszik meg a talajok könnyen oldható foszfortartalma. A kérdést két és többváltozós regresszióanalízissel vizsgálták és megállapították, hogy a talajok által meg nem kötött foszfor mennyisége a következő tényezőktől függött: N_{pH}, N_k, N_{Sz}, N_P, ahol N_{pH} = a DL-oldható foszfortartalom növekedésének függése a pH-tól, (S görbe jellegű), N_k = a DL-oldható foszfortartalom növekedésének a talajok Arany-féle kötöttségi számától való függése (a DL-oldható foszfortartalom-növekedés negatív lineáris összefüggésben volt az A_k értékekkel), N_{Sz} = a DL-oldható foszfortartalom növekedésének függése a talaj szervesanyag tartalmától (a szervesanyag tartalom negatív logaritmusával függött össze), N_P = a DL-oldható foszfortartalom növekedésének függése a talajok DL-oldható foszfortartalmától (annak logaritmusával függött össze). A szerzők nem tapasztaltak összefüggést a DL-oldható foszfortartalom növekedése és a talajok mésztartalma között. Ez utóbbi tény, valamint a DL-oldható foszfortartalom növekedésének a pH-tól S görbe szerinti függése feltehetően abból adódott, hogy a DL oldószer hatását nagymértékben lerontja a talajok nagy $CaCO_3$ tartalma.

Fábryné (1951) meszes és nem meszes talajokat $(NH_4)_2CO_3$-tal rázatva és a kirázó oldatban foszfort feloldva azt vizsgálta, hogy milyen talajtulajdonságoktól függ a talajhoz adott foszfor lekötődése. Az inkubálás idejét - 1.5 óra, 1 nap, 3 nap - változtatva megállapította, hogy a talaj és a műtrágya-foszfor együttlét, időtartamának növekedésével a lekötődés mértéke növekedett. Tapasztalata szerint a savanyú talajok több foszfort adszorbeáltak, mint a meszes talajok. A foszforadagokat O - O.1 - 1 - 1O mg P_2O_5/1OO g talaj - növelve, a talajok fokozatosan többet adszorbeáltak. Fábryné feltételezi, hogy a megkötődés a talajok $SiO_2/Fe_2O_3+Al_2O_3$ arányától függ.

Fábryné (1963, 1966) későbbi foszformegkötődési vizsgálatai során 1O - 2O - 5O mg P_2O_5/1OO g talaj adagokkal dolgozva megállapítja, hogy

azokban a talajokban nagy a foszformegkötődés, amelyekben sok a vas és aluminium, valamint az agyag. Szerinte a talajok oldódási és megkötődési dinamikája összefüggésben van a talajok típusával, pontosabban egyes talajtulajdonságokkal, melyek a talaj típusában jelentkeznek. 68 barna erdőtalaj szántott rétegéből származó talajminta vizsgálatából megállapítja, hogy a megkötődési vizsgálatok során kialakult összes P-tartalom és a könnyen oldható foszfor mennyisége között szoros összefüggés van. A vegetációs időszak alatt végzett vizsgálatai szerint az AL-oldható foszfortartalomban nem következett be számottevő változás.

Hasonló eredményekre jutottak foszforszorpciós vizsgálataik alapján Al Maeni és munkatársai (1989a, 1989b, 1989c)

Molnár és munkatársai (1957) radioaktív indikációval vizsgálták a talajba jutott foszfor lekötődését. Réti talajon dolgoztak és megállapították, hogy a talajhoz adott radioaktív foszfor aktivitása az oldatban kezdetben rohamosan, kb 10 perc után pedig lassabban csökkent. Kinetikai egyenletet adtak a foszfátmegkötődésre:

$$X_t = a_0 - (a_1 e^{k_1 t} + a_2 e^{k_2 t} + a_3 e^{k_3 t})$$

ahol X_t = a t időpontig a talaj által felvett P^{32} mennyisége,

a_1, a_2, a_3 állandók,

k_1, k_2, k_3 pedig a részfolyamatok sebességi állandói.

Három részfolyamat van: 1. az 5 perc alatt végbemenő, leggyorsabb, OH^- - HPO_4^{--} ioncserén alapuló felületi reakció; 2. az izotópkicserélődési reakció, amely kb. 45 perc alatt megy végbe; valamint egy harmadik reakció, amelynek természetét a szerzők nem határozták meg.

Haasné (1959) 9 féle, 4 - 8 pH-jú talajjal dolgozva azt vizsgálta, hogy szuperfoszfát oldat hatására (20 mg P_2O_5/10 g talaj) miként alakul a talajok foszfátmegkötése. A következő többváltozós összefüggést állapította meg:

$$Y = 0.06929L\% + 0.74760EDTA\text{-}Al + 0.18820EDTA\text{-}Fe - 0.72265[H^+]$$

ahol Y = a 100 g talaj által megkötött P_2O_5 mg,

L% = a talajok leiszapolható része,

EDTA-Al, illetve

EDTA-Fe = a talajok komplexonban oldható Al-, illetve Fe-tartalma, és

$[H^+]$ = a talajok hidrogénion koncentrációja.

Haasné megállapította, hogy meszes talajoknál a foszfátmegkötődés mértékét befolyásolja a talajban lévő $CaCO_3$ felülete is.

Izotóptechnikát alkalmaztak Latkovicsné és munkatársai (1973), illetve Latkovicsné és Varga (1973) a talajhoz adott foszfor AL-oldhatóságának időbeli változását vizsgálva. A 10 mg P_2O_5/100 g talaj adagban adott vízoldható foszforműtrágya hatására a talaj megnövekedett AL-oldható foszfortartalma a vizsgálatok 1 - 3 hete alatt már szemmelláthatóan nem változott. Ezen idő alatt a talajhoz adott foszfornak a keszthelyi barna erdőtalajon kb. 50 %-a, a szilvásváradi barna erdőtalajon pedig ennél valamivel kisebb mennyisége maradt AL-oldható formában. Rövidebb időközönként a talajhoz adás után 24, 48, 96, 216 és 360 órával is megvizsgálták a talajok AL-oldható foszfortartalmát, és azt tapasztalták, hogy a keszthelyi talajon 48 óra alatt, a szilvásváradi talajon pedig 216 óra alatt alakult ki az egyensúlyi AL-oldható foszfortartalom (Füleky 1977).

Sarkadi (1975) a következőképpen foglalja össze a tápanyagszolgáltatás jellemzésére használatos alapfogalmakat:

"A tápanyagkinetikával foglalkozó irodalomból jól ismert hasonlattal élve, egy kút vízszolgáltató képessége nemcsak a kútban levő víz mennyiségétől, hanem a víz kimeréséhez, vagy kiszívattyúzásához szükséges, a vízszint mélységétől függő energiától, a vizet szállító cső vagy edény méretétől, valamint a vízgyűjtőterület tulajdonságaitól függ.

A tápanyagszolgáltatáshoz szükséges energiát a szakirodalomban

szokásos elnevezéssel a tápanyagintenzitást (I.-faktor) Schofield által a pH, illetve pF analógiájára bevezetett tápanyag potenciállal, vagy újabban egyszerűen a talajoldat tápanyagkoncentrációjával jellemezhetjük.

A kútban levő vízkészletnek a növények részére rendelkezésre álló tápanyagkészlet, azaz a "felvehető" vagy más megnevezéssel "labilis" tápanyagtartalom felel meg. Ez utóbbit egyesek mennyiségi tényezőnek (Q-faktornak), mások tápanyagkapacitásnak is nevezik. Megjegyzem, hogy a "kapacitást" nem szerencsés ebben az értelemben használni, mert a legtöbb szerző az I/Q hányadost, azaz az intenzitás és a tápanyagkészlet hányadosát nevezi tápanyagkapacitásnak, helyesebben tápanyag pufferkapacitásnak."

A múlt század közepe óta több mint 50 oldószert javasoltak a foszforkészlet (Q) meghatározására (Sarkadi 1975). A MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Állomásokon a hazánkban 1979-óta érvényes műtrágyázási szaktanácsadási rendszer (Debreczeni 1979) egyik alapját képező AL módszerrel vizsgálják a talaj felvehető foszfortartalmát.

Az AL módszer (Egner és munkatársai 1960) szerint a foszformeghatározáshoz a talajkivonatot gyengén savas, jól pufferolt oldattal - ammóniumlaktát ecetsavas oldatával készítik. Az AL oldat a Ca-foszfátokat, köztük a nehezen oldható formákat is, nagyobb mértékben oldja, mint a vas és aluminium foszfátokat. Így e módszerrel savanyú kötött talajokon alábecsüljük, karbonátos laza talajokon pedig felülbecsüljük a talaj foszforszolgáltató képességét (Sarkadi 1975).

Az AL módszerrel mért foszformennyiség korrekciójára dolgozott ki korrekciós összefüggést Thammné (1980). A korrekciós összefüggés meszes talajokra:

$$lg(AL\text{-}P)_{korr.} = lg(AL\text{-}P) - 0.273(lgCaCO_3\% - lg1.0) + 0.653(lgL\% - lg50)$$

$$-0.258(lgH\% - lg2.5) + 1.163(lgpH - lg7.0)$$

Az összefüggésben az AL-$P_{korr.}$ (korrigált AL-P) értékét az AL-P (mért AL-P), a $CaCO_3$%, az L% (leiszapolható rész), a H% (humusztartalom), a pH (pH_{KCl}) és az y_1 (hidrolitos aciditás) segítségével határozta meg.

A gyengén lúgos kivonatok mint az Olsen (1954) módszer szerinti O.5 m $NaHCO_3$ oldat, mint kivonószer alkalmazása esetében karbonátos talajon a növényi felvétellel jobb összefüggést találtak, mint az AL-P esetében.

A foszforintenzitás (I) meghatározását leggyakrabban O.O1 m $CaCl_2$ oldattal (White és Becket 1964) készített talajkivonatból végzik.

Az izotóposan kicserélhető foszfortartalom a talajok fontos jellemzője, melynek meghatározására alkalmazott izotóp nyomjelzéses technika lehetővé teszi talajokon a foszforműtrágyák szorpciós-deszorpciós folyamatainak tanulmányozását, a megkötődés mechanizmusának feltárását, a különböző kötéserősségű foszforfrakciók mennyiségi viszonyainak mérését (Osztoics 1987).

Az adszorpciós izotermák deszorpciós ágán az I=0, - azaz a nulla egyensúlyi - koncentrációra extrapolált deszorbeálódott foszfor mennyisége (Q_0) jó közelítéssel a labilis foszfor mennyiségének tekinthető (Beckett and White 1964).

A továbbiakban ezt az értéket egyszerűen csak index nélküli Q-val jelölöm.

A Q_0 (saját jelöléssel: Q) értéket adszorpciós izotermák extrapolálásával számítják (Füleky és munkatársai, 1989, 199O, 1991).

A talaj foszfor-pufferkapacitásának meghatározására Holford és Mattingly (1976), Nair és Mengel (1984) és Kuo és munkatársai (1988) dolgoztak ki módszereket.

Taylor és Ellis (1978) úgy találták, hogy a foszfor adszorpciója két különböző egyensúlyi koncentráció tartományban két különböző Langmuir izotermával vagy a szerintük igazán megfelelő BET izotermával irható le mind az ioncserélő gyanta, mind a talaj esetében.

Langmuir (1918) a róla elnevezett izotermát eredetileg gáz adszorpcióra dolgozta ki. Összefüggésében a telítés értékét a szilárd adszorbens felületén a monomolekuláris adszorbeált réteg jelenti.

$$T = T_m \frac{1}{1 + \frac{1}{b}\frac{1}{p}}$$

Amennyiben a szilárd - légnemű határrétegben történő adszorpció a molekuláris réteg telítődése után további rétegekben is folytatódik, úgy ez a telítési gőznyomással korrigált BET (Brunauer és munkatársai 1938) egyenlettel vehető figyelembe.

$$T = \frac{T_m}{1 - \frac{p}{p_0}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{b}\frac{1}{p/p_0}}$$

Híg oldatok esetén az oldat-adszorbens rendszerre is kiterjeszthetők a fenti összefüggések. Ilyenkor az oldott anyag koncentrációja kerül a gáznyomás érték helyére. Így a Langmuir izoterma:

$$P_{adsz} = A \frac{1}{1 + \frac{1}{b}\frac{1}{c}}$$

ahol P_{adsz} az adszorbeált,

c az oldatban levő foszfátkoncentráció.

A az adszorpciós maximum,

b a kötés erősségére jellemző állandó.

Taylor és Ellis (1978) szerint amig az adszorbeált foszfát mennyisége kevés, addig a hidrogén-foszfátionok két vegyértékkel, míg nagyobb telítés esetén a dihidrogén-foszfátionok egy vegyértékkel kötődnek az ioncserélő-gyanta, illetve a talaj felületén. Ezt az állítását Taylor a talajhoz hasonló viselkedésű klorid formájú DOWEX ioncserélő gyantával kísérletileg is bizonyította. A 10 ppm kiindulási foszfát koncentráció alatt az egyensúly beállta után a gyantán megkötött foszfátionok egyenértékének közel kétszerese volt az oldatba jutó kloridionok egyenértéke. 100 ppm kezdeti koncentráció felett ez az érték egyértelműen egynek adódott. Ezért a Langmuir izoterma alkalmazása esetén a két koncentráció tartományra két különböző paraméterekkel rendelkező Langmuir izoterma illeszthető. Egy egyenlettel is leírható a rendszer, amennyiben a BET egyenlet oldatokra kiterjesztett alakját használjuk.

A talajkolloidok felületén apoláros és aktív helyek találhatók. Az aktív helyeken adszorpció, az adszorbeált ionok kicserélődése mehet végbe. Ez igen összetett folyamat, amely egyrészt függ a felület tulajdonságaitól, másrészt a talajoldatban levő ionok töménységétől, minőségétől (Stefanovits 1975).

Az ioncsere leírására Kolthoff (1922) a Freundlich izotermát alkalmazta. Rodanid ionokat tartalmazó oldatból ezüstbromid csapadék felületén lejátszódó bromid-rodanid ioncserét a következőképpen írta le:

$$AgBr+SCN^{-} \rightleftharpoons AgSCN+Br^{-}$$

Az ezüstbromid és az ezüstrodanid rosszul oldódó sókra az oldhatósági **szorzat** összefüggést felírva:

$$L_{AgBr}=[Ag^+]*[Br^-] \qquad L_{AgSCN}=[Ag^+]*[SCN^-]$$

az ezüstion koncentrációt kifejezve:

$$[Ag^-]=\frac{L_{AgBr}}{[Br^-]}=\frac{L_{AgSCN}}{[SCN^-]}$$

majd ebből a bromidion koncentrációt kifejezve, figyelembe véve, hogy a két **oldhatósági** szorzat állandó hányadosa is állandó (K):

$$[Br^-]=\frac{L_{AgBr}}{L_{AgSCN}}*[SCN^-]=K*[SCN^-]$$

Mivel az oldatba kerülő bromidionok mennyisége azonos a felületen **megkötődő** rodanidionok mennyiségével (x/m) felírható az

$$x/m=K*c$$

Freundlich!

összefüggés, ahol c az egyensúlyi oldat rodanidion koncentrációja.
Általánosságban levezethető ha A_xB_y összetételű csapadék felületén a B **ionok** egy része C-re cserélődik.

$$a*A_xB_y+b*C' \rightleftarrows d*A_pC_z+y*B'$$

ekkor

$$[A']=\frac{\sqrt[x]{L_{A_xB_y}}}{[B']^y}=\frac{\sqrt[p]{L_{A_pC_z}}}{[C']^z}$$

vagyis

$$[B']^{y/x}=K*[C']^{z/p} \qquad [B']=K'*[C']^{\frac{z}{p}\frac{x}{y}}$$

Az adszorpció leírásánál szokásos jelölésekre áttérve:

$$x/m = \alpha * c^{1/n}$$ Freundlich

Tehát Kolthoff a csapadékok felületén lejátszódó ioncsere adszorpciót leíró modellt a kémiai egyensúly modelljéből vezette le. Eredményül a Freundlich izotermát kapta, melynek 1/n kitevője a reakcióegyenletben szereplő ionok együtthatóival függ össze.

Kelly és Midgley (1943) ferrihidroxid, kaolin és talaj foszfát-adszorpcióját vizsgálva azt találták, hogy a foszfátadszorpció nyomán a pH megemelkedett. A foszfátok magasabb pH-án fokozódó deszorpcióját (oldhatóságát) is a hidroxil ionok cseréjére vezették vissza.

Piper (1942) talajvizsgálati módszerkönyvében a talaj anioncserélő kapacitásának meghatározási módszerét is megadta. Dean és Rubins (1947a) a talajfoszfátok más anionokkal való kicserélhetőségét vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy az adszorbeált foszfor teljes mennyisége lecserélhető hidroxil vagy citrátionokkal. Kevésbé tökéletesen szorították le a foszfátionokat a tartarát illetve arzenátionok (Dean és Rubins 1947).

Műtrágyázási módszer kidolgozásában is felhasználták az ioncsere egyensúlyból levezetett alábbi összefüggést (Dean és Rubins 1947b):

$$C_{H_2PO_4^-\ oldat} = r * \frac{C_{H_2PO_4^-\ talaj}}{C_{OH^-\ talaj}}$$

Davis (1935) savanyú hawaii talajokon a foszfor adszorpcióját vizsgálva azt tapasztalta, hogy a talajon megkötődő foszfor (ΔP) és az egyensúlyi oldat koncentráció (P_E) közötti összefüggés egyszerű gyökfüggvénnyel megadható. A vizsgált egész gyökkitevők (n=1,2,3,4) közül a legjobb illeszkedést az n=3

$$\Delta P = k * P_E^{1/n}$$

$$\Delta P = k * P_E^{1/3}$$

értéknél, vagyis 1/3 hatványkitevővel kapta.

Kurtz és munkatársai (1946) különböző anionok hatását vizsgálták a talaj foszfát adszorpciójára. Az anionok foszfát adszorpciót csökkentő, illetve deszorpciót növelő hatására a következő sorrendet vezették be: fluorid > oxalát > citrát > hidrogénkarbonát > borát > acetát > tiocianát > szulfát > klorid. Vizsgálták a talaj-oldat arány változtatásának hatását is. A vizsgált talaj-oldat arányok (5:10, 2:10, 2:25) mellett vizsgált értékek között nem találtak jelentős különbséget. Az izoterma modell illesztése során azt tapasztalták, hogy a Freundlich izoterma 0.44-es fix kitevővel alkalmazható tehát értéke 1/2 és 1/3 közé esik.

Low és Black (1950) a talaj foszfátmegkötését mint ioncsere reakciót értelmezte úgy, hogy a megkötődő foszfátionok helyett OH^--ionok kerülnek oldatba a talaj felületéről. Az ioncsere folyamat leírására Freundlich izotermát használtak. Hsu és Rennie (1962) a foszfát megkötődését amorf aluminium-hidroxid felületén a kémiai egyensúly modelljével írták le minden további egyszerűsítés nélkül. Ezt a kísérleti modell egyszerűsége miatt tehették meg. Az összefüggést átalakítva konstans hidroxilion koncentrációt feltételezve, a Langmuir izotermára emlékeztető formát kaptak.

A foszfor adszorpció és deszorpció pH függését vizsgálva, a foszfát-hidroxil-ion cserét emelik ki Muljadi és munkatársai (1966a), valamint Kafkafi és munkatársai (1967).

Az ioncsere adszorpció leírására módositott Langmuir izotermát használtak Sposito (1979), Murali és Aylmore (1983) (1983a). Az ellenion és a vizsgált ion "versengése" - kompetíciója - az adszorbens aktiv felületéért az alábbi kompetitiv Langmuir egyenletekkel írható le.

$$S_1 = \frac{K_1 C_1 Q}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \qquad S_2 = \frac{K_2 C_2 Q}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2}$$

ahol S_1 az egyik, S_2 a másik ion felületi koncentrációja,

C_1 az egyik, C_2 a másik ion koncentrációja az egyensúlyi oldatban,

Q az adszorbens aktív felülete,

K_1 és K_2 állandók.

Sposito (1980), valamint Sheindorf és munkatársai (1981) bemutatták, hogy a kompetitiv Langmuir izoterma egyenletből az egyszerű Freundlich izoterma vezethető le. Igy ez utóbbi önmagában is alkalmas a kompetició, illetve az ioncsere adszorpció leírására.

Barrow (1978) véleménye szerint az adszorpciós összefüggések tanulmányozása két cél érdekében történhet. Az egyik szerint a cél lehet a folyamatok jobb megismerése, a másik szerint a legtöbbször csupán arra van szükség, hogy az adszorpciós mérési pontok által hordozott információt néhány függvény-paraméterbe sűrítsük.

Larsen (1967), Veith és Sposito (1977), Barrow (1978) és Parfitt (1978) áttekintették az irodalomban alkalmazott adszorpciós izoterma modelleket. A Freundlich izotermáról, a korábbi ioncsere modellhez kapcsolódásáról tudomást sem véve, annak empírikus mivoltát hangsúlyozták. Elméleti levezetésként a felület telítettségének növekedésével a kötéserősség logaritmikus csökkenését adták meg. A felület telítettségétől független kötéserősség feltételezése esetén a levezetés eredménye a Langmuir izoterma.

Az egyszerű Langmuir izoterma nem tökéletesen illeszkedik a mérési pontokra, mutatva azt, hogy a kötéserősséget nem lehet állandónak tekinteni. Két különböző, de állandó kötéserősség feltételezése már alkalmasabb a különböző kötéserősségek közelítő kezelésére. Ennek megfelelően Olsen és Watanabe (1957) két Langmuir izoterma összegét azaz a "kettős Langmuir izotermát" javasolták az adszorpció leírására. Ezt a modelt Shapiro és Fried (1959), Bache és Williams (1971), Syers és munkatársai (1973), Holford és munkatársai (1974) alkalmazták a kísérleti eredményeik leírására.

$$m = \frac{A_1 B_1 c}{1 + B_1 c} + \frac{A_2 B_2 c}{1 + B_2 c}$$

A fenti és az alábbi négy összefüggésben az **m** a talajon adszorbeált, a **c** az egyensúlyi oldat foszfátkoncentrációját, míg az **A**, **B** és **D** értékek illetve indexelt változataik konstansok.

Gunary (1970) a Langmuir izoterma más módosítását ajánlotta:

$$m = \frac{1}{A + B/c + D/\sqrt{c}}$$

Fitter és Sutton (1975) a Freundlich izoterma módosításaként felhívták a figyelmet arra, hogy az összefüggés akkor illeszthető megfelelően, ha az a talaj felületén eredetileg adszorbeált állapotban levő foszfát mennyiségét **D** is figyelembe veszik:

$$m = Ac^{B} - D$$

Sibbesen (1981) a Langmuir és a Freundlich izoterma alábbi kiterjesztését javasolja:

$$m = \frac{ABc^{-D}c}{1 + Bc^{-D}c} \qquad m = Ac^{Bc^{-D}}$$

Sibbesen (1981) összehasonlította a fenti összefüggések szóráseloszlását. A következő ábrákon az elméleti összefüggésnek a 0.0 értéknél meghúzott szaggatott vonalak, míg a pontokat összekötő folyamatos görbe vonalak a mérési pont értékének az elméleti összefüggéstől való eltérését jellemzik. Látható, hogy a Langmuir izotermától jelentősen, de az egyszerű Freundlich izotermától is számottevően eltérnek a kísérleti eredmények. Egyformán jó illeszkedést mutat a Sibbesen által ajánlott két izoterma, valamint a Fitter és Shutton (1975) által az eredetileg adszorbeált foszfor mennyiségét figyelembe vevő izoterma modell is.

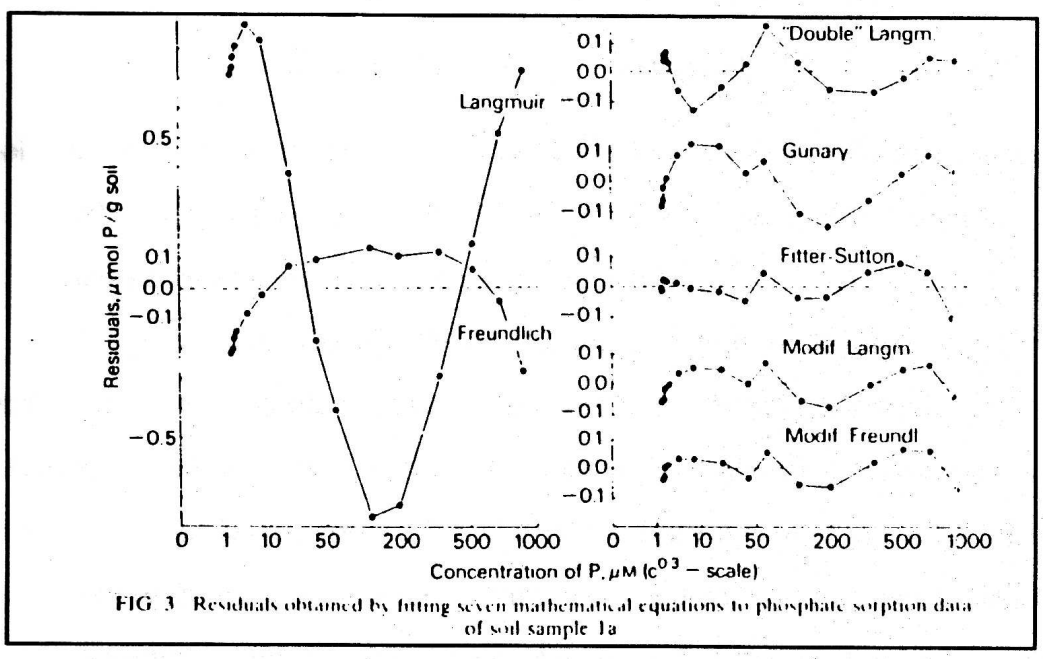


FIG. 3 Residuals obtained by fitting seven mathematical equations to phosphate sorption data of soil sample 1a

Meg kell jegyeznem azt, hogy az utóbbi három modell jó illeszkedését az okozza, hogy explicit vagy implicit módon, de figyelembe veszi az eredetileg adszorbeált foszforkészletet. Ezekhez hasonlóan igen jó eredményt mutatna a kéttagú Langmuir izoterma eredeti foszforkészlettel korrigált változata is.

Az adszorpciós, deszorpciós modellek az egyensúlyi helyzetet írják le. Azt, hogy az egyensúly beállt-e, meg kell vizsgálni. Ha nem, kinetikai összefüggés segítségével az egyensúlyi helyzetre kell extrapolálni.

Amer és munkatársai (1955), Moser és munkatársai (1959), valamint Evans és Jurinak (1976) bizonyították be, hogy a foszfor a talaj szilárd fázisából több szimultán, kinetikailag elsőrendű reakció során kerül a talajoldatba. A szerzők egy, illetve kettő, három és négy reakció egyidejű létezését mutatták ki. A legvalószínűbbnek három szimultán reakció feltételezése tűnik: a gyors reakció az irodalom szerint a legtöbb esetben 1/2 óra alatt, a közepes reakció 8-16 óra alatt, a lassú reakció pedig 48-96 óra alatt megy végbe. A talaj által a t időpontig leadott - és az ioncserélő által felvett - foszformennyiség a következő egyenlettel írható le:

$$P_t = C_1(1-e^{-k_1 t}) + C_2(1-e^{-k_2 t}) + C_3(1-e^{-k_3 t})$$

ahol k_1, k_2 és k_3 a gyors, közepes és lassú, kinetikailag elsőrendű reakciók sebességi állandói, míg C_1, C_2 és C_3 az illető reakció által szolgáltatott maximális P-mennyiség értéke.

Amer és munkatársai (1955) szerint a három reakcióban résztvevő foszformennyiség eredete pontosan nem ismert, de véleményük szerint ez nem is fontos, mivel az egyes reakciókat inkább "viselkedési formák"-nak kell tekinteni. E "viselkedési formá"-kat viszont - a fenti egyenlet szerint - inkább egy mennyiségi és egy sebességi paraméter jellemzi, mint meghatározott kémiai összetétel vagy fizikai állapot. Általános feltételezés szerint a gyors reakció során az amorf, viszonylag jól oldódó Ca- és egyéb foszfátvegyületek oldódása következik be. A közepes reakció során adszorbeált, labilis helyzetű P-formák kerülnek oldatba, míg a lassú reakcióban a nehezebben oldható foszfátásványok oldódása következik be. E három reakciónak az egymáshoz viszonyított aránya dönti el egy-egy talaj foszforszolgáltató képességének kinetikáját.

Füleky és munkatársai (198O) a legnagyobb sebességű reakció sebességét vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy a fenti egyenlet tovább egyszerűsíthető. Mivel a vizsgálatokat O-3OOO perc között 3O percenként végezték, és az első folyamat már 3O percen belül lejátszódott, a legnagyobb sebességű reakciót leíró tag az együtthatójának értékével azonos konstanssal helyettesíthető.

Ha t > 30 perc akkor

$$e^{-k_1 t} \rightarrow 0$$

$$(1-e^{-k_1 t}) \rightarrow 1$$

$$C_1.(1-e^{-k_1 t}) \rightarrow C_1$$

Tehát t > 30 perc esetén az összefüggés:

$$P=C_1+C_2(1-e^{-k_2 t})+C_3(1-e^{-k_3 t})$$

Ennek az elhanyagolásnak az a feltétele, hogy t = 30 percnél a $C_1 e^{-k_1 t}$

kifejezés értéke a kísérlet hibájával legyen egyenlő. Így k_1 **értékére 0.25** $perc^{-1}$ **adódik. A nem-lineáris regresszióval a függvényben maradó együtthatók kiszámíthatók, míg a leggyorsabb folyamat sebességi állandója csak a** $k > 0{,}25$ $perc^{-1}$ **értékkel adható meg (Osztoics és munkatársai 1988).**

A deszorpcióval, - különösen annak modellezésével - jóval kevesebb kutató foglalkozott, mint az adszorpció leírásával.

Fried és Shapiro 1956-ban a folyamatos deszorpció modellezési lehetőségét vizsgálták. 5 g talaj folyamatos kilúgzását egy cső segítségével végezték. A csőben a talajminta alá és fölé, szűrőpapírral elválasztva kvarchomokot helyeztek. Az állandó áramú vizes kilúgzás során a kifolyt oldat foszforkoncentrációját mérték. Az idő függvényében a kapott koncentrációsorozatokat ábrázolva hiberbolára emlékeztető görbéket kaptak. A görbék értelmezése érdekében megvizsgálták a több lépéses egyensúlyi deszorpció sorozatban kapott foszforkoncentrációkat is. Az 1:8 arányú vizes szuszpenziók egy-egy lépésének az időtartama 1 óra volt. A kapott frakciók foszforkoncentráció-sorozata hasonló volt a folyamatos deszorpciónál tapasztalthoz. Ábrázolták a kumulált koncentrációkat is az idő függvényében.

A pontok telítési görbe mentén helyezkedtek el, ezért formálisan Langmuir izoterma modellt illesztettek rájuk.

Hat lépéses egyensúlyi foszfor deszorpciót vizsgáltak Hoffmann és Wiechens (1978) is. Ők a kumulált adatokra formálisan Freundlich izoterma modellt illesztettek. A linearizált alakú függvénnyel az illeszkedésre jellemző korrelációs koefficiens O.994 volt.

A több lépéses deszorpció modellezését az egy lépéses deszorpció modelljének több lépésben való alkalmazásával oldották meg Tolner és munkatársai (1989). A folyamatos deszorpció leírását is hasonló módon látják megoldhatónak (Tolner és munkatársai 1990).

Más anionokkal való kompetíció hatását is vizsgálták (Kuo és Lotse 1974b, Roy és munkatársai 1986) és azt találták, hogy más anionok a koncentrációjuktól függően növelték a foszfor deszorpcióját. Különösen jelentős az $EDTA^-$- és az OH^--ionok hatása.

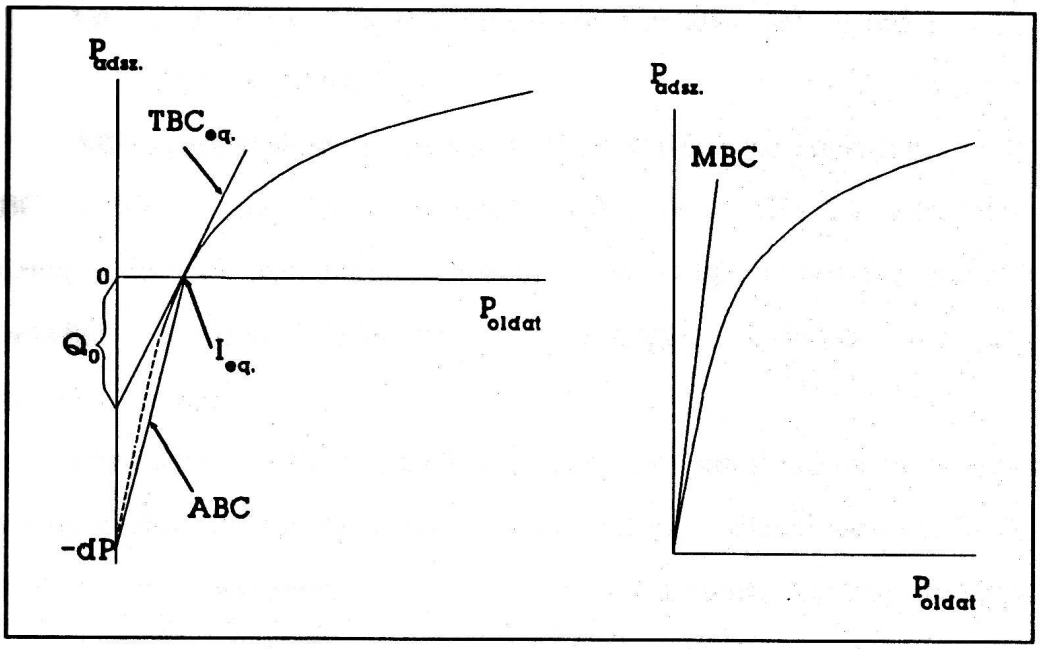
Barrow és Shaw (1977) a talaj-ioncserélőgyanta-oldat rendszer kölcsönhatását vizsgálva, az anyagmérleg figyelembevételének jelentőségére hivták fel a figyelmet. Véleményük szerint a talaj deszorbeálható foszforkészlete az egyensúly beállása után a három fázisban eloszlik, és még nagy ioncserélő kapacitású ioncserélő gyanta alkalmazása esetén is jelentős mennyiségű adszorbeált foszfor maradhat a talajon.

$$Q=P_{ioncserélő}+P_{talaj}+P_{oldat}$$

Ezt a gondolatmenetet kifejtve számolásra alkalmas formában írta le a talaj-ioncserélő-oldat, illetve a talaj-oldat egyensúlyi rendszer modelljét Tolner (1986), Tolner és Füleky (1987a,b,c,d,e, 1988a,b,c).

Keremidas és Polyzopoulos (1983) a mért adszorpciós-deszorprciós izotermák agrokémiai értelmezésével foglalkozott. Az izoterma paramétereiből és a függvény, illetve deriváltjának kitüntetett értékei segítségével intenzitási (I), mennyiségi (Q) és kapacitás (Q/I) értékeket

határozott meg. Ezeket az következő ábrákkal szemléltette:



Az intenzitási érték a talajoldattal egyensúlyt tartó foszfát koncentrációja, illetve aktivitása, a görbe és az abszcissza metszete: I_{eq}. Ennek értéke és a növényi felvétel értéke közti lineáris korreláció 0,85. Ez az érték 0,94-re javul, ha a foszfátkoncentrációt a telítési vizes kivonatban határozzuk meg, mivel ez közelíti meg legjobban a talajoldat viszonyait.

A mennyiségi (Q) tényező megadására több lehetőség van. Legszabatosabban a deszorpciós görbe ordináta metszetének 0-tól való távolsága adja meg, de ennek értéke közvetlenül nem határozható meg. Ezért Keramidas különböző közelítő módszerekkel kapott Q értékeket vizsgált, amelyek ehhez az értékhez közelinek bizonyultak. A Q_0 értékét úgy számolta, hogy az I_{eq} pontban vett érintő tengelymetszetét vette. Q_0 értéke viszonylag gyengén (0,68) korrelált a növényi felvétellel. Az izoterma - az ábrán szaggatott vonallal rajzolt - ioncserélővel meghatározott szakaszának és az ordináta tengely metszéspontjának -dP-vel jelölt foszfátmennyisége és a növényi felvételnek a korrelációját 0,96-nak találta.

Keramidas és Polyzopoulos (1983) három kapacitás értéket (Q/I értéket) is megvizsgáltak:

TBC_{eq} értéke az egyensúlyi pontban vett;

MBC a deszorpciós görbe ordináta metszetében vett érintő iránytangense,

ABC a görbe deszorpciós szakaszának átlagos meredeksége.

MBC értéke a talaj foszforállapotától független, csak az adott talajra jellemző állandó. Mindhárom kapacitásérték - bár a foszfor utánpótlás sebességét hivatott jellemezni, - gyengén korrelált a növény foszforfelvételével.

Hartikainen (1991) hasonló eredményekre jutott három különböző P adaggal kezelt öt különböző savanyú erdőtalajjal végzett érlelési kísérlete során. A foszforkezelésekkel jó összefüggést mutatott az adszorpciós izoterma 0 koncentrációjára extrapolált Q értéke, illetve az egyensúlyi P koncentráció (EPC) értéke (az izoterma és a oldatkoncentráció tengely metszete).

Hartikainen a szorpciós izoterma meghatározására nagyon alacsony koncentrációjú foszfát oldatokat használt (0-0,5 mg $P.l^{-1}$). Ebben a szűk tartományban az izoterma jó közelítéssel egyenesnek vehető. A korrelációs koefficiensek értékére 0,966 és 1 közötti értékeket kapott. A talajok egyensúlyi pufferkapacitás értékeit (EBC), - vagyis az izoterma egyenesek meredekségét, - egy-egy talajon belül a kezeléstől függetlenül közel állandó értékűnek találta.

Az irodalomban található korábbi kutatási eredményeket röviden összefoglalva megállapítható, hogy a foszforszorpció modellezési eredményeire a tápanyagutánpótlási szaktanácsadási rendszer továbbfejlesztése érdekében nagy szükség van (IBSNAT 1990).

A korábbi Langmuir, kéttagú Langmuir és Freundlich izoterma modellek továbbfejlesztésében jelentős előrelépést jelentett a talajon eredetileg adszorbeált formában levő foszfor figyelembevétele az adszorpció leírásában (Fitter és Sutton 1975).

A deszorpció leírásánál az anyagmérleg figyelembevételének jelentőségére Barrow és Shaw (1977) hívták fel a figyelmet, de számolásra alkalmas modellt nem közöltek.

A Hartikainen (1991) által közölt lineáris modell nagyon szűk méréstartományra érvényes. A modell használata így nem lehet elég általános, és a paramétereinek meghatározása is igen precízen végrehajtott kísérletek eredményeit igényli.

Munkámban a lineáris modellhez hasonlóan egyszerű, de széles méréstartományban is érvényes, mind az elméleti vizsgálódás, mind a gyakorlat igényeit szolgáló, egyszerűen használható modell megalkotására teszek kísérletet.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. A kísérletben felhasznált talajok

A vizsgálataimhoz felhasznált négy talaj az MTA TAKI által összegyüjtött jellegzetes magyarországi talajtípusok un. I. számú talajbankjából származnak (Füleky 1988a).

Sorszám	Talajtípus	Származási hely
8.	Mélyben szolonyeces csernozjom	Orosháza
19.	Réti szolonyec	Hajdúböszörmény
24.	Agyagbemosódásos barna erdőtalaj	Ragály
34.	Karbonátos homok talaj	Őrbottyán

A vizsgált talajok főbb jellemzői:

Sorszám	pH(H_2O)	pH(KCl)	$CaCO_3$ %	y_1	L %	Humusz %
8.	7.6	7.1	1.7	2.6	61	3.72
19.	6.6	5.7	-	6.6	70	6.73
24.	4.3	3.3	-	31.7	61	3.54
34.	7.7	7.4	3.3	-	20	1.03

A vizsgált talajok foszfortartalmának jellemzése:

Sorszám	AL-P_2O_5 µg/g	Olsen-P µg/g	$CaCl_2$-P 5' µg/g	$CaCl_2$-P 16^h µg/g	Növény-P mg/kg *
8.	109	8.2	0.4	0.2	12.2
19.	48	8.8	0.2	0.1	10.9
24.	20	4.9	0.1	0.1	8.2
34.	62	8.1	0.1	0.2	13.3

*(* A növény-P az 1 kg talajt tartalmazó tenyészedényből az angol perje 6 vágása során kivont foszfor mennyisége)*

Az adszorpciós és deszorpciós vizsgálatok céljára kilencféle foszforkezelés után 1, 7 és 19 hónapig nedves állapotban érleltük a talajokat. A foszforkezelést KH_2PO_4 vizes oldatával végeztük úgy, hogy a talajok 1-1 kg-os mintájához 0, 10, 20, 40, 80, 100, 160, 320, 640 mg P-t tartalmazó oldatot adtunk. (1 g talajra számítva ez 0, 10, 20, 40, 80, 100, 160, 320, 640 µg foszfor kezelésnek felel meg.)

Az érlelés során (1, 7 illetve 19 hónapig) a talajok szántóföldi vízkapacitásának - vagyis a telítési érték 60%-nak - megfelelő nedvesség értékeket tartottunk fenn. A nedvességtartalom állandóságát súlyméréssel ellenőriztük. Az érlelést szobahőmérsékleten végeztük.

2.2. A vizsgálati módszerek

2.2.1. Kémiai vizsgálatok

A foszfort KH_2PO_4 alakban mértük be. Bemérés előtt az anyagot szárítószekrényben 4 órán át 105 °C-on szárítottuk a nedvesség

eltávolítására. Lehűlés után elemi foszforra nézve 1000 ppm-es törzsoldatot készítettünk (4.3900 g KH_2PO_4 1000 cm^3-re töltve) és a továbbiakban ebből készítettük el a kívánt koncentrációjú oldatokat.

A talajszuszpenziók készítéséhez 100 illetve 250 cm^3-es lapos üvegeket használtunk, amelyeket gumidugóval zártunk le. Mivel néhány μg P/edény mennyiségekkel is dolgoztunk fokozottan ügyeltünk az edények tisztaságára.

A talajszuszpenzió talaj- és oldatfázisa közötti egyensúly beálltása érdekében intenzív keverést (rázatást) alkalmaztunk Wagner-féle körbeforgó rázógéppel. A rázatást szobahömérsékleten végeztük 24 óráig, - az egyensúly beálltáig. A rázatáshoz az edényekbe adott víz, illetve oldat mennyisége 50, illetve 100 cm^3 volt. A talajszuszpenzióhoz - a mikrobiológiai tevékenység visszaszorítására - előzetesen 1 csepp toluolt adtunk.

Rázatás után a talajszuszpenziókat analitikai szürőpapiron szűrtük, és a tiszta oldatok foszfortartalmát Murphy és Riley (1962) módszerével határoztuk meg, a következő reagensek felhasználásával:

Reagens alapoldat készítése:

12 g ammónium-molibdátot 250 cm^3 desztillált vízben, 0.3 g kálium-antimon-tartarátot pedig 100 cm^3 desztillált vízben feloldottunk.

1000 cm^3 2.5 m kénsavat egy 2000 cm^3-es mérőlombikba töltöttük és hozzátöltöttük az előzőekben elkészített oldatokat. Ezután a lombikot desztillált vízzel jelig töltöttük és alaposan összeráztuk. (A reagenst hűvös helyen, sötét üvegben kell tárolni.)

Kevert reagens készítése:

200 cm^3 reagens alapoldatban 1.1 g aszkorbinsavat oldottunk fel. Ezt az oldatot közvetlenül használat előtt kell elkészíteni.

2.2.2. Matematikai statisztikai vizsgálatok

A számításokat az IBM-AT számítógépen Pascal programnyelven Czinkota Imrével közösen írt táblázatkezelő programrendszer segítségével végeztem. A programrendszer segítségével többtényezős varianciaanalízis (Sváb 1983), több változós lineáris és nemlineáris regresszió számítások és az eredmények grafikus megjelenítése végezhető.

A nemlineáris regresszió számításához használt módszer

A nemlineáris regressziót szimplex lépegető eljárást alkalmazó direkt optimum kereső eljárással számítottam. Hooke és Jeeves (1961) eljárását módosítottam Holderith és munkatársai (1976) munkájának felhasználásával.

A módszer elve az, hogy a paraméterek számának megfelelő dimenziósszámú térben, a teret kifeszítő szimplex csúcspontjainak megfelelő paraméter vektorok mindegyikével külön-külön kiszámítom az eltérésnégyzet-összegeket. Meghatározom azon paraméter vektort, amelynél az eltérésnégyzet-összeg maximális, és ezt az értéket elhagyom. Az eggyel alacsonyabbrendű szimplex középpontján keresztül tükrözve az elhagyott pontot, az újonnan kapott paraméter vektorral is elvégeztem az eltérésnégyzet-összeg számítást.

Ennek értéke általában kisebb az elhagyott paraméter vektorral számítottnál, hiszen közelítőleg az eltérés négyzet összeg csökkenés gradiensének irányában vettem fel az új pontot a paraméterek számának megfelelő dimenziójú térben. Igy az eredeti állapothoz hasonló módon ismét a teret kifeszítő szimplexet kapva, újból elvégezhető a fent leírt eljárás.

Elég sok lépés megtétele után a kívánt pontossággal megkaphatjuk azt a paraméter vektort, amelyet a modellbe behelyetesítve, minden egyes pontban a mért független változó értékhez számított függő változó értékek és a mért értékek közötti eltérések négyzet összege minimális. Az illesztés jóságát az eltérés-négyzetösszeg és a szabadsági fok hányadosával (a

mérési pontok számának és a paraméterek számának különbségével) mint szórásnégyzettel (s^2), illetve ennek négyzetgyökével a maradékszórással (s) jellemzem.

Ez az algoritmus igen rugalmas, gyakorlatilag bármilyen függvény, sőt egyidejüleg több közös paraméterű függvény paramétereinek meghatározására alkalmas.

2.3. A kísérletek leírása

2.3.1. Adszorpciós vizsgálatok

A vizsgálatokat a kezelt, érlelt 4 * 3 * 8 = 96 talajmintán (4 talaj, 3 érlelési idő, 8 foszforkezelési szint) végeztük.

Az adszorpció meghatározásához 0, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400 és 10000 μg/ 100 cm^3 P koncentrációjú vizes KH_2PO_4 oldatsorozatot alkalmaztunk. Mivel 5 g talajhoz 50 cm^3 oldatot alkalmaztunk, tehát a talaj:oldat arány 1:10 volt ezért ezek az értékek a talajra vonatkoztatva 0, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 és 1000 μg/g értéket jelentenek. Rázatás után az egyensúlyi oldatok foszfortartalmát meghatároztuk a 2.2.1. fejezetben leírtak szerint. A mérési adatok a 8. talaj esetében a függelék **F1. táblázatában** találhatók.

Az egyensúlyi oldatok foszfortartalmának átlagát a kiindulási oldatok foszfortartalmából levonva, a talajon megkötődö foszfortartalmat kaptuk meg. Az egyensúlyi oldat koncentrációk átlaga és a talajon megkötődő foszfortartalom értékek a függelék **F2.**, **F3.**, **F4.** és a **F5. táblázatokban** találhatók. A **19.**, **24.** és **34.** talajok 320 és 640 μg P/g talaj kezelésű 7 hónapig érlelt mintáinak vizsgálati eredményei kísérleti hiba miatt hiányoznak. Pótlásukra az azonos módon érlelt talaj elfogyása miatt nem kerülhetett sor.

A 100 μg P/g talaj kezelésű minták adszorpcióját csak az 1 hónapos

érlelés után határoztuk meg, mivel a minta többi részét a deszorpciós vizsgálatokra használtuk fel. Az adatok a függelék F6. táblázatban találhatók.

2.3.2. Deszorpciós vizsgálatok

A négy talaj 0 és 100 μg/g P adaggal 1 hónapig érlelt mintáit vizsgáltuk.

Az deszorpció meghatározásához különböző arányú talaj:viz szuszpenziókat hoztunk létre. Az alkalmazott talaj:víz arányok 0.10, 0.25, 0.5, 1, 5 és 10 g talaj/100 cm^3 víz voltak. Az egyensúly beállítását és az egyensúlyi oldatkoncentráció meghatározását ugyanúgy, mint az adszorpciós vizsgálatok esetében a 2.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük.

A kapott egyensúlyi oldatkoncentrációk a függelék F7. táblázatban találhatók.

3. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. A modellek felépítése

A talajban előforduló különböző foszforformák egymással dinamikus kölcsönhatásban, a kémiai és a biológiai egyensúlyok által megszabott helyzetben, illetve annak megfelelő irányú átalakulásban vannak. A különböző folyamatok és egyensúlyok részletekbe menő modellezésének nemcsak az szab határt, hogy még ezeket teljes mélységükben nem ismerjük, hanem az is, hogy az így kialakított modell használhatósága is megkérdőjelezhető.

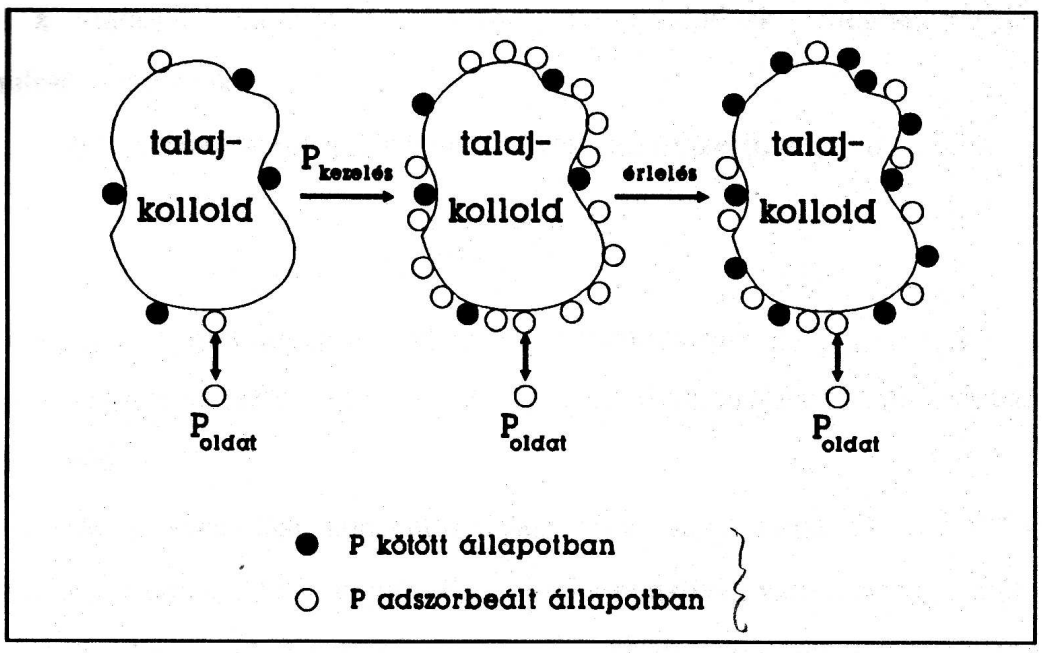
A talaj foszformegkötődésének leírása során érdemes a talajban előforduló sokféle foszforformát a viselkedésük szerint 3 csoporba sorolni:

- Az talajoldatban levő formák (P_{oldat}) függetlenül attól, hogy azt mely foszfátionok alkotják.
- Az **adszorbeált állapotban levő foszfor**, amely közvetlenül részt vesz az oldat foszfortartalmával beálló egyensúly kialakításában. Dolgozatomban ezt P_{talaj} szimbólummal jelölöm. Ezt a formát gyakran labilis, P^{32}-vel kicserélhető formának is nevezik és ez az ami a P_{oldat}-tal együtt a növény számára legkönnyebben felvehető formában van.
- **A kötött állapotban levő foszforformák** azok, amelyeknek a kölcsönhatása az oldat foszfortartalmával a vizsgálat ideje alatt elhanyagolható. Ezt a formát gyakran nem labilis, fixált, P^{32}-vel nem kicserélhető, kemiszorbeált formának nevezik.

Ezen formákban levő foszfor mennyisége a kezelés, a tápanyagkivonás és az azoktól eltelt idő függvényében változik (Füleky 1988).

Foszfor kezelés ($P_{kezelés}$) hatására az adszorbeált állapotban levő foszfor (P_{talaj}) mennyiségének **megváltozását** $P_{adsz.}$ szimbólummal, míg a

folyamat szempontjából **kiindulási** értékét **Q**-val jelölöm. Munkám során **bizonyítom,** hogy a **Q** értéke megegyezik a **maximálisan deszorbeálható állapotban** levő foszfor mennyiségével is.



Az ábra sematikusan szemlélteti a talajszemcsén való foszformegkötődés folyamatát.

- Az eredeti talaj kismennyiségű foszfortartalmának kötött és adszorbeált része egyensúlyban vannak egymással.
- Oldott állapotú foszfor bevitele ($P_{kezelés}$) jelentősen megnöveli az adszorbeált formában levő foszfor arányát. A kötött és az adszorbeált formák közti egyensúly felborul.
- Hosszabb idő elteltével **(érlelés)** a kötött és az adszorbeált állapotban levő formák eredeti - a $P_{kezelés}$ előtti állapotának megfelelő - egyensúlya irányában történik elmozdulás.

Természetesen az adszorbeált formában levő foszfor mennyiségének megfelelően változik az egyensúlyi oldat (P_{oldat}) koncentrációja is.

A fent vázolt modellt fogalmazom meg a későbbiekben egzakt formában, majd a kisérleti eredmények kiértékelésével bizonyítom az így felállított modell alkalmazhatóságát is.

3.1.1. Az adszorpció

A talaj foszfor adszorpcióját különböző koncentrációjú foszfát oldatok és a talaj kölcsönhatásaképpen kialakult egyensúlyi oldatkoncentráció és a talajon megkötött foszfor mennyiségének meghatározásával tanulmányozhatjuk.

Általánosan megfogalmazva a következő összefüggést vizsgáljuk:

$$P_{adsz.}=f(P_{oldat}) \qquad (1)$$

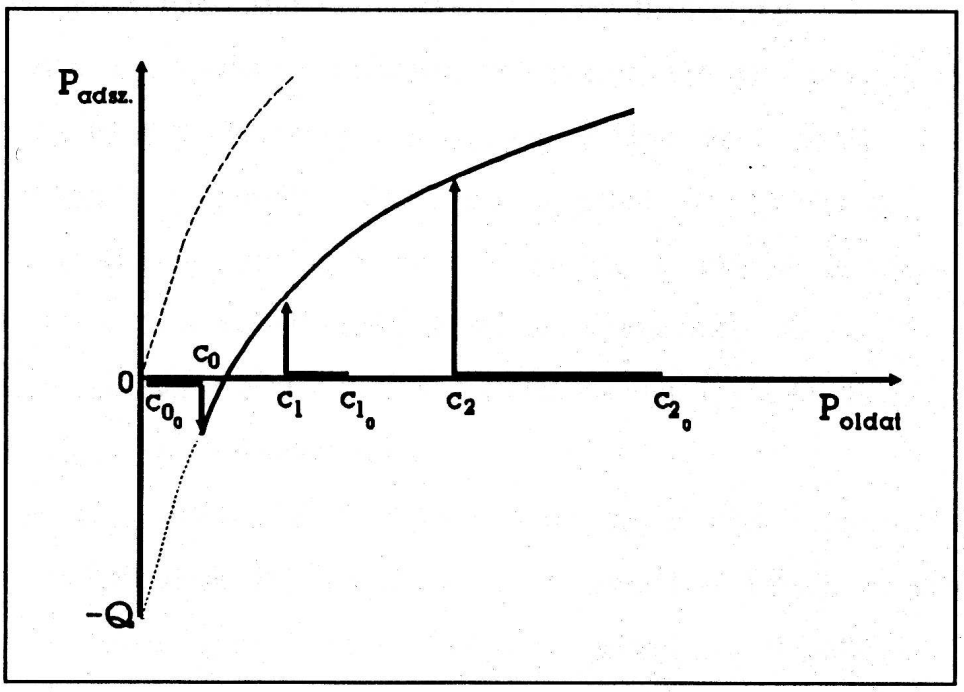
ahol $P_{adsz.}$ a talajon adszorbeálodó foszfor mennyisége, a P_{oldat} az egyensúlyi oldat foszforkoncentrációja, míg az f( ) az összefüggésre utaló általános szimbólum.

Ha a kiindulási koncentrácó alacsony, vagy nulla (desztillált víz) gyakran azt tapasztaljuk, hogy a $P_{adsz.}$ értéke negatívvá válik, vagyis a talajon korábban adszorbeált foszfor egy része az oldatba vándorol, deszorbeálódik. Ha azt akarjuk, hogy az összefüggésünk a talajon adszorbeált állapotban levő foszfor teljes mennyiségét tartalmazza, és ne csak az adott folyamatban lejátszódott változás mennyiségét mutassa, figyelembe kell venni a talajon levő - a kölcsönhatásba lépés előtti - adszorbeált állapotban levő foszfor mennyiségét (Q) is.

A Q-val korrigált összefüggésben, a P_{talaj} az adott folyamat eredményeképpen kapott változás és az eredetileg a talajon levő adszorbeált állapotban levő foszfor összegét, - az egyensúly beállása után a talajon levő adszorbeált állapotban levő foszfor teljes mennyiségét - jelzi:

$$P_{talaj}=f(P_{oldat})+Q \qquad (2)$$

Az egyensúlyi állapot és a kiindulási állapot közötti összefüggést szemlélteti a 1. ábra. A c_0, c_1, ...stb pontok az egyensúlyi oldat koncentrációját, a c_{0o}, c_{1o}, ...stb pontok a kiindulási oldat koncentrációját jelölik. Az őket összekötő vonalak, amelyek megtörve az $f(P_{oldat})$ összefüggés görbéjéig folytatódnak, az anyag (P) átadásának irányát jelzik, azt, hogy a kiindulási oldat és az egyensúlyi oldat foszfortartalmának különbsége a talajon adszorbeált ($P_{adsz.}$) formába kerül. Természetesen az $f(P_{oldat})$ a P_{oldat} tengely alatti - negatív - szakaszán ez azt jelenti, hogy a talajon eredetileg adszorbeált foszfor egy része kerül oldatba, vagyis deszorbeálódik. Ilyenkor az egyensúlyi oldat koncentrációja meghaladja a kiindulási oldat koncentrációját.



1. ábra. A foszfor adszorpció az egyensúlyi állapothoz vezető anyagátadás feltüntetésével. Folytonos görbe vonal: az adszorpciós **(1)** összefüggés, pontozva az extrapolált szakasz. Szaggatott vonal: a Q-val korrigált **(2)** összefüggés.

A $P_{adsz.}$ illetve a P_{oldat} tengelyeken megfelelő mértékegységeket (pl **μgP/g talaj** illetve μg P/100 cm^3 oldat) választva az anyagátadást jelző **megtört** vonalak a mennyiségi viszonyokat is jól szemléltetik. Az oldat **foszfortartalmának** változása megegyezik - az egyensúlyi összefüggés **vonalán** szemléltetett - talajon adszorbeálódott foszfor mennyiségének **megváltozásával.**

A pontozott vonallal jelzett szakasz csak extrapolálható, hiszen a 0 koncentációjú kiindulási oldatnak (c_{0o} - desztillált víz) megfelelő c_0 pontnál alacsonyabb egyensúlyi oldat koncentrációt nem lehet elérni. Ez a szakasz a $P_{adsz.}$ tengelyt a -Q értéknél éri el. A -Q és a 0 pont közötti távolsággal jellemzett Q a **maximálisan deszorbeálható foszfor** mennyisége. Azt állítom hogy ez azonos az **eredetileg adszorbeált állapotban levő foszfor** mennyiségével. Ezért jelölöm mindkettőt azonos betűvel (**Q**).

A talajon eredetileg adszorbeált állapotban lévő (**Q**) - deszorpcióval is elérhető - foszfor mennyiségét is figyelembe véve, az 1. ábrán szaggatott vonallal ábrázolt egyensúlyi összefüggéshez jutunk ($f(P_{oldat}) + Q$) **(2)**.

Az f( ) összefüggés konkrét alakját a mérési pontokra való illeszthetőség és a modell értelmezhetősége szabja meg. Az összefüggések alakjának felírásakor a Q = 0 állapotot alkalmazom. Így a Q elhagyható, és az összefüggések áttekinthetőbbek.

A P_{talaj} értékek a P_{oldat} növelésével egyre kisebb meredekséggel monoton növekednek. Bár azt várhatnánk, hogy a kötő helyek telíthetősége miatt az összefüggés telítési függvény jellegű, a legtöbbször nem tapasztaljuk, hogy a mérési pontok a P_{oldat} magasabb értékeinél egy konstans P_{talaj}-hoz tartanának. Ennek ellenére a témával foglalkozó kutatók nagy része telítési függvényt, a **Langmuir izotermát** használja.

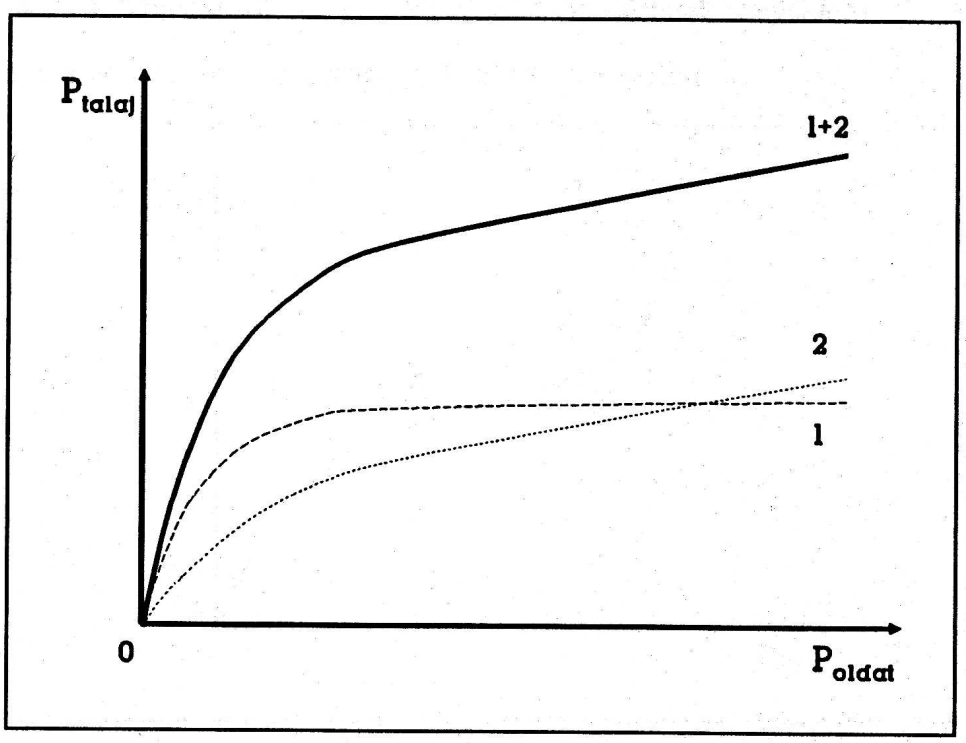
$$P_{talaj} = \frac{A}{1 + K/c} \qquad (3)$$

ahol az A és a K konstansok, c az egyensúlyi oldat P koncentrációja.

A mérési eredmények általában nem igazolják azt, hogy a talaj adszorbeáló felülete a monomolekuláris réteg kialakulásával telítődne. Ezért ez az összefüggés széles koncentráció tartományban nem képes leírni az adszorpciót. A mérési pontokra jól illeszkedő összefüggést kapunk, ha két különböző paraméterű Langmuir izoterma összefüggés összegét alkalmazzuk. Az így kapott két tagú Langmuir izotermával a telítődési függvényből eredő problémát is a mérési tartományon kívülre száműzhetjük.

$$P_{talaj} = \frac{A_1}{1+K_1/c} + \frac{A_2}{1+K_2/c} \qquad (4)$$

A_1 és K_1 az egyik mig A_2 és K_2 a másik tag konstansai.



2. ábra. Kéttagú Langmuir izoterma.
Szaggatott vonallal az első, pontozott vonallal a második
és folytonos vonallal a két tag összege látható.

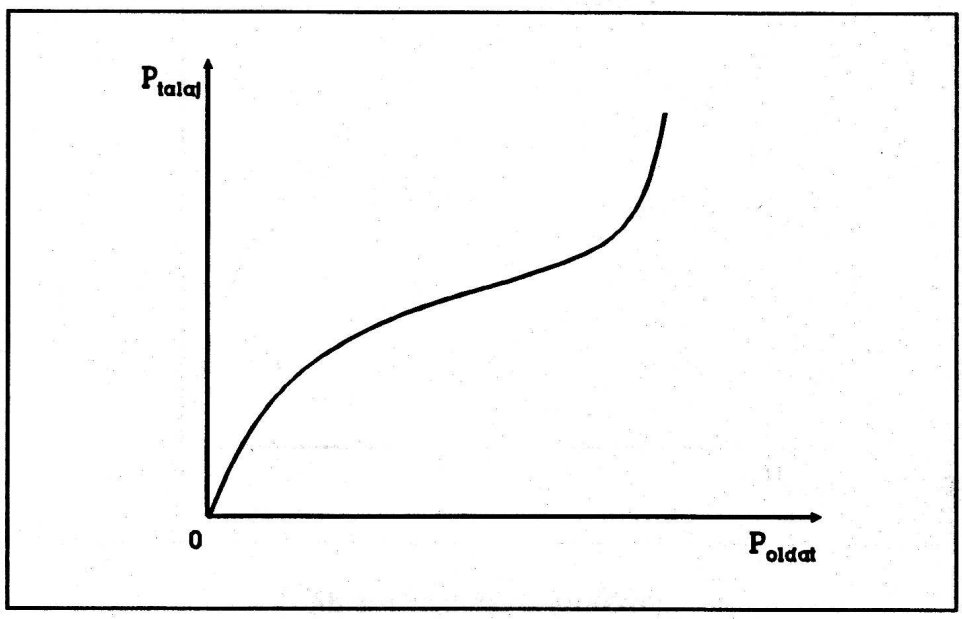
A függvény alakját a **2. ábra** szemlélteti.

Az összefüggés (4) lehetővé teszi, hogy az adszorbeált foszfor mennyiségét számítással két különböző erővel kötött frakcióra bontsuk. Valószínüleg a kötés erőssége folyamatosan változik. Ezek közelítőleg a két frakcióra csoportosíthatóak, és ezek átlagát jellemezheti az összefüggés két tagja (Filep 1988). A folyamatosan változó kötéserőséggel magyarázzák egyes szerzők a Freundlich izoterma modell alkalmazhatóságát.

A Langmuir izotermával való közelítés javításának másik módja, hogy a több rétegű adszorpciót is leíró BET izotermát alkalmazzuk.

$$P_{talaj} = \frac{1}{1-\frac{c}{c_0}} \cdot \frac{A}{1+\frac{K}{c}} \qquad (5)$$

ahol A és K konstansok, c_0 az elsö réteg telítődésének megfelelő koncentráció. A BET izotermát a **3. ábra** szemlélteti.



3. ábra. BET izoterma

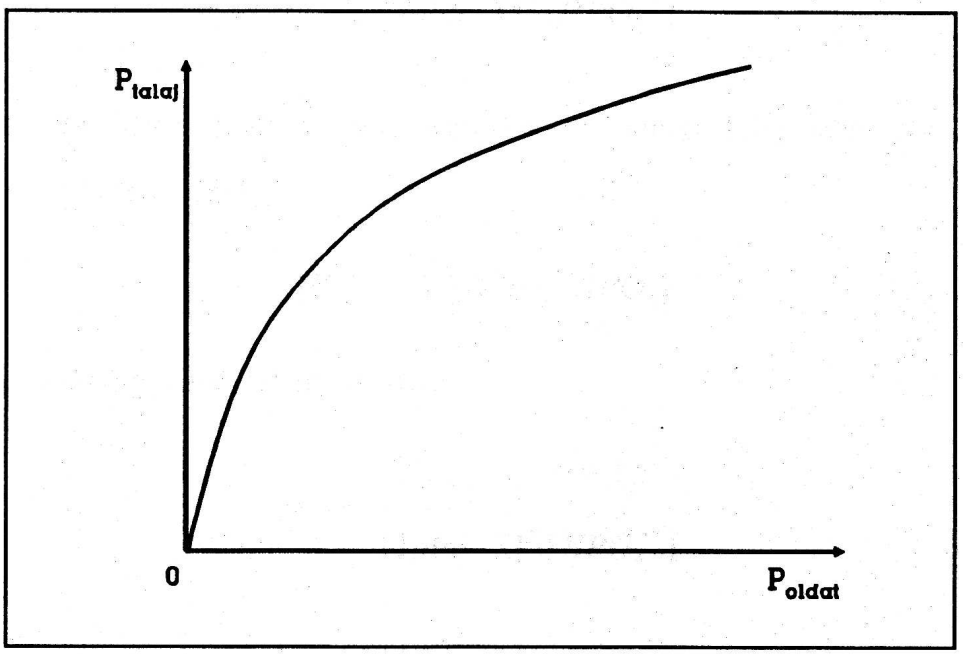
Ez az összefüggés a c_0-nál magasabb egyensúlyi koncentráció-tartományban egyre meredekebben emelkedik. Ez az oldott foszfortartalom kicsapódásának felel meg. Az összefüggés a talaj foszfor-adszorpciójának

leírására a c_0 egyensúlyi koncentrációnál alacsonyabb tartományban használható. Amennyiben c jóval kisebb c_0-nál, hányadosa a nullához tart és ezzel együtt az összefüggés első törtjének az értéke 1-hez tart. Ebben a tartományban az összefüggés gyakorlatilag a Langmuir izotermával egyezik meg.

A talaj foszfor-adszorpciójának leírása gyakran legkisebb maradék szórással egyszerű hatvány összefüggéssel, a **Freundlich** féle tapasztalati izotermával oldható meg.

$$P_{talaj}=k.c^{\frac{1}{n}} \qquad (6)$$

Ahol k és n állandók. Az összefüggést szemlélteti a **4. ábra.**



4. ábra Freundlich izoterma.

Ez az összefüggés nem telitődési függvény. Egyszerűsége ellenére széles egyensúlyi koncentrációtartományban képes az egyensúlyi állapot leírására. Megfigyelve az 1/n paraméter irodalomban található, illetve a saját számítotásaim alapján kapott értékeit az általában O.3 körüli érték. Ez

lehetővé teszi, hogy az Freundlich összfüggést ioncsere folyamatból levezetve tovább egyszerűsíthessük.

A több értékű kationok (Ca^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++})környezetében talajkolloidok felületén, pozitív töltésű aktív helyek is találhatók. Ezeken kötött anionok (általános jelöléssel X^-) a foszfát ionokkal kicserélhetők.

A két értékű HPO_4^{--} ionnal végbemenő ioncsere esetén a folyamat:

$$2\,Talaj\text{-}X + HPO_4^{--} \rightleftharpoons Talaj_2\text{=}HPO_4 + 2\,X^- \qquad (7)$$

A talaj egységnyi pozitiv töltésü aktív helyét Talaj-X -el jelöltem.

A kémiai egyensúly összefüggését felírva:

$$K = \frac{[Talaj_2\text{=}HPO_4].[X^-]^2}{[Talaj\text{-}X]^2.[HPO_4^{--}]} \qquad (8)$$

Figyelembe véve, hogy a rakcióban kétszer annyi $[X^-]$ keletkezik mint amennyi $[Talaj_2\text{=}HPO_4]$:

$$[X^-] = 2.[Talaj_2\text{=}HPO_4]$$

A (8) összefüggésbe behelyettesítve:

$$K = \frac{4.[Talaj_2\text{=}HPO_4]^3}{[Talaj\text{-}X]^2.[HPO_4^{--}]}$$

Átrendezve:

$$[Talaj_2\text{=}HPO_4]^3 = \frac{K}{4}[Talaj\text{-}X]^2.[HPO_4^{--}]$$

A korábbi jelölésre áttérve:

$$P_{talaj} = [Talaj_2{=}HPO_4] \qquad \text{és} \qquad c = [HPO_4^{--}]$$

$$P_{talaj}^3 = \frac{K}{4}[Talaj{-}X]^2.c \tag{9}$$

Ha az aktív helyeknek csak kis részét cseréltük ki még HPO_4^{--} ionra akkor a Talaj-X kötőhelyek mennyiségének megváltozását elhanyagolhatjuk, vagyis [Talaj-X] = kontans, és természetesen a $[Talaj\text{-}X]^2$ is kontans.

A (9) összefüggés minkét oldalából köbgyököt vonva, és a konstansokból álló kifejezés köbgyöke helyett a k-t behelyettesítve a következő összefüggést kapjuk:

$$P_{talaj} = k.c^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

Ez megfelel egy **1/3 kitevős Freundlich izoterma** képletének.
Hasonlóképpen $H_2PO_4^-$ ionnal is levezetve (Tolner és Füleky 1987) 1/2 kitevőt kapunk.

Az elméletileg levezetett 1/3 és 1/2 kitevők jó egyezésben vannak a Freundlich izotermák mérési eredmények alapján számított 0.3-0.5 közötti értékeivel. Mivel a Freundlich izoterma **k** és **n** paraméterei összefüggnek, - egymás hatását részben helyettesíthetik, - így konstans 1/3 vagy 1/2-es kitevővel is jó illeszkedést lehet elérni.

3.1.2. A deszorpció

A talaj foszfor deszorpcióját elvileg az adszorpciós görbe negatív szakaszával is lehet tanulmányozni. Erre a szakaszra viszont általában csak néhány pont jut, és éppen a Q meghatározásánál igen fontos alacsony

koncentáció tartományban - az **1. ábrán** pontozott vonallal jelzett szakaszon - **nem** lehet közvetlenül méréseket végezni. Ennek a szakasznak a **vizsgálatához** 3 féle módon juthatok el:

- Ioncserélő gyanta bevitelével foszfort távolítunk el a talaj-oldat rendszerből. Ezzel korábbi munkáimban foglalkoztam (Tolner 1986, Tolner és Füleky 1987a).
- A desztillált vizzel való egyensúly (1. ábrán c_0) kialakítása után a talajt az oldattól elválasztva, újabb adag desztillált vizzel kölcsönhatásba hozva, további P mennyiség távolítható el a talajról (Tolner és munkatársai 1989).
- Újabb mérési pontok nyerése a deszorpciós tartományban különböző talaj:oldat arányok kialakításával (Tolner és munkatársai 1990).

Ebben a fejezetben ez utóbbival kívánok foglalkozni.

Az előző fejezetben az adszorpció tárgyalásakor már érintettem az egyensúly kialakulásának mennyiségi viszonyait. Ezt a gondolatmenetet kívánom most tovább folytatni. Gondolatban távolítsuk el a talajból az adszorbeált állapotban levő foszfor mennyiségét (Q). Így a talaj olyan állapotához jutunk, amelyben az adszorbeált állapotban levő foszfor mennyisége nulla (Q=0). Ezért a **(2)** összefüggésből a Q elhagyható:

$$P_{talaj}=f(P_{oldat}) \qquad (11)$$

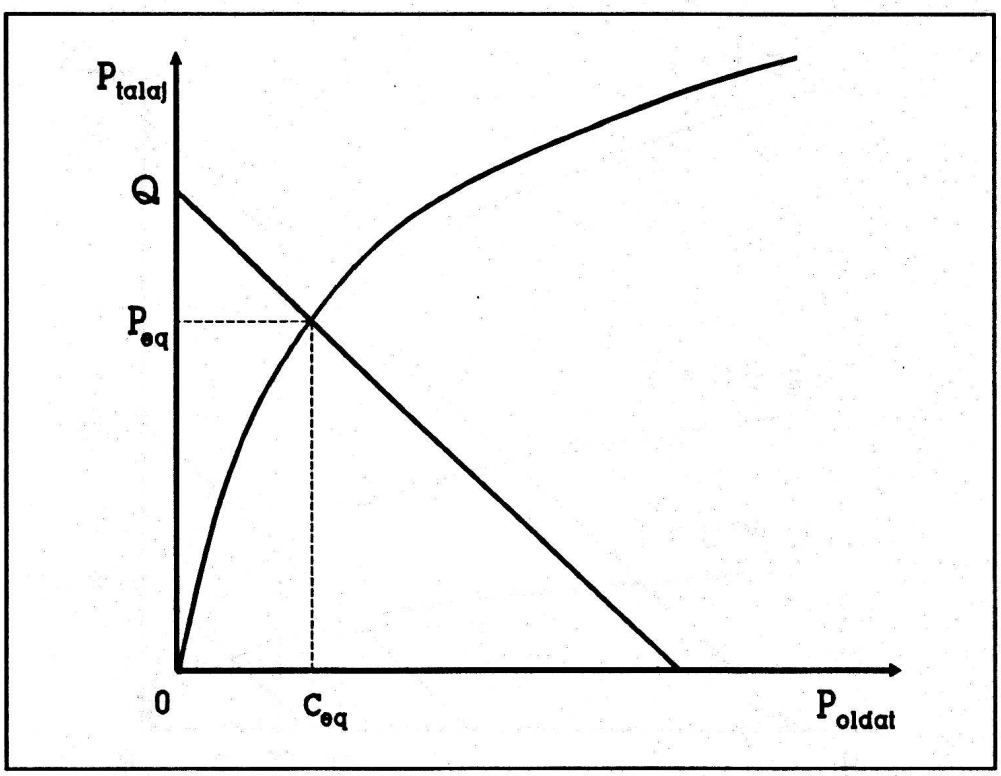
Ez az összefüggés **(11)**, - amit az **1. ábrán** szaggatott vonallal ábrázoltam - a kezeléssel előidézett adszorbeált állapotú foszfor mennyiségétől (Q) függetlenül jellemző a talajra. Az összefüggés szerint a talajon eredetileg adszorbeált állapotban levő foszfor mennyiségét (Q) is úgy tekinthetjük, mintha az a vizsgált folyamatban adszorbeálodótt volna. Az így transzformált görbe a koordináta rendszer 0 pontjából indul, és a talajon adszorbeált állapotban levő Q mennyiségnek a görbe $P_{talaj}=Q$ pontja felel meg.

Ahhoz, hogy meghatározzuk, hogy a talaj:oldat rendszer, - a talaj

desztillált vízzel való egyensúlyba jutása után - az adszorpciós összefüggés **mely pontjával** jellemezhető, vagyis milyen egyensúlyi P_{oldat} koncentráció **alakul ki**, egy újabb összefüggést is figyelembe kell venni. Ez egy **anyagmérleg összefüggés.** Kifejezi azt, hogy a desztillált vízzel képzett **talajszuszpenzió** oldat fázisába jutó foszfor a talaj deszorbeálható **foszfortartalmából** (Q) származik, annak csökkenésével megegyezik.

$$P_{oldat} = Q - P_{talaj}$$

A adszorpciós görbét és a mérlegegyenest együttesen az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra. Az izoterma görbe és a mérlegegyenes metszéspontja kijelöli az egyensúlyi koncentráció (c_{eq}) értékét.

A mérlegegyenes a P_{talaj} tengelyt a **Q** értéknél metszi, és negatív meredekségű. A P_{oldat} tegelyt a P_{oldat}=**Q** értéknél metszi.

A mérlegösszefüggést másképpen fogalmazva, a talajon adszorbeált

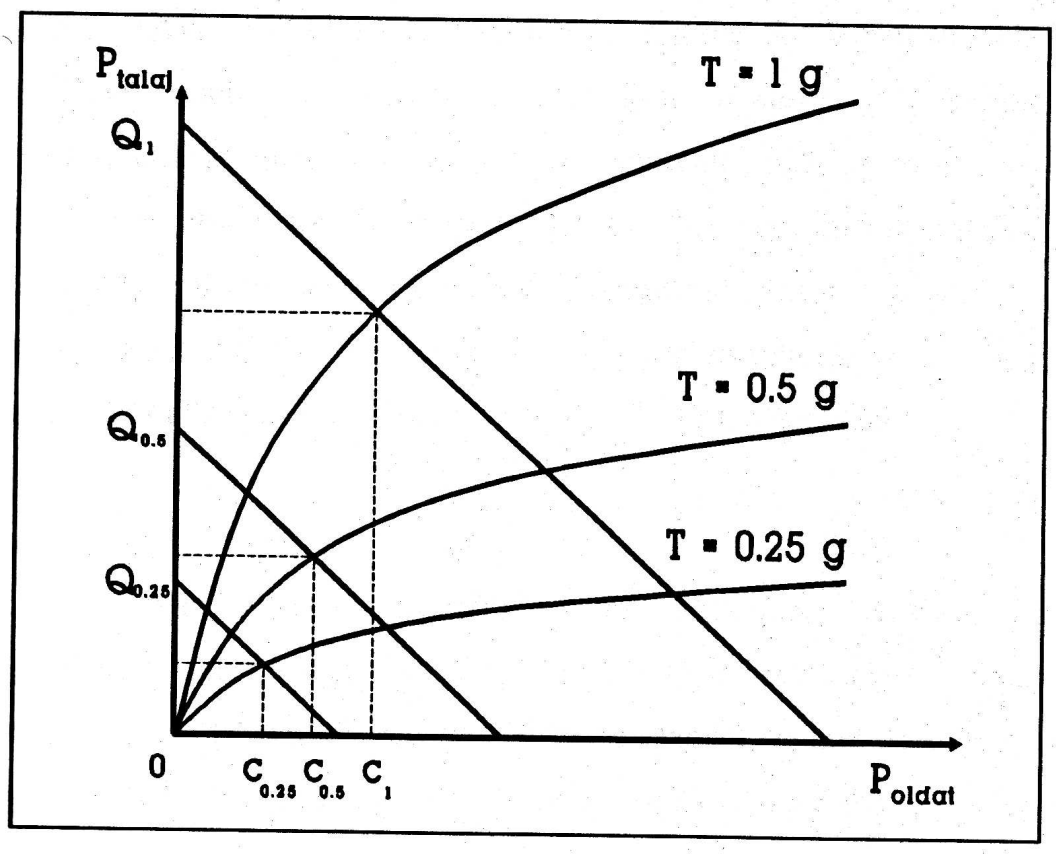
állapotban maradó (P_{talaj}) és az oldatba jutó (P_{oldat}) összege, a talajon eredetileg adszorbeált állapotban levő foszfor (Q) mennyiségével egyenlő.

$$Q = P_{talaj} + P_{oldat} \qquad (12)$$

A P_{talaj} egyensúlyban kialakult értékét a (11) összefüggésből behelyettesítve a deszorpció során kialakult egyensúlyi állapotra jellemző összefüggést kapjuk.

$$Q = f(P_{oldat}) + P_{oldat} \qquad (13)$$

Az összefüggés különböző talaj:oldat arány esetére is kiterjeszthető.



6. ábra. Különböző T mennyiségü
(1, 0.5, 0.25 g) talajon kialakult egyensúlyok

Ha egy adott mennyiségű desztillált vízhez (pl 100 cm^3) T (g) mennyiségű talajt adunk, akkor a szuszpenzióban beálló egyensúlyt a következő

összefüggés írja le:

$$T.Q = T.f(P_{oldat}) + P_{oldat} \qquad (14)$$

A T talajmennyiséggel a talaj adszorbeált [$P_{talaj}=f(P_{oldat})$] és az eredetileg adszorbeált Q készletét szoroztam meg, hiszen ezek természetes módon arányosak a talaj mennyiségével.

A különböző talaj:oldat arányokra jellemző T értékeknek megfelelő egyensúlyokat a **6. ábra** szemlélteti.

Mivel a legtöbb $P_{talaj}=f(P_{oldat})$ összefüggésben a P_{oldat} mennyiség az oldat koncentrációjával (c) van jellemezve, célszerű a **(14)** összefüggésben is a P_{oldat} tagot az oldat koncentrációjával kifejezni. Ezt legegyszerűbben a levezetések jobb áttekinthetősége érdekében alkalmas mértékegységek megválasztásával érhetjük el. Ha az oldat koncentrációját μg P/100 cm^3, a talajon adszorbeált foszfor mennyiségét μg P/g talaj mértékegységekkel adjuk meg, akkor ezek egymással összeadható módon a mennyiségi viszonyokat is tükrözik. Ilyen mértékegység pár alkalmazásával a $c = P_{oldat}$ összefüggés alkalmazható. Behelyettesítve a **(14)** összefüggésbe:

$$T.Q = T.f(c) + c \qquad (15)$$

Az f(c) általános összefüggést az adszorpciót tárgyaló 3.1.1. fejezetben taglalt konkrét összefüggésekkel, a **(15)** összefüggést számításra alkalmas alakra hozhatjuk. A 3.1.1. fejezetben taglalt konkrét összefüggések: Langmuir **(3)**, kéttagú Langmuir **(4)**, BET **(5)**, Freundlich **(6)**, 1/2 kitevőjű ill 1/3 kitevőjű Freundlich **(10)**.

A számítás célja, hogy az így előállított összefüggés paramétereit meghatározzuk. Ezek a Q érték és az alkalmazott adszorpciós függvény konstansai. A paraméterek meghatározásához azok számánál legalább 1-el több, - de a mérési hibák miatt legalább 2-3-szor annyi (Sváb 1983) - egyenlet szükséges. Ezeket a különböző talaj:oldat arány beállításával

vagyis különböző T értékek (T_1, T_2, ...) alkalmazásával mért egyensúlyi **oldatkoncentráció** sorozat P koncentrációjának (c_1, c_2, ...) behelyettesítésével **kaphatjuk** meg. Így az egyenletrenszer:

$$T_1.Q = T_1.f(c_1) + c_1$$

$$T_2.Q = T_2.f(c_2) + c_2 \qquad (16)$$

$$T_3.Q = T_3.f(c_3) + c_3$$

stb ...

Természetesen a számításhoz - az általános formában felírt egyenletrendszer - minden tagját számolásra alkalmas konkrét formára kell alakítani.

A (15) összefüggés számolásra alkalmas (explicit) alakra hozása az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma **(10)** felhasználásával:

$$T.Q = T.k.c^{\frac{1}{3}} + c \qquad (17)$$

az $x = \sqrt[3]{c}$ helyettesítést alkalmazva x-re harmadfokú egyenletet kapunk:

$$T.Q = T.k.x + x^3$$

az egyenlet megoldására Cardano képletét (Korn és Korn 1975) alkalmaztam. Az egyenlet valós x értéket adó megoldása:

$$x = A + B \tag{18}$$

ahol

$$A = \sqrt[3]{\frac{T.Q}{2} + \sqrt{D}} \qquad \text{és} \qquad B = \sqrt[3]{\frac{T.Q}{2} - \sqrt{D}}$$

A D értéke pedig

$$D = (\frac{T.k}{3})^3 + (\frac{-T.Q}{2})^2 \tag{19}$$

Mivel k értéke és a $(-Q)^2$ értéke is pozitív következésképpen a D értéke ís pozitív, ezért az egyenletnek 1 valós és 2 konjugált komplex gyöke van. Számunkra csak a valós gyöknek van jelentősége, hiszen a komplex szám köbe is komplex, és a koncentráció (c) értéke csak valós lehet.

A (18) összefüggésbe a A és B értékét behelyettesítve és az eredményt harmadik hatványra emelve a keresett egyensúlyi koncentráció értéket kapjuk meg:

$$c = \left[\sqrt[3]{\frac{T.Q}{2} + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{\frac{T.Q}{2} - \sqrt{D}}\right]^3 \tag{20}$$

Tehát az 1/3 konstans kitevőjű Freundlich izoterma alkalmazásakor az ismert k és Q paraméterek esetén, az egyensúlyi koncentráció (c) a T talajmennyiség függvényében a (19) és a (20) függvénnyel együttesen adható meg. A behelyettesítés végrehajtása után az összefüggés áttekinthetetlenül bonyolult lenne. A két függvénnyel való megadás, a számítás során semmilyen problémát sem okoz.

Hasonlóképpen levezethető az összefüggés az 1/2 kitevőjű Freundlich és a Langmuir izotermákra is. Ezek korábbi munkáimban megtalálhatók (Tolner és Füleky 1987a) itt csak az eredményt adom meg.

Az összefüggés alakja 1/2 kitevőjű Freundlich izoterma alkalmazásával:

$$T.Q = T.a.c^{\frac{1}{2}} + c$$

illetve a c-re megoldott alakja:

$$c = T^2.a^2 + 2.T.Q - T.a.(T^2.a^2 + 4.T.Q)^{\frac{1}{2}} \qquad (21)$$

Az összefüggés alakja Langmuir izoterma alkalmazásával:

$$T.Q = \frac{T.A}{1 + K/c} + c$$

illetve a c-re megoldott alakja:

$$c = \frac{-(K - T.Q + T.A) + [(K - T.Q + T.A)^2 + 4.T.Q.K]^{\frac{1}{2}}}{2} \qquad (22)$$

A (20), (21) és a (22) összefüggések alkalmasak nemlineáris regresszió számításra mivel a jobb oldalukon csak paramétereket (a,k,A,K,Q) és beállított változó értéket (T) tartalmaz. Az így számított c érték összevethető az egyensúlyban mért c értékekkel.

A (20), (21) és a (22) függvények megadják a c = f (T) általános összefüggés konkrét, - paraméterekkel kifejezett - értékeit. A (16) egyenletrendszert most már a c-re megoldott alakokkal is felírhatjuk.

$$c_1 = f'(T_1)$$

$$c_2 = f'(T_2) \qquad (23)$$

$$c_3 = f'(T_3)$$

stb ...

Ez az egyenletrendszer a **(20)**, **(21)** illetve a **(22)** konkrét öszefüggésekkel felírva megfelelő számú talaj:oldat arány (T) és egyensúlyi oldat koncentráció pár felhasználásával alkalmas a függvény paraméterek a **k**, **Q**, az **a**, **Q**, illetve az **A**, **K** és a **Q** értékek meghatározására.

3.2. A modellek igazolása

3.2.1. Az adszorpciós adatok értékelése variancia analízissel

Az egyenensúlyi oldatkoncentráció adatok elemzését 3 tényezős variancia analízissel kezdtem el. A variancia analízis választ adhat arra, hogy van-e szignifikáns különbség a különböző tényezők (az adszorpció vizsgálatához használt oldatsorozat P-koncentrációi, az előzetes P-kezelés és az érlelési idő) hatásainak eredményeképpen. A szignifikáns hatások előzetes ellenőrzése szükséges ahhoz, hogy a modell illesztéséhez regresszió analízist alkalmazhassunk.

A variancia analízist az orosházi (8.) talaj példáján mutatom be. Az egyensúlyi oldatkoncentrációk a Függelék **F.1. táblázatában** találhatók. A variancia táblázat (**1. táblázat**) **SQ** oszlopában az egyes tényezők hatásából eredő eltérésnégyzet-összegek, az **FG** oszlopában a szabadsági fokok találhatók. Az **MQ** oszlopban az egyes tényezőkre jutó szórási értékek közül a maradék szórás az, ami a tényezők hatása által meg nem határozható hiba eredménye (**Hiba MQ**). Ez jelentősen kisebb, mint a kezelés illetve annak felbontásából eredő tényezőkre és azok kombinációira eső szórás.

Ezt bizonyítják az F-próba értékek is az **F-arány** oszlopban. Az egyes tényezők hatásaként kialakuló szórás (variancia vagy **MQ**) és a hiba szórás (**Hiba MQ**) hányadosának nagysága megmutatja, hogy az előbbiek szignifikánsan nagyobbak az utóbbinál. Ez a variancia különbség minden tényező és tényező kombináció esetében P = O,1 % szinten szignifikánsnak bizonyult. Tehát az adatok átlagainak különbsége a tényezők illetve azok kombinációinak hatásával magyarázható és nem véletlen szórás eredménye.

1. táblázat Variancia táblázat

Tényezö	SQ * 10^{-3}	FG	MQ	F-arány
Összes	581798	431	-	-
Ismétlés	37	1	-	-
Kezelés	581481	215	2704563	2077.2
Kiindulási oldat	544200	8	68025000	52246.5
Érlelési idő	23	2	11500	8.8
P-kezelés	34405	7	4915000	3775.0
Kiind.old. * Érl.idő	389	16	24313	18.7
Kiind.old. * P-kezelés	1688	56	30143	23.2
Érl.idő * P-kezelés	402	14	28714	22.1
Hármas kölcsönhatás	374	112	3339	2.6
Hiba	280	215	1302	-

A két-két ismétlésből számított egyensúlyi oldatkoncentrációk átlagainak (**2. táblázat**) valóságos különbségeire a 72 μg P/50 cm^3-es $SzD_{5\%}$ érték jellemző. Látható, hogy az alacsonyabb kiindulási koncentrációktól eltekintve, az egyes koncentráció átlagok szignifikánsan eltérnek egymástól összhangban a variancia táblázat (**1. táblázat**) kezelés sorában található erősen szignifikáns F-arány értékkel. Ezt csak megerősíti az, hogy ezen különbségek az egyes tényezők (érlelési idő, P-kezelés) átlagában is igazak. Ez látható a **3.** és **4. táblázatban**. A táblázatok egyes érlelési szintekhez tartozó illetve P-kezelési szintekhez tartozó oszlopaiban található a másik tényező átlagában vett adataira a táblázat címsorában feltüntetett 26, illetve 42 μg P/50 cm^3 $SzD_{5\%}$ értékek érvényesek.

2. táblázat

Az orosházi (8.) talaj foszfor adszorpciója

Az egyensúlyi oldatkoncentrációk átlaga

μg P/50 cm^3 $SzD_{5\%}$: 72

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100 cm^3}$	0 µgP/g talaj kezelés			10 µgP/g talaj kezelés		
	1. hó	7. hó	19. hó	1. hó	7. hó	19. hó
0	1.1	2.3	1.9	1.1	2.2	3.4
100	1.1	3.4	5.6	1.3	4.4	7.3
200	3.8	7.9	13.0	3.3	11.4	15.9
400	17.8	26.7	31.1	21.4	28.2	36.0
800	64.3	76.2	95.5	76.3	84.4	103.2
1600	209.5	227.0	260.2	227.1	239.4	272.2
3200	624.8	666.5	710.4	644.8	684.4	731.8
6400	1730.2	1799.9	1904.5	1803.8	1787.2	1918.3
10000	3218.8	3209.2	3275.5	3244.2	3305.4	3433.7

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100 cm^3}$	20 µgP/g talaj kezelés			40 µgP/g talaj kezelés		
	1. hó	7. hó	19. hó	1. hó	7. hó	19. hó
0	1.1	4.7	4.5	4.2	9.9	9.2
100	1.6	10.0	10.0	13.6	15.5	15.7
200	8.0	16.9	18.1	22.3	22.0	24.9
400	25.4	36.0	37.4	42.1	50.4	49.7
800	85.4	90.9	103.9	102.1	103.5	118.9
1600	239.5	247.8	270.5	262.2	264.7	296.6
3200	645.5	656.0	714.4	690.7	701.1	720.0
6400	1770.6	1752.2	1906.7	1830.3	1811.3	1828.1
10000	3240.5	3239.1	3372.4	3342.5	3239.1	3341.3

2. táblázat folytatás

Az orosházi (8.) talaj foszfor adszorpciója

Az egyensúlyi oldatkoncentrációk átlaga

$\mu g\ P/50\ cm^3$ $SzD_{5\%}$: 72

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100 cm^3}$	80 µgP/g talaj kezelés			160µgP/g talaj kezelés		
	1. hó	7. hó	19. hó	1. hó	7. hó	19. hó
0	22.1	25.4	22.1	78.3	72.9	64.6
100	28.1	35.2	30.5	93.6	81.2	75.4
200	46.6	46.5	49.6	111.6	98.7	97.2
400	63.8	70.6	72.4	135.1	137.6	136.1
800	131.7	140.1	141.1	219.0	218.7	224.9
1600	313.0	310.4	337.0	405.5	411.5	463.1
3200	762.8	816.7	832.8	852.8	932.5	947.3
6400	1858.8	1993.4	2028.1	2056.7	2152.8	2195.0
10000	3353.2	3525.1	3453.1	3486.1	3582.2	3675.8

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100 cm^3}$	320µgP/g talaj kezelés			640µgP/g talaj kezelés		
	1. hó	7. hó	19. hó	1. hó	7. hó	19. hó
0	270.6	212.0	192.1	863.3	676.8	511.9
100	298.0	236.2	211.7	871.6	688.4	542.1
200	318.0	251.2	238.1	896.0	734.4	572.2
400	362.9	300.7	286.4	988.7	818.0	655.7
800	463.9	397.5	391.1	1139.4	956.2	790.8
1600	695.9	616.4	625.5	1304.6	1175.0	1092.7
3200	1162.3	1173.8	1210.7	1584.2	1520.6	1590.2
6400	2456.0	2361.6	2499.9	2719.0	2799.3	2910.1
10000	3915.2	3790.0	4083.9	4326.7	4354.5	4520.6

Mindkét tényező (érlelési idő, P-kezelés) átlagában vett adatok a táblázatok utolsó oszlopában találhatók 15 μg P/5O cm^3 $SzD_{5\%}$ értékekkel. Ezek is összhangban vannak a variancia táblázatban levő (**1. táblázat**) a kiindulási oldatra vonatkozó, erősen szignifikáns F-próba értékkel. Az átlagok különbözősége természetesen igaz a kettővel való megszorzásuk után is, ami a μg P/10O cm^3 dimenzióra való átváltás eredményeképpen adódik. Ebben a dimenzióban a talajon adszorbeált foszfor mennyisége az anyagmérleg alapján egyszerű kivonással számítható. Az így átszámított egyensúlyi koncentráció átlagok és a kiindulási oldat foszfortartalmának különbségeként adódó talajon adszorbeálódott foszfor mennyiségek a vizsgált négy talajra a Függelék **F.2.**, **F.3.**, **F.4.** és **F.5.** táblázataiban találhatók. Az átlag oszlopok és sorok fejlécében feltüntettem az átlagokra vonatkozó $SzD_{5\%}$ értékeket is.

3. táblázat Kiindulási oldat * érlelési idő alaptáblázat ($SzD_{5\%}$: 26)

Kiind. μg P old. 100cm^3	Érlelési idő			Átlag $SzD_{5\%}$ 15
	1.hó	7.hó	19.hó	
0	155	126	101	127
100	164	134	112	137
200	176	149	129	151
400	207	184	163	185
800	285	258	246	263
1600	457	437	452	448
3200	871	894	933	900
6400	2028	2057	2149	2078
10000	3516	3531	3645	3564
Átlag $SzD_{5\%}$9	873	863	881	873

4. táblázat Kiindulási oldat * P-kezelés alaptáblázat ($SzD_{5\%}$: 42)

Kiind. oldat µg P 100cm³	P-kezelés µg P/g talaj								Átlag $SzD_{5\%}$ 15
	0	10	20	40	80	160	320	640	
0	2	2	3	8	23	72	225	684	127
100	3	4	7	15	31	83	249	701	137
200	8	10	14	23	48	103	269	734	151
400	25	29	33	47	69	136	317	821	185
800	79	88	93	108	137	221	418	962	263
1600	232	246	253	275	318	427	646	1191	448
3200	667	688	672	704	804	914	1182	1565	900
6400	1812	1836	1810	1823	1960	2135	2439	2810	2078
10000	3235	3228	3284	3308	3444	3581	3930	4401	3564
Átlag $SzD_{5\%}$14	674	692	686	701	759	852	1075	1541	873

5. táblázat Érlelési idő * P-kezelés alaptáblázat ($SzD_{5\%}$ 24)

Érlelési idő hónap	P-kezelés µg P/g talaj								Átlag $SzD_{5\%}$ 9
	0	10	20	40	80	160	320	640	
1	652	669	669	701	731	827	1105	1633	873
7	669	683	673	691	774	854	1038	1525	863
19	700	725	715	712	774	877	1082	1465	8811
Átlag $SzD_{5\%}$14	674	692	686	701	759	852	1075	1541	873

A variancia analízis megmutatta, hogy az adszorpciót leíró kísérleti pontok egymástól való eltérése szignifikáns, így van értelme, hogy a mérési pontok eltéréseit modellel magyarázzuk, vagyis rájuk regresszió számítással izoterma függvényeket illesszünk.

A variancia analízis ennél többre is választ ad. Közelítőleg megmutatja, hogy az egyes tényezők (érlelési idő, P-kezelés) milyen hatást gyakorolna az izoterma összefüggések alakjára.

- **A kiindulási oldat x érlelési idő** kölcsönhatás erősen szignifikáns F-próbája (**1. táblázat**) arra utal, hogy az adszorpciós izoterma görbék meredeksége is változik a különböző érlelési idők hatására, vagyis a mérési pontokat összekötő görbék nem - egymás felett elhelyezkedő - párhuzamosok. Ez érzékelhető a **3. táblázat** adatain is, ahol alacsony kiindulási koncentrációk mellett az egyensúlyi oldat koncentráció átlagok értéke az érlelési idő növekedésével csökken, míg magasabb kiindulási koncentrációk mellett növekedik.
- **A kiindulási görbe x P-kezelés** kölcsönhatás erősen szignifikáns F-próbája (**1. táblázat**) hasonló jelenséget takar. **A 4. táblázatban** látható, hogy alacsony kiindulási oldatkoncentrációk mellett a P-kezelés hatása az egyensúlyi koncentrációkat abszolút értékben kevésbé növelte, mint magasabb kiindulási koncentrációk esetében. (Ennek nem mond ellent, hogy a relatív különbségek pont ellenkező változást mutatnak.)
- Az **érlelési idő x P-kezelés** kölcsönhatás erősen szignifikáns F-próbája (**1. táblázat**) utal arra, hogy az adszorpciós izotermák átlaga is elmozdul a két tényező kölcsönhatásának eredményeképpen (**5. táblázat**). Látható, hogy egy hónap érlelési idő után jelentősebb a foszforkezelés hatása, mint hosszabb - 19 hónapig tartó - érlelés hatására. Vagyis a hosszabb érlelés a kezeléshatás "elmosásának" irányában hat.

3.2.2. Az adszorpciós modellek illeszkedésének összehasonlítása

A Függelék F.2., F.3., F.4., F.5. táblázataiban található egyensúlyi oldatkoncentráció (P_{oldat}) - talajon adszorbeált foszfor (P_{adsz}) adatsorozatokra 6 különböző izoterma modellt illesztettem. Mindegyik modell figyelembe veszi a maximálisan deszorbeálható foszfor mennyiségét (Q) a (2) általános összefüggésnek megfelelően. A felhasznált modellek a Langmuir izoterma (3), a két tagú Langmuir izoterma (4), a Freundlich izoterma (6) és 3 különböző állandó kitevőjű Freundlich izoterma (10) 1/1, 1/2, illetve 1/3 kitevőkkel. (A zárójelben feltüntetett számú függvényformák a 3.1.1. fejezetben találhatók.)

Az összehasonlítás célja, hogy kiválasszam azt a modellt, amelynek paraméterei a legjobban jellemzik a talaj foszforadszorbeáló képességét és az eredetileg adszorbeált foszforkészletét (Q). Az a jó modell, amely alacsony maradékszórással illeszthető a mérési adatokra és a paraméterei egymástól függetlenül becsülhetők. Azonban a paraméterek független becslését nem lineáris függvények esetében még speciálisan tervezett kisérleti elrendezés esetén sem lehet megvalósítani (Adler és munkatársai 1977).

Nem lineáris függvények esetében további nehézséget jelent, hogy a paraméterek számítására használható iterációs módszerek - amelyek általában gradiens irányú keresés alapján dolgoznak - nem mindig pontosak. Soha nem lehetünk biztosak abban, hogy a módszerrel optimálisnak talált modell paraméterek a teljes értelmezési tartomány legjobb megoldásai, vagy pedig csak egy résztartomány lokális optimumának felelnek meg. A 2.2.2. fejezetben leírt nemlineáris regresszió számítási módszer sem mentes teljesen ettől a hibától, bár a keresés több ezer lépésével és 10 különböző helyről való indításával viszonylag megbizható eredményt ad. Természetesen a lineáris regresszió adta egyértelmű megoldást nem képes ez sem minden esetben elérni, ezért ahol lehetséges, lineáris regressziót alkalmazok.

A szakirodalomban (Bache és Williams 1971, Holford és Mattingly 1975) gyakori hiba, hogy miután a szerzők nem rendelkeznek megbízható

nemlineáris regressziós számítási módszerrel, olyan esetben is a függvények "linearizálását" alkalmazzák amikor az az eredmények torzításával jár. Ez a torzítás akkor lép fel, amikor a függő változó értéket (P_{talaj}) transzformálják. Jellegzetes példa erre a Langmuir izoterma modell (3) "linearizálása".

$$\frac{c}{P_{talaj}} = \frac{K}{A} + \frac{1}{A}c \qquad (24)$$

A legkisebb négyzetek módszerét alkalmazó lineáris regresszió eredményeképpen megoldásként a paraméterek azon értékeit kapom meg, amely esetben a mért és a számított adatok egymástól való eltéréseinek négyzetösszege minimális. Tehát a jó megoldás:

$$\sum (P_{talaj\,mért} - P_{talaj\,számított})^2 = minimális \qquad (25)$$

Az előbbi (24) "linearizált" összefüggés a

$$\sum \left(\frac{c}{P_{talaj\,mért}} - \frac{c}{P_{talaj\,számított}}\right)^2 = minimális \qquad (26)$$

megoldás szerint számol. Ez a (25) megoldástól két dologban különbözik: egyrészt a függő változó (P_{talaj}) reciprokát, másrészt annak a független változóval (c) való szorzatát tartalmazza. A reciprok képzés által okozott torzítás lényege az, hogy a kisebb abszolut értékű P_{talaj} értékek hibáját nagyobb mértékben, a nagyobb abszolut értékű P_{talaj} értékek hibáját kisebb mértékben veszi figyelembe. Ez a hiba különösen súlyosnak bizonyul, hiszen a kis értékek mérését általában a méréshatár közelében végezzük. A reciprok képzéssel az itt elkövetett hibát nagyítjuk fel és tesszük meghatározóvá a regressziós paraméter becslésben. A független változóval (c) való szorzás növekedő függvény esetében ellentétes hatású, de semmiképpen nem kompenzálja az előbbi hatást.

Hasonlóan hibás a Freundlich izoterma (6) modell "linearizálása" is:

$$\ln(P_{talaj}) = \ln(k) + \frac{1}{n}\ln(c) \qquad 27$$

A logaritmálás tompítja a változást, tehát itt is a kisebb abszolut értékű P_{talaj} értékek súlyának növekedését jelenti a nagyobb abszolut értékűek rovására (Kemény és Deák 1990).

Erre a hibás linearizálásra sincs mód, ha a Langmuir izotermát (3), illetve a Freundlich izotermát (6) a talajon eredetileg adszorbeált (Q) értékkel korrigáljuk (2).

A korrigált Langmuir izoterma:

$$P_{adsz} = \frac{A}{1 + K/c} - Q \qquad (28)$$

A korrigált Freundlich izoterma:

$$P_{adsz} = k.c^{\frac{1}{n}} - Q \qquad (29)$$

Hasonlóképpen felírható a korrigált két tagú Langmuir izoterma, amely már az eredeti formájában sem linearizálható:

$$P_{adsz} = \frac{A_1}{1 + K_1/c} + \frac{A_2}{1 + K_2/c} - Q \qquad (30)$$

Korrekt módon linearizálható mindhárom állandó kitevőjű Freundlich izoterma.

1/1 kitevővel (Lineáris):

$$P_{adsz} = k.c - Q \qquad (31)$$

1/2 kitevővel (Négyzetgyök):

$$P_{adsz} = k.c^{\frac{1}{2}} - Q \qquad (32)$$

1/3 kitevővel (Köbgyök):

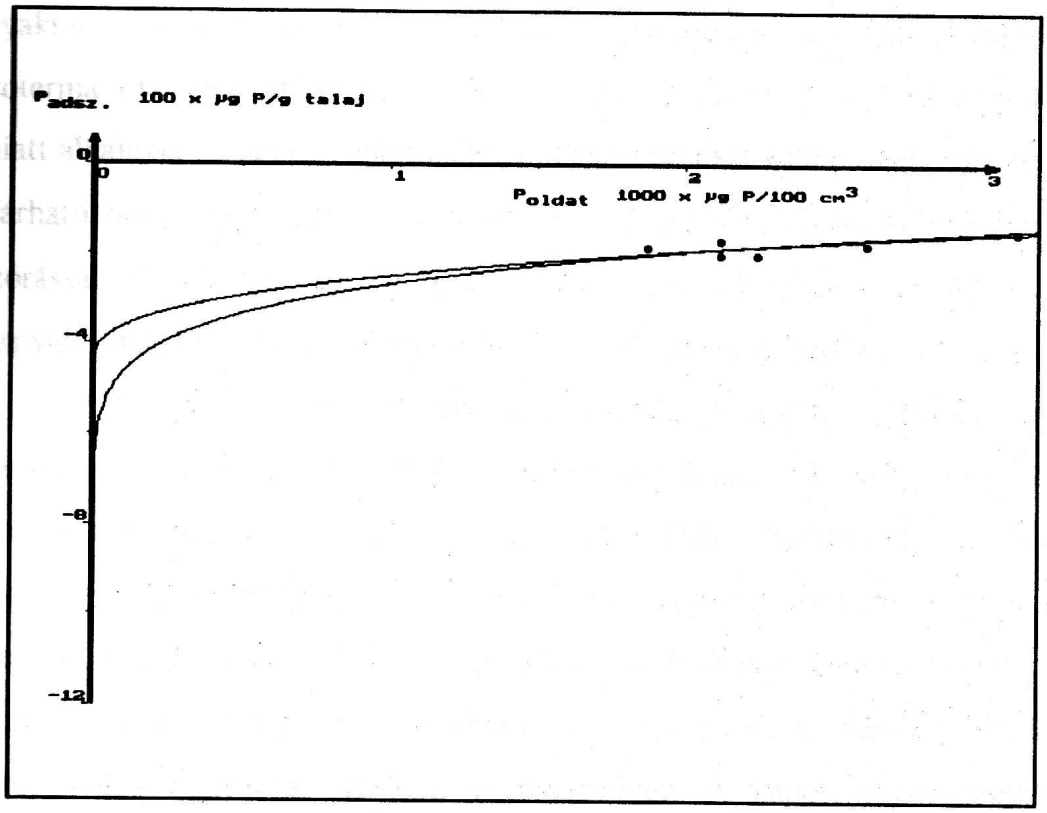
$$P_{adsz} = k.c^{\frac{1}{3}} - Q \qquad (33)$$

A linearizálás itt csak a független változó transzformációjával jár. Az $x = c^{1/2}$ **(32)** illetve az $x = c^{1/3}$ **(33)** transzformáció nem befolyásolja az eltérés négyzet összegek értékét.

Összegezve az előbbieket, a regresszió számítás megbizhatósága alapján a **(31), (32), (33)** függvények valóban linearizálhatók. A lineáris regresszióval meghatározható paraméterű modellek előnyösebbek a csak iterációval számolható **(28), (29), (30)** modelleknél.

A paraméter becslés függetlensége szerint további különbséget tehetünk a fenti modellek alkalmazhatóságát illetően. Általában kimondható, hogy minél több paramétert tartalmaz egy modell, annál kevésbé lehet az egyes paramétereit egymástól függetlenül becsülni. (Sajnos általában a több paramétert tartalmazó modellek jobban illeszkednek.) Számunkra legfontosabb paraméter az eredetileg adszorbeált foszfor mennyisége (Q). Ennek értékét szeretném a többi paramétertől minél függetlenebbül becsülni.

A Freundlich izoterma példáján mutatom be a paraméterek összefüggését. A hajdúböszörményi talaj **(19.)** 1 hónapig 640 μg P/g talaj kezelt minta sorozatára a Freundlich izoterma illesztés 1/n = 0.12, k = 82.6 és Q = 1093 μg P/g talaj értéket adott. Ha a kitevőt 1/3, - azaz 0.33 értékkel - állandónak vettem a k = 21.1 és a Q = 460 μg P/g talajnak adódott. A regresszió maradék szórása mindkét esetben 19 μg P/g talaj. Az illeszkedést a **7. ábra** mutatja.



7. ábra Különböző paraméterű, de a mérési pontokra egyformán jól illeszkedő módosított Freundlich izoterma modellek.

Az ábrán jól látható, hogy a kétféle függvény a mérési pontot nem tartalmazó tartományban jelentősen eltér egymástól. Az, hogy a Q = 1093 µg/g érték az irreális, abból következtethető, hogy a talaj 640 µg/g kezelést kapott és a kezeletlen minta esetében csak Q = 22 µg/g az eredetileg adszorbeált készlet. Nem valószínű, hogy a kezelés hatására az adszorbeált formában levő foszfornak a kezelés értékénél nagyobb növekedése következett volna be. Valójában az várható, hogy a kezeléskor adott foszfor egy része az érlelés ideje alatt erősebben kötött formájúvá alakul, így annál kisebb érték várható. Valószínűleg az 1/3 kitevővel kapott Q = 460 µg P/g talaj a helyes.

A paraméterek független becslése érdekében nem foglalkoztam az olyan sokparaméterű modellel mint a BET izoterma (5), amelyet jó illeszkedése ellenére a témával foglalkozó szakirodalom is csak ritkán említ.

Gyakran előfordul viszont a hasonlóan sokparaméterű két tagú Langmuir izoterma (4), amit elsősorban azért vizsgáltam, mivel igen jó illeszkedése miatt alkalmas az egyszerűbb modellek illeszkedésével való összehasonlításra. Várható, hogy az egyszerűbb modellek (31), (32), (33) csak nagyobb maradék szórással illeszthetők, de ha a különbség nem jelentős, akkor az előbb tárgyalt okok miatt közülük választhatom ki az alkalmas modellt.

A Q-val korrigált izoterma modellekkel - Langmuir (28), két tagú Langmuir (30), Freundlich (29), és a három állandó kitevőjű Freundlich izoterma modellel: Köbgyök (33), Négyzetgyök (32), Lineáris (31) - a mérési pontokra a függvényillesztéseket elvégezve a függvény paramétereket és az illesztés szorosságára jellemző maradékszórás értékeket meghatároztam. A maradékszórás értékét úgy számoltam, hogy a mért és a számított értékek különbségeit négyzetre emeltem és összeadtam. A kapott eltérésnégyzet-összeg értéket elosztottam a szabadsági fokok számával, azaz a mérési pontok száma és a függvény paramétereinek száma különbségével. A kapott érték négyzetgyöke - a maradékszórás - egyaránt jellemzi a nemlineáris, illetve a lineáris regresszióval számított modellek illeszkedésének szorosságát. A maradékszórás értékeket a négy talajra a 6., 7., 8. és a 9. táblázatok tartalmazzák. A jobb áttekinthetőség érdekében a maradékszórás értékek felírásánál négyféle jelölést alkalmaztam:

- Kövér aláhúzott számmal jelöltem a hatféle modell közül legjobban illeszkedőre vonatkozó értéket.
- Kövér számmal jelöltem azon értékeket, amelyek nem haladják meg a legjobb érték kétszeresét.
- Normál számmal jelöltem azon értékeket, amelyek a fenti követelményeknek nem felelnek meg, de a kísérletsorozat általános hibájának megfelelő 15-ös értéket nem haladják meg.
- Áthúzott számmal jelöltem azon értékeket, amelyek a fenti három követelmény egyikének sem felelnek meg.

6. táblázat Az orosházi (8.) talaj adszorpciós adataira illesztett modellek maradék szórása μg P/g talaj

1. hónap érlelési idő

P-kezelés	Langmuir	2 tagú Langmuir	Freund-lich	Köb-gyök	Négyzet-győk	Lineáris
0	~~19~~	**5**	7	8	~~16~~	~~51~~
10	~~19~~	9	**6**	9	13	~~47~~
20	15	**5**	8	11	13	~~48~~
40	9	**3**	8	8	15	~~47~~
80	12	**5**	6	**5**	13	~~41~~
160	8	**4**	12	5	13	~~35~~
320	8	~~39~~	**6**	8	13	~~27~~
640	**29**	35	33	34	37	48

7. hónap érlelési idő

0	~~19~~	5	**3**	7	11	~~45~~
10	15	**3**	7	7	14	~~48~~
20	12	**1**	7	7	15	~~49~~
40	12	**3**	**3**	5	11	~~43~~
80	10	**3**	9	4	14	~~40~~
160	10	**3**	4	4	9	~~30~~
320	7	9	13	**4**	6	~~22~~
640	**19**	24	21	22	25	35

19. hónap érlelési idő

0	~~19~~	**6**	**6**	10	9	~~39~~
10	12	**3**	5	6	13	~~43~~
20	~~16~~	5	**4**	5	12	~~43~~
40	7	**1**	8	9	13	~~44~~
80	13	**3**	~~20~~	5	9	~~33~~
160	6	**4**	13	**4**	7	~~28~~
320	4	**3**	4	5	10	~~24~~
640	**8**	9	10	9	11	~~20~~

7. táblázat A hajdúböszörményi (19.) talaj adszorpciós adataira illesztett modellek maradék szórása μg P/g talaj

1. hónap érlelési idő

P-kezelés	Langmuir	2 tagú Langmuir	Freund-lich	Köbgyök	Négyzetgyők	Lineáris
0	~~18~~	4	3	2	13	~~39~~
10	15	9	12	11	18	~~44~~
20	~~21~~	5	5	7	9	~~34~~
40	11	5	~~19~~	6	14	~~35~~
80	15	17	17	17	21	~~39~~
160	3	2	8	4	9	~~26~~
320	7	9	10	9	11	~~21~~
640	19	32	19	19	19	24

7. hónap érlelési idő

0	14	4	3	3	14	~~37~~
10	~~16~~	5	5	6	15	~~35~~
20	~~16~~	6	3	5	8	~~31~~
40	10	2	2	3	11	~~30~~
80	6	4	6	6	13	~~31~~
160	3	2	5	7	12	~~26~~
320						
640						

19. hónap érlelési idő

0	11	3	~~16~~	5	15	~~35~~
10	13	6	4	4	11	~~31~~
20	10	5	4	5	14	~~32~~
40	6	3	5	6	14	~~31~~
80	8	~~40~~	6	5	8	~~24~~
160	7	5	9	4	8	~~20~~
320	11	8	10	9	10	16
640	4	14	4	5	6	12

8. táblázat A ragályi (24.) talaj adszorpciós adataira illesztett modellek maradék szórása μg P/g talaj

1. hónap érlelési idő

P-kezelés	Langmuir	2 tagú Langmuir	Freund-lich	Köbgyök	Négyzetgyők	Lineáris
0	~~51~~	17	20	18	32	~~81~~
10	~~43~~	16	14	13	~~30~~	~~83~~
20	~~30~~	10	17	~~25~~	~~48~~	~~99~~
40	~~38~~	~~40~~	9	9	~~25~~	~~78~~
80	~~31~~	4	6	7	~~21~~	~~70~~
160	~~34~~	6	8	9	~~16~~	~~57~~
320	11	8	6	6	~~16~~	~~50~~
640	12	~~64~~	10	13	10	~~22~~

7. hónap érlelési idő

0	~~53~~	30	26	24	37	~~83~~
10	~~48~~	21	21	20	37	~~85~~
20	~~40~~	5	8	7	~~26~~	~~77~~
40	~~40~~	5	10	11	~~22~~	~~71~~
80	~~30~~	4	6	6	~~25~~	~~74~~
160	~~30~~	5	11	13	15	~~57~~
320						
640						

19. hónap érlelési idő

0	~~39~~	8	3	15	~~43~~	~~96~~
10	~~38~~	6	3	~~16~~	~~43~~	~~95~~
20	~~37~~	6	2	13	~~40~~	~~93~~
40	~~35~~	5	2	~~16~~	~~41~~	~~93~~
80	~~30~~	5	4	14	~~37~~	~~86~~
160	~~26~~	3	6	10	~~30~~	~~75~~
320	~~16~~	3	5	10	~~25~~	~~61~~
640	9	~~36~~	8	10	~~17~~	~~39~~

9. táblázat Az őrbottyáni (34.) talaj adszorpciós adataira illesztett modellek maradék szórása μg P/g talaj

1. hónap érlelési idő

P-kezelés	Langmuir	2 tagú Langmuir	Freund-lich	Köb-gyök	Négyzet-győk	Lineáris
0	31	19	21	25	20	27
10	12	12	15	15	21	~~40~~
20	7	5	6	6	13	~~33~~
40	10	11	11	11	16	~~33~~
80	4	~~18~~	5	8	13	~~25~~
160	6	4	4	6	10	~~20~~
320	18	22	32	26	23	16
640	128	43	30	33	31	28

7. hónap érlelési idő

0	60	73	67	64	70	87
10	7	3	6	8	15	~~32~~
20	17	11	11	10	14	~~30~~
40	15	11	11	10	14	~~28~~
80	4	5	5	10	~~16~~	~~28~~
160	3	2	2	7	10	~~20~~
320						
640						

19. hónap érlelési idő

0	12	5	5	5	12	~~29~~
10	7	2	4	7	15	~~31~~
20	7	4	4	7	14	~~29~~
40	6	5	5	8	14	~~26~~
80	2	1	3	7	12	~~24~~
160	3	4	2	6	10	~~18~~
320	4	5	5	8	9	13
640	~~65~~	~~28~~	11	9	7	6

A negyedik féle, tehát az áthúzott számmal jelölt maradékszórásokkal jellemzett függvény illesztéseket nem tartom megfelelőnek. Nem megfelelő az illeszkedés:

- a Langmuir izoterma (28) esetében 29 alkalommal (33 %),
- a két tagú Langmuir izoterma (30) esetében 5 alkalommal (6 %)
- a Freundlich izoterma (29) esetében 3 alkalommal (3 %),
- a Köbgyök függvény (33) esetében 3 alkalommal (3 %),
- a Négyzetgyök függvény (32) esetében 19 alkalommal (22 %),
- a Lineáris függvény (31) esetében 79 alkalommal (90 %).

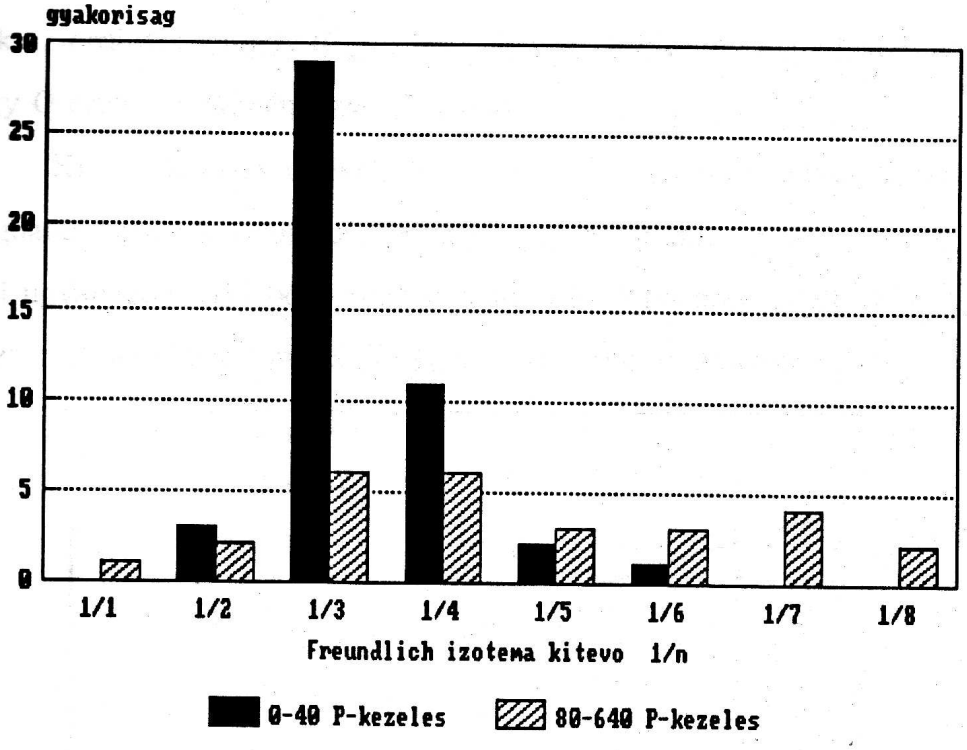
A fentiek alapján látható, hogy a két tagú Langmuir izoterma, a Freundlich izoterma és a Köbgyök függvény egyformán jó illeszkedést mutat, míg a másik három függvény kevésbé alkalmas az adszorpció leírására.

Összegezve az izoterma modellek összehasonlításának eredményét, a regresszió számítás megbízhatósága, a paraméterek független becslése és az illeszkedés szorossága követelmények együttes teljesítésének a vizsgált modellek közül legjobban a Köbgyök függvény, másnéven az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (33) felelt meg.

A helyes választás további alátámasztására megvizsgáltam, hogy a különböző állandó kitevőjű Freundlich izoterma modellek közül az 1/3 kitevő választása a leghelyesebb-e. Megvizsgáltam az eredeti Freundlich izoterma (29) modell illesztések milyen kitevő értékeket eredményeztek.

A **8. ábra** az **1/n** kitevő értékek előfordulási gyakoriságait tartalmazza.

Az oszlopok magassága megmutatja, hogy az adott kitevő érték hányszor fordult elő az illesztések során. Külön ábrázoltam a O-4O kezelés és a 80-640 μg P/g talaj kezelésekhez tartozó gyakoriságokat. A kisebb kezelések esetében az 1/3-os kitevő érték kiugró gyakoriságot mutat, a négy nagyobb kezelés esetében a kitevő értékek jobban megoszlanak.

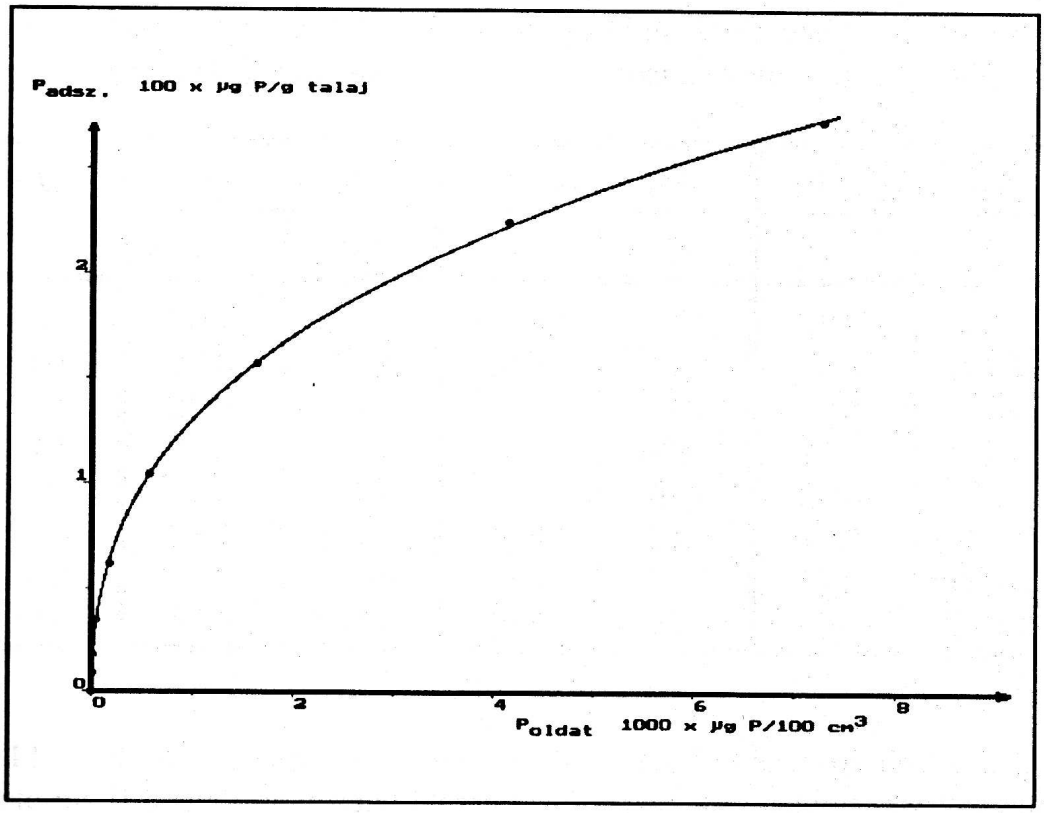


8. ábra A Freundlich izoterma modell illesztése során kapott kitevők (**1/n**) értékeinek gyakorisága

Az alacsonyabb kezeléstartományban (0-10-20-40 μg P/g talaj) az 1/3 **érték** kiugró gyakorisága alátámasztja a Köbgyök függvény modell kiválasz**tását.** Különösen a magasabb kezeléstartományban (80-160-320-640 μg P/g **talaj)** jellemző, hogy az 1/3 érték mellett jelentős az 1/4-1/8, sőt az 1/8-nál **kisebb** kitevők gyakorisága is (összesen 16 eset). Ezek, mint ahogyan a **7. ábrán** is látható (1/3 illetve 1/8 = 0.12 kitevőkkel azonos az illeszkedés) a **paraméterek** kölcsönhatásának tudhatók be. A nagyobb kezelések esetében **azért** kerül ez előtérbe, mivel itt a görbék meredekebb szakaszára eső **alacsonyabb** egyensúlyi koncentrációtartományba tartozó mérési pontok **hiányoznak**, és így egyre véletlenszerűbbé válik - az egyes mérési pontok **hibájától** függően - az illeszkedő görbe alakja. Ez nagy **n**, azaz kis **1/n kitevők** esetén azt jelenti, hogy a görbe a mérési pontok tartományában -

azok elhelyezkedésének megfelelően - közel vizszintes (1/n -> 0, c^0=1), és csak az ordináta tengely (P_{adsz}) közelében válik hirtelen meredekké, irreálisan nagy Q-értéket eredményezve (7. ábra).

Kisebb kezelés értékek esetén a mérési pontok jobban "kirajzolják", meghatározotabbá teszik az illeszkedő görbe alakját. Ez látható a 9. ábrán, ahol ugyanazon hajdúböszörményi talaj (19.) 1 hónapig érlelt, de előzetesen foszforral nem kezelt mintájára kapott adszorpciót ábrázoltam.



9. ábra A mérési pontok elhelyezkedése egyértelműen adja meg mindkét modellgörbe alakját, így azok egymáson futnak

A közel azonos, - igen alacsony, 3 illetve 2 µg P /g talaj - szórás értékek mellett a fix 1/3 kitevő helyett a Freundlich izoterma kitevőjére is gyakorlatilag azonos 0.34 értéket kaptam. A Q értékek is csaknem megegyeznek, 20.8 illetve 22.0 µg P/g talaj.

Mindezek alapján a P-adszorpció leírására az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (Köbgyök függvény) Q-val - azaz eredetileg adszorbeált foszfor mennyiséggel - korrigált formáját (33) tartom a legmegfelelőbbnek a talaj foszfor adszorpciójának leírására. Az ezzel a modellel végzett függvényillesztések során kapott paraméterek értékeit a 10., 11., 12., 13. táblázatok tartalmazzák.

10. táblázat Orosházi (8.) talaj. Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (Köbgyök függvény) illesztésével kapott paraméterek μg P/g talaj

P-kezelés	1 hónap érlelés		7 hónap érlelés		19 hónap érlelés	
	k	Q	k	Q	k	Q
0	20.7	27.3	20.9	39.2	19.9	42.7
10	20.0	28.2	20.3	40.1	18.8	42.4
20	20.6	35.2	22.1	55.4	19.7	48.8
40	20.8	55.0	22.4	68.0	21.3	65.7
80	22.2	85.8	19.7	76.5	20.0	79.3
160	23.7	139.6	20.8	121.3	19.2	111.1
320	23.3	240.5	23.0	214.7	17.4	160.6
640	39.6	639.2	29.8	462.9	19.4	299.3

11. táblázat Hajdúböszörményi (19.) talaj. Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (Köbgyök függvény) illesztésével kapott paraméterek μg P/g talaj

P-kezelés	1 hónap érlelés		7 hónap érlelés		19 hónap érlelés	
	k	Q	k	Q	k	Q
0	15.3	22.0	14.3	25.5	12.5	21.8
10	15.6	27.8	13.2	22.5	12.8	28.4
20	16.9	40.3	14.8	38.6	11.9	26.5
40	15.4	48.4	12.9	38.3	11.5	31.7
80	15.0	66.2	13.8	57.6	12.5	54.3
160	18.1	140.0	13.5	96.3	12.5	91.2
320	17.9	242.3			13.3	167.5
640	21.1	460.4			12.8	295.9

12. táblázat

Ragályi (**24.**) talaj. Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma

(Köbgyök függvény) illesztésével kapott paraméterek μg P/g talaj

P-kezelés	1 hónap érlelés		7 hónap érlelés		19 hónap érlelés	
	k	Q	k	Q	k	Q
0	41.9	42.9	40.1	34.0	43.7	46.9
10	42.1	48.0	39.0	34.4	43.4	50.9
20	37.8	47.2	41.4	61.5	43.7	54.2
40	41.2	61.2	41.5	69.8	43.0	61.0
80	41.5	89.1	40.8	85.6	41.7	74.8
160	40.9	136.5	41.9	126.0	41.3	104.1
320	40.9	232.9			36.9	155.1
640	39.0	388.3			31.1	239.6

13. táblázat

Őrbottyáni (**34.**) talaj. Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma

(Köbgyök függvény) illesztésével kapott paraméterek μg P/g talaj

P-kezelés	1 hónap érlelés		7 hónap érlelés		19 hónap érlelés	
	k	Q	k	Q	k	Q
0	15.1	30.8	13.7	21.3	11.2	20.7
10	11.9	21.5	10.2	18.4	10.0	18.0
20	12.0	27.7	12.0	24.9	9.7	20.7
40	12.3	39.0	11.5	33.7	8.7	22.3
80	9.1	43.1	9.6	37.3	8.7	37.1
160	10.8	89.7	8.9	67.8	7.5	59.6
320	18.3	281.9			5.6	94.6
640	42.2	916.6			17.6	457.8

3.2.3. A deszorpciós modell igazolása

Az előbbiekben igazoltam, hogy az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma alkalmas a talaj foszforadszorpciójának leírására. A következő lépésben azt igazolom, hogy a fenti modell felhasználásával felírt deszorpciós modell (17) ugyanazon paraméterekkel alkalmas a deszorpció leírására is.

A számításhoz a négy talaj 0 és 100 μg P/g talaj kezelésű, egy hónapig érlelt mintáinak mérési eredményeit használom. Első lépésben az adszorpciós modell paramétereit kell meghatározni. A 0 μg P/g talaj kezelésű mintákra vonatkozó paraméterek a **10.**, **11.**, **12.** és a **13. táblázatok** első soraiban találhatók. A 100 μg P/g talaj kezelésű minták adszorpciós modell paramétereit a függelék **F.6. táblázata** alapján - az előbbiekhez hasonlóan - meghatároztam. A paraméterek értékei és a maradék szórás érték a **14. táblázatban** található.

14. táblázat

100 μg P/g talaj kezelésű 1 hónapig érlelt talajminták foszfor adszorpciója Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (Köbgyök függvény) illesztésével kapott paraméterek. (μg P/g talaj)

Talajminta	k	Q	maradék szórás
Orosháza (8.)	22.8	111.5	8.1
Hajdúböszörmény (19.)	15.7	84.7	14.3
Ragály (24.)	40.9	93.9	17.4
Őrbottyán (34.)	12.5	78.2	8.1

A (17) összefüggésbe az adszorpciós paramétereket behelyettesítettem. Az összefüggés alakja az őrbottyáni talaj (34.) 100 μg P/g talaj

kezelésű mintája esetén:

$$T*78.2 - T*12.5*c^{\frac{1}{3}} + c \qquad (34)$$

ahol T a talaj oldat arány, vagyis az a talaj mennyiség, amelyet a deszorpció **során** 100 cm^3 desztillált vízben szuszpendáltunk (g talaj/100 cm^3 oldat).

Az így felírt összefüggések **c**-re explicit alakjai **(20)** segítségével **meghatározhatók** az egyensúlyi oldatkoncentrációk számított értékei **(15. táblázat)** a különböző talaj:oldat arányok esetében. A függelék **F.7. táblázatában** található mért egyensúlyi oldat koncentrációk átlagát a **15. táblázat mért** fejlécű oszlopaiban helyeztem el.

15. táblázat

A foszfor deszorpció a négy talajon 1 hónap érlelés után

Különböző talaj:oldat arányok alkalmazásával kapott egyensúlyi oldatkoncentrációk mért és a modellel számított értékei

μg P/100 cm^3 oldat

Orosházi talaj **(8.)**

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	mért	számított	mért	számított
0.10	1.0	0.8	8.7	6.8
0.25	1.4	1.3	15.9	14.1
0.5	1.8	1.6	27.6	23.3
1	2.2	1.9	39.0	36.2
5	2.3	2.2	73.5	75.7
10	2.2	2.2	80.0	90.9

15. táblázat folytatás

A foszfor deszorpció a négy talajon 1 hónap érlelés után

Különböző talaj:oldat arányok alkalmazásával kapott egyensúlyi oldatkoncentrációk mért és a modellel számított értékei

μg P/100 cm^3 oldat

Hajdúböszörményi talaj (19.)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	mért	számított	mért	számított
0.10	0.9	0.8	7.5	5.7
0.25	1.4	1.3	14.6	12.1
0.5	1.8	1.8	22.8	20.7
1	2.7	2.2	35.4	33.8
5	3.8	2.8	81.5	81.9
10	4.5	2.9	99.7	104.9

Ragályi talaj (24.)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	mért	számított	mért	számított
0.10	0.7	0.7	5.1	3.3
0.25	0.8	0.8	8.2	5.5
0.5	1.0	0.9	9.9	7.3
1	0.7	1.0	11.7	9.0
5	1.2	1.1	11.3	11.3
10	1.3	1.1	11.2	11.7

15. táblázat folytatás

A foszfor deszorpció a négy talajon 1 hónap érlelés után

Különböző talaj:oldat arányok alkalmazásával kapott egyensúlyi oldatkoncentrációk mért és a modellel számított értékei

μg P/100 cm^3 oldat

Őrbottyáni talaj (34.)

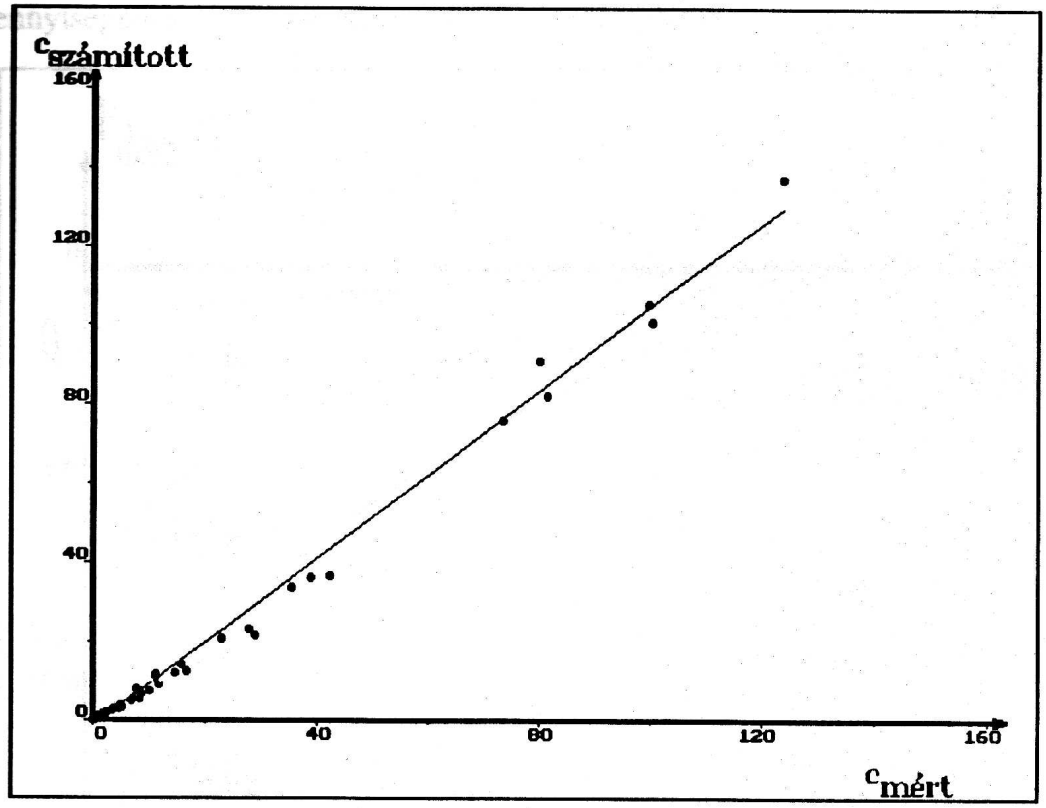
talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100\text{cm}^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	mért	számított	mért	számított
0.10	1.9	1.4	8.3	5.6
0.25	3.5	2.6	16.7	12.3
0.5	4.9	3.7	29.0	21.7
1	6.8	5.0	42.4	36.7
5	8.2	7.3	100.4	100.5
10	7.6	7.9	123.8	137.2

A mért és számított adatok összehasonlítására lineáris regressziót alkalmaztam. Az összes mérési adat figyelembevételével az alábbi összefüggést kaptam:

$$c_{számított} = 1.06 * c_{mért} - 1.44 \qquad (35)$$

A korrelációs koefficiens értéke **0,996**, ami szoros összefüggésre utal. Az egyenes meredeksége **1.06** az 1-hez igen közeli érték, ami arra utal, hogy a mért és a számított értékek között nemcsak összefüggés, hanem közel azonosság van. A tengelymetszet **-1.44**-es értéke elhanyagolható a maradék szórás értékekhez képest **(14. táblázat)**.

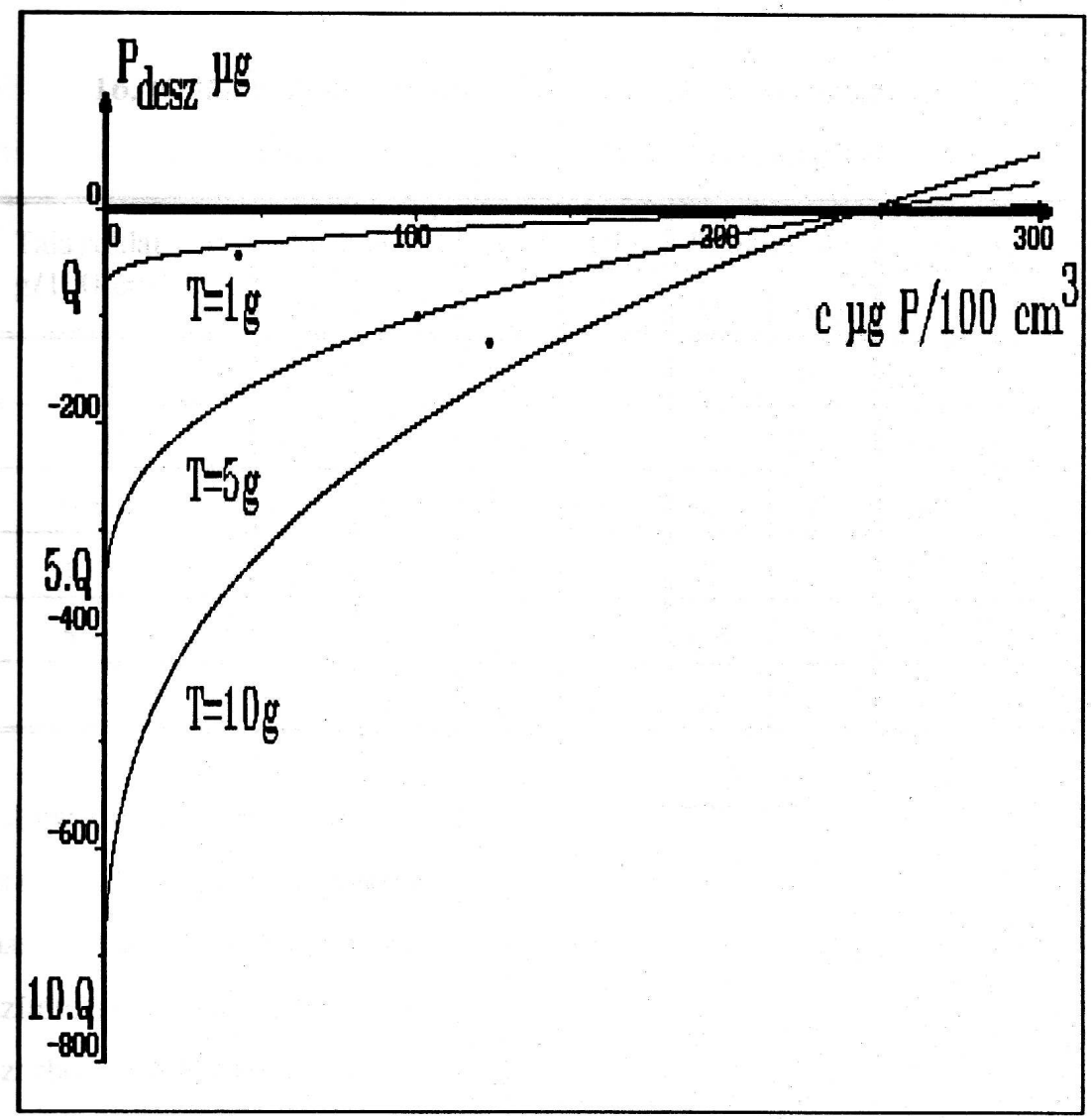
A mért és a számított adatok összefüggését a **10. ábra** szemlélteti.



10. ábra A deszorpciós mérések egyensúlyi oldat koncentrációi. A mért és a számított értékek összehasonlítása. (μg P/100 cm^3)

A különböző talaj:oldat arányok (T) mellett a szorpciós görbék alakulását az őrbottyáni talaj (34.) 100 μg P/g talaj kezelésű mintáján mutatom be (**11. ábra**). Az 1, az 5 és a 10 g/100 cm^3 talaj:oldat arány (T) beállításával végzett szorpciós folyamatoknak különböző meredekségű görbék felelnek meg. A vizes deszorpciónak megfelelő mérési pontok a görbén illetve a T=10-es (1:10) talaj:oldat arányú oldat esetén - amelynek az alsó legmeredekebb görbe felel meg - a mérési hibából eredően a görbe felett helyezkednek el. Az 1:10 talaj:oldat arány esetén az egyensúly beálltakor a talajról az oldatba kerülő foszfor mennyisége jelentősen eltér (csak 18 %-a) a maximálisan deszorbeálható foszfor mennyiségétől (10*Q) (17). Míg 1:100 talaj:oldat arány esetén - ami a felső legkevésbé meredek görbének felel meg

- az egyszerü vizes deszorpcióval a maximálisan deszorbeálható foszfor mennyiségének (1*Q) közel fele (47 %) kerül oldatba.



11. ábra Deszorpció 1, 5, 10 g talaj/100 cm^3 talaj:oldat arányok mellett. Őrbottyáni (**34.**) talaj 100 μg P/g talaj kezelés.

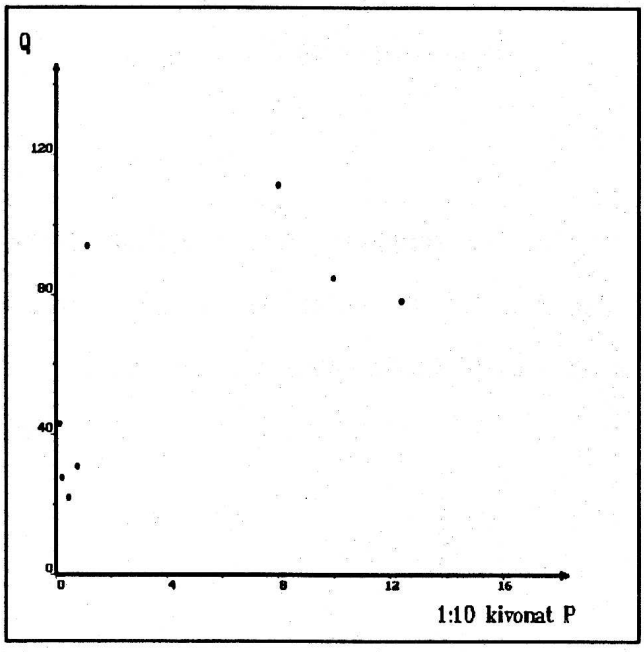
Az összes vizsgált mintára kiszámoltam, hogy a hat-féle talaj:oldat arány mellett a deszorbeált (vizes kivonat) foszfor mennyiségek a maximálisan deszorbeálhatónak (T.Q) hány százalékát teszik ki (**16. táblázat**). Megállapítható, hogy a vizes kivonatból meghatározható foszforkoncentráció értéke erősen függ a deszorpciós összefüggés alakjától. A maximálisan

deszorbeálható foszforkészlet (T.Q) 0.3-72 %-nak megfelelő mértékben is eltérhet a vizes kivonattal meghatározott érték a T.Q értékétől.

16. táblázat A deszorbeált (vizes kivonat) foszfor mennyisége a maximálisan deszorbeálható készlet százalékában.

Talaj:oldat g/100 cm^3	Orosh.(8.)		Hajdú.(19.)		Ragály(24.)		Őrb. (34.)	
	0	100	0	100	0	100	0	100
0.10	29	61	36	67	16	35	45	72
0.25	19	51	24	57	7	24	35	63
0.5	12	42	16	49	4	16	24	55
1	7	32	10	40	2	10	16	47
5	2	14	3	19	0.5	2	5	26
10	1	8	1	12	0.3	1	3	18

Látható, hogy 1:10 talaj:oldat arány esetében, amit a gyakran használnak vizes kivonat készítésekor a maximálisan deszorbeálható (10.Q) készletnek csak néhány százakéka jut oldatba (16. táblázat utolsó sora). Ilyen körülmények között nem várható szoros összefüggés az 1:10 vizes kivonat és a Q között (12. ábra).



12. ábra Az 1:10 talaj:oldat arány alkalmazásával oldatba jutó P mennyiségének a Q-val való összefüggése (μg P/g talaj)

3.3. A szorpciós paraméterek értelmezése

A 3.2.2. és a 3.2.3. fejezetekben igazoltam, hogy az 1/3 kitevőjű **Freundlich** izoterma (Köbgyök függvény) Q-val - azaz a maximálisan **deszorbeálható** foszfor mennyiséggel - korrigált formája **(33)** egyaránt **alkalmas** a talajfoszfor adszorpciójának és deszorpciójának leírására. A **továbbiakban** megvizsgálom, hogy a kapott **k** és **Q** paraméterek **(10., 11., 12., 13. táblázat)** hogyan függnek össze a foszfor kezelés értékeivel és az **érlelési** idővel.

A táblázatok a **k** értékeit tartalmazó oszlopait megszemlélve, látható, **hogy** nem várhatunk egyértelmű összefüggést a **k** értékek és a foszfor **kezelés** illetve az érlelési idő között. A **k** értékek egy-egy talaj adatain belül **közel** állandóak. Ezt támasztja alá az egyes érlelési időpontokban, **talajonként** a **k** értékek és a **P-kezelés** közti lineáris regresszió. A **regressziószámítással** kapott paramétereket (m_k :az egyenes meredeksége, k_0 **:a tengelymetszet**, r_k :a korrelációs koefficiens) a **17. táblázat** mutatja.

$$k = m_k . P_{kezelés} + k_0$$

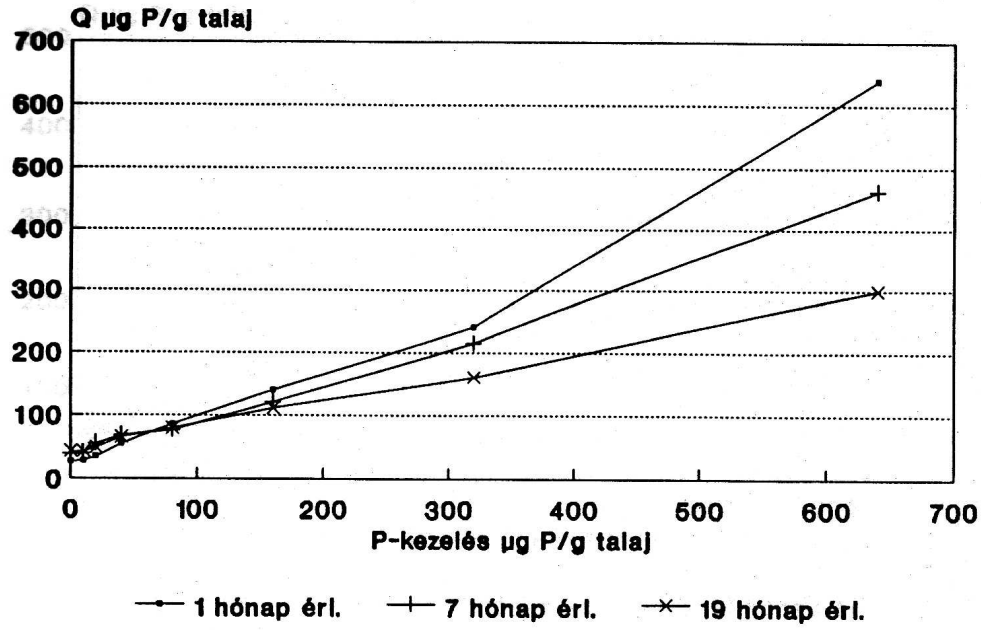
Az r_k értékek az esetek kétharmadában nem igazolnak szignifikáns **összefüggéseket**. A k_0 (tengelymetszet) értékek igen közel vannak a **k átlag fejlécű** oszlopban elhelyezett átlag értékekhez. értékük célszerűen az adott **talajon** ezen átlagokkal jellemezhető.

17. táblázat

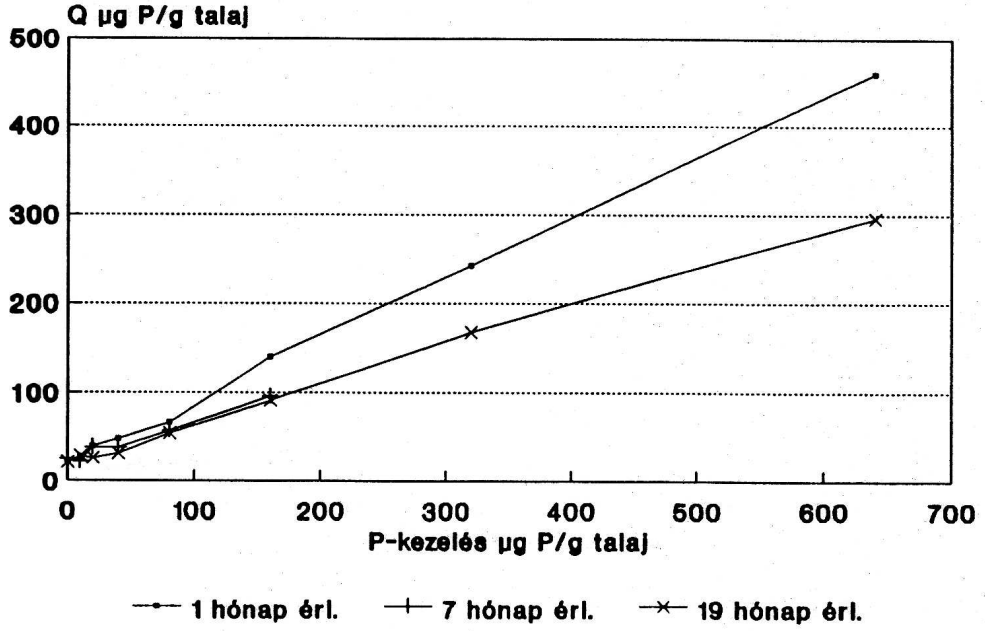
Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma **k** értékének és a **P-kezelésnek** az összefüggése

Talaj	érlelési idő (hó)	r_k	m_k	k_0 μg P/g talaj	k átlag μg P/g talaj
Orosháza (8.)	1	0.94	0.03	19.5	23.9
	7	0.90	0.01	20.3	22.4
	19	-0.36	-0.002	19.8	19.5
Hajdúbö-szörmény (19.)	1	0.92	0.009	15.5	16.9
	7	-0.26	-0.003	13.9	13.8
	19	0.50	0.001	12.3	12.5
Ragály (24.)	1	-0.39	-0.003	41.1	40.7
	7	0.63	0.01	40.2	40.8
	19	-0.99	-0.02	43.8	40.6
Őrbottyán (34.)	1	0.53	0.01	11.5	12.8
	7	-0.77	-0.02	12.1	11.0
	19	0.95	0.02	10.1	8.8

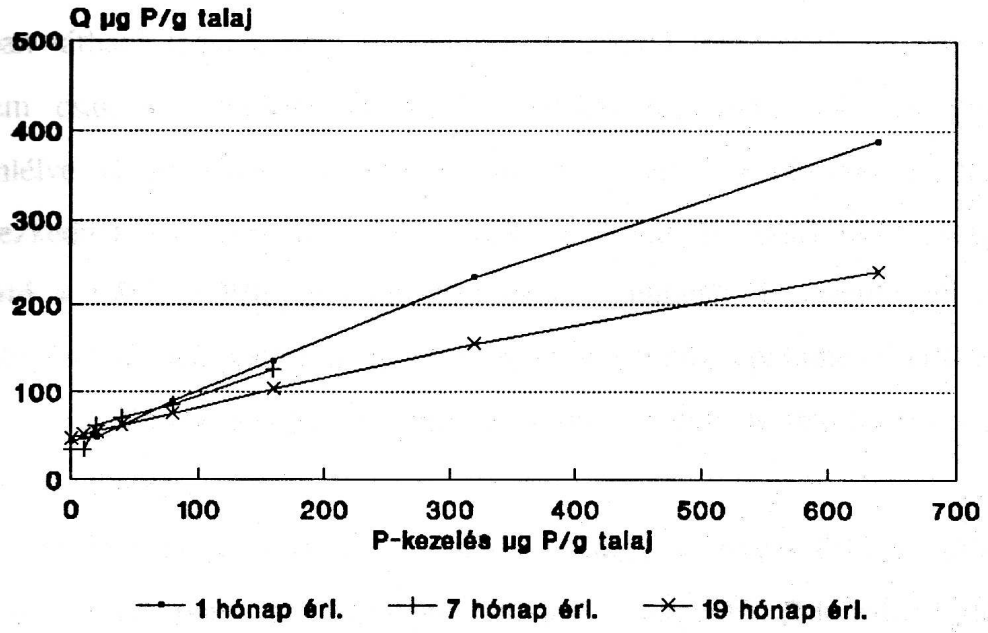
A **Q** értékek és a **P-kezelés**, valamint a kezelési idő összefüggését talajonként a **13,, 14., 15., 16. ábrák** szemléltetik.



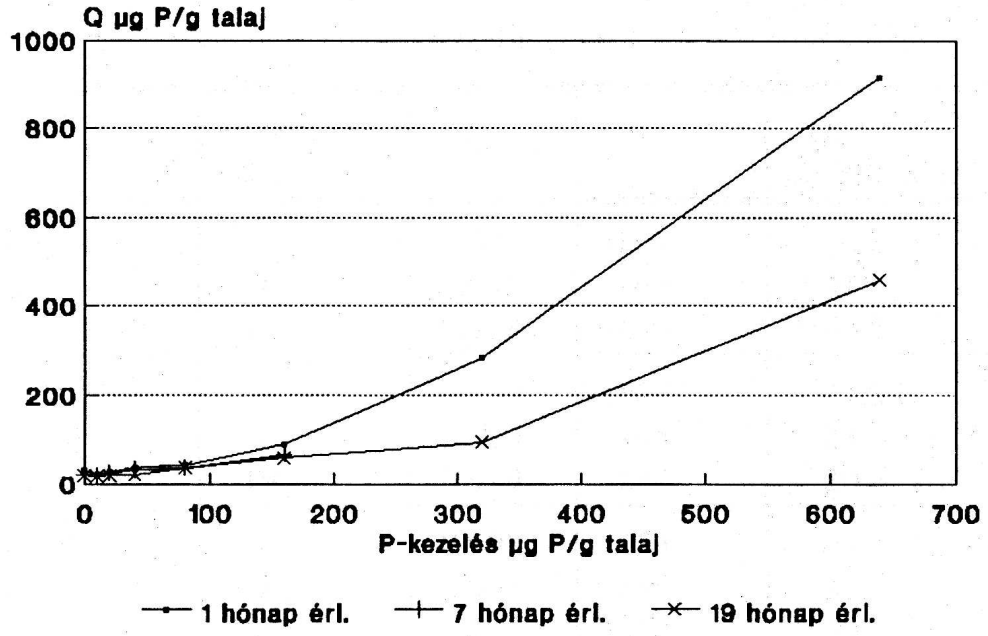
13. ábra A **Q** és a **P-kezelés** összefüggése 1, 7, 19 hónap érlelés után. Orosházi (**8.**) talaj.



14. ábra A **Q** és a **P-kezelés** összefüggése 1,7,19 hónap érlelés után. Hajdúböszörményi (**19.**) talaj



15. ábra A **Q** és a **P-kezelés** összefüggése 1, 7, 19 hónap érlelés után. Ragályi (**24.**) talaj.



16. ábra A **Q** és a **P-kezelés** összefüggése 1,7,19 hónap érlelés után. Őrbottyáni (**34.**) talaj.

Azért, hogy az egyes érlelési időkhöz tartozó pontok összetartozása jobban látható legyen, nem a pontokra illeszkedő regressziós egyeneseket, hanem csak a pontokat összekötő vonalakat rajzoltam fel. Az ábrákat szemlélve látható, hogy a mérési pontok közelitőleg egyenesek mentén helyezkednek el. Nagyobb eltérés ettől az őrbottyáni talaj (34.) esetében látható a 640 μg P/g talaj kezelést kapott mintánál. Ez valószínűleg az adszorpciós mérési pontok nagyobb szórása miatti hibás paraméterbecslés (Q) eredménye. Ennek elhagyása nem csökkenti a többi pontsorozatra kapott eredmény értékét.

Mind a négy talaj esetében látható, hogy az egyes érlelési időkhöz tartozó mérési pontokat összekötő vonalak a nagyobb P-kezelés értékek irányában szétnyíló legyező alakban helyezkednek el. A hosszabb ideig tartó érlelés hatására a nagyobb P-kezelés értékekhez tartozó Q értékek lecsökkennek.

18. táblázat

Az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma Q értékének és a P-kezelésnek az összefüggése

Talaj	érlelési idő (hó)	r_Q	m_Q	Q_0 μg P/g talaj
Orosháza (8.)	1	0.990	0.93	8.9
	7	0.995	0.65	31.7
	19	0.998	0.40	43.5
Hajdúbö-szörmény (19.)	1	0.999	0.69	21.8
	7	0.989	0.45	23.2
	19	0.999	0.44	20.5
Ragály (24.)	1	0.998	0.55	43.3
	7	0.972	0.56	39.6
	19	0.998	0.30	50.0
Őrbottyán (34.)	1	0.964	0.78	6.0
	7	0.983	0.30	18.6
	19	0.995	0.25	16.8

$$Q = m_Q . P_{kezelés} + Q_0$$

Az összefüggés paramétereit számszerűen a **18. táblázat** tartalmazza.

Az r_Q korrellációs koefficienseket tekintve látható, hogy mind a 12 esetben (4 talaj x 3 érlelési idő) szoros lineáris összfüggés van a Q és a P-kezelés értékek között. A lineáris összefüggés arra utal, hogy az érlelés során kemiszorpció, - a jelenlevő kalcium, vagy vas és aluminium ionokkal - kristályos kiválás történik. Ennek aránya az összes megkötött mennyiségen belül állandó, vagyis nem függ a kezelés nagyságától.

Az egyenesek meredeksége (m_Q) 0.30-0.90 értékek között változik az adott talajra jellemzően. Ezek az értékek 100-al megszorozva azt jelzik, hogy a talajra adott foszforkezelésből eredő maximálisan deszorbeálható foszfor (Q) mennyisége hány százaléka a P-kezelés értékének. A 100.($1-m_Q$) értékek megmutatják hogy a foszfor hány százaléka jutott erősebben kötött állapotba. Például a orosházi (8.) talaj 7 hónapig érlelt mintájában a hozzáadott P-kezelés 65 %-a vízzel deszorbeálható állapotban van, míg 35 %-a erősebben kötött állapotba jutott.

Az egyenesek meredeksége az érlelési idő növekedésével csökken. Ez számszerűen alátámasztja azt a megfigyelést, hogy az érlelési idő folyamán a talajhoz adott foszfor egyre nagyobb mértékben kötődik meg. Ez a hatás a nagyobb kezelés esetén nagyobb értékű változást okoz. Kisebb kezelések esetén, - ezen belül a kezeletlen talajok érlelésének eredményét az egyenesek tengelymetszete (Q_0) mutatja, - ez a hatás nem egyértelmű, sőt tendenciájában ellentétes hatás (feltáródás) tapasztalható.

Mivel a k értéke talajonként közel állandó, - az adott talajra jellemző érték, - a foszforkezelés hatását egyetlen paraméterbe (Q :maximálisan deszorbeálható készlet) sikerült sűríteni. Ez a gyakorlati alkalmazhatóság vonatkozásában azt jelenti, hogy ha meg akarjuk határozni egy talaj aktuális

tápanyag-pufferoló képességét, elég csak egy alkalommal elvégezni a több vizsgálatot igénylő szorpciós izoterma méréseket. Ezek alapján meghatározható az adott talajra jellemző szorpciós paraméter, - a **k** - értéke. A kezelés, illetve az érlelési idő hatására a **Q** értékében beálló változások, lényegében a szorpciós izoterma párhuzamos eltolását jelentik. Ezért a konkrét **Q** érték meghatározása - az izoterma alakjának ismeretében, - már 1 méréssel, - például egyensúlyi vizes kivonat vizsgálat - eredményéből meghatározható. A **k** és a **Q** paraméterek ismeretében leírható a talaj konkrét állapotának szorpciós viselkedése.

Igy a talaj tápanyagkészletében beálló változások - trágyázás, növényi felvétel, lekötődés - egyszerű vizsgálattal nyomon követhető.

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

- A talaj foszforadszorpciója 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma (Köbgyök függvény) modellel leírható. Ez a modell összefüggésbe hozható az ioncsere egyensúly kémiai leírásával. Mérési pontokra való illeszkedése megfelel az irodalomban a talajfoszfor leírására legjobbnak ítélt modellekével. Paraméterei egyértelműbben határozhatók meg, mint a többi nem, vagy csak hibásan linearizálható izoterma függvény esetében.

- A talaj adszorbeált foszfortartalma és a vele egyensúlyban levő oldat foszfortartalmának összefüggését az izoterma modell mellett az anyagmérleget kifejező egyenes figyelembe vételével határoztam meg.

$$Q = f(P_{oldat}) + P_{oldat}$$

- Különböző talaj:oldat arányokkal (T talajmennyiség állandó oldatmennyiség mellett) meghatározott egyensúlyi oldat koncentráció sorozat segítségével a talaj maximálisan deszorbeálható foszfor készlete (Q) meghatározható.

$$T.Q = T.f(P_{oldat}) + P_{oldat}$$

Ez a meghatározás az adszorpciós görbe extrapolálásánál pontosabb eredményt ad, mivel alacsony talaj:oldat arányú szuszpenziók esetén a fajlagosan deszorbeált foszfor mennyisége magasabb. Ezáltal lehetővé válik, hogy - az egységnyi mennyiségű talajra megadott - szorpciós görbén a 0 egyensúlyi oldatkoncentrációhoz közelebb jutva a Q értékét kisebb távolságról extrapoláljuk.

- A vizes kivonatból meghatározható foszforkoncentráció értéke erősen függ a szorpciós összefüggés alakjától. A maximálisan deszorbeálható foszforkészlet (Q) 0.3-72 %-nak megfelelő értékben is eltérhet a vizes kivonattal meghatározott érték.

- A modell segítségével a talaj foszforadszorpciója és deszorpciója egységesen kezelhető, egy összefüggésbe foglalható. A két folyamat együttes elnevezésére érdemes a szorpció kifejezést használni.

- A foszforkezeléseket követő nedves érlelés után, a kezelés és a modellel számolt Q értékek között lineáris az összefüggés. Tehát a szorbeált állapotban és a kötött állapotban levő foszfor aránya nem függ a kezelés nagyságától. Ez arra utal, hogy a kezelés során adott foszfor megkötésében meghatározó a kemiszorpció.

- Az szorpciós görbe alakjára jellemző k tényező értéke - egy talajon belül közel állandó, az adott talajra jellemző érték. Elég egy alkalommal a több vizsgálatot követelő szorpciós izotermát meghatározni. A szorpció további nyomonkövetésére elég csak 1-1 mérésből álló vizsgálatot végezni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A talajfoszfor megkötődési és feltáródási folyamatot leíró szakirodalomban a feltáródási folyamat formális megközelítésével találkozhatunk. Az anyagmérleg összefüggés figyelembe vételének igényével egyedül Barrow és Shaw (1977) jelentkeztek az ioncserélő gyanta segítségével kivont talajfoszfor mennyiségére ható tényezők vizsgálata során. Munkájuk során ezt a megfigyelést nem használták fel a talajfoszfor deszorpciót leíró modell megalkotásához.

A talajfoszfor deszorpciót leíró modellt ioncserélő gyantával kivont talajfoszfor mennyiségének leírására, - a fenti gondolatból kiindulva 1986-ban készítettem el (Tolner 1986). Későbbi munkáim során a modellt továbbfejlesztettem.

Jelen dolgozatomban a talajfoszfor adszorpcióját-deszorpcióját egyaránt leíró közös szorpciós modell levezetését közöltem.

A modellek alkalmazhatóságát 4 magyarországi talajjal elvégzett kisérletsorozat adatainak értékelésével mutattam be. A különböző talajtípusba tartozó talajok (homok-, erdő, csernozjom, réti talaj) kémhatása különböző volt, közülük kettő mésztartalmú. A talajok erdeti állapotában a foszfortartalmuk AL-módszerrel vizsgálva 20-109 között, Olsen módszerrel vizsgálva 4.9-8.8 között változott. Azonos talajon több féle foszforszint kialakítása érdekében ezeket a talajokat KH_2PO_4 különböző koncentrációjú vizes oldatával kezeltük. A deszorpciós vizsgálatokat a kezelést követően 1, 7, 19 hónapos "érlelést" (nedves tárolás szobahőmérsékleten) követően végeztük el.

Az adszorpciós vizsgálatok értékelésénél felhasználtam a szakirodalomban található modelleket, az egy és kéttagú Langmuir izotermákat és a Freundlich izotermát. Azt tapasztaltam, hogy a

foszforadszorpciót megfelelően leíró modellek - kéttagú Langmuir és Freundlich izotermák - mellett jó illeszkedést lehet elérni állandó kitevőjű (1/3) Freundlich izotermával is. Ez utóbbi használatát igazolja az, hogy az esetek többségében foszforadszorpció leírásakor a Freundlich izoterma kitevője O.3 körül ingadozik.

$$P_{adsz.} = k.c^{\frac{1}{3}} - Q$$

A Freundlich izoterma állandó kitevőjű alakját nemcsak alkalmaztam, hanem megkíséreltem az anioncsere kémiai folyamatból való levezetését is. Az 1/3 kitevőt a HPO_4^{--}-ion, míg az 1/2 kitevőt a $H_2PO_4^{-}$-ion talajban lejátszódó ioncsere folyamatának egyensúlyi összefüggéséből vezettem le.

Az 1/3 kitevőjű Freundlich izotermát a deszorpciós modell megalkotásánál is felhasználtam, kihasználva azt az előnyét, hogy csak két meghatározandó paraméterrel rendelkezik. Segítségével az egyes talajok és kezeléseik adataira kapott modellparaméterek jobban összehasonlíthatók, mivel a paraméterek kölcsönhatása miatti becslési bizonytalanság ebben az esetben minimális. Az adszorpciós vizsgálatok mérési adataira hatféle adszorpciós izoterma modellt illesztettem. Az illeszkedés szorossága alapján is alkalmasnak találtam az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma modellt a foszfor adszorpciójának leírására.

A talajfoszfor deszorpcióját leíró modell általános alakja:

$$T.Q = T.f(P_{oldat}) + P_{oldat}$$

Ahol Q a talaj maximálisan deszorbeálható foszfor készlete, $f(P_{oldat})$ a talaj:oldat rendszerben a foszfor megoszlására jellemző szorpciós izoterma összefüggés.

Különböző talaj:oldat arányok (T talajmennyiség állandó oldatmennyiség mellett) figyelembe vételére is alkalmassá tettem a modellt.

Behelyettesítve az 1/3 kitevőjű Freundlich izoterma összefüggést az $f(P_{oldat})$ helyére kihasználva azt, hogy a $P_{oldat}=c$ ha megfelelő mértékegységet alkalmazunk:

$$T.Q = T.k.c^{\frac{1}{3}} + c$$

AZ adszorpciós összefüggés paramétereivel felírt deszorpciós modell alkalmas volt a deszorpció leírására. Az adszorpciót és a deszorpciót sikerült azonos modellel leírni.

A különbözően kezelt mintákra illesztett szorpciós összefüggések paraméterei közül a **k** paraméter értékét egy talajon belül közel állandónak találtam. A talaj foszforállapotának változását a **Q** paraméterrel sikerült nyomon követni. A maximálisan deszorbeálható készlet (Q) lineáris összefüggést mutatott a foszfor kezeléssel. Az egyenesek meredeksége az érlelési idő növekedésével csökkent.

A modellekkel számolt és a mért értékek között szoros összefüggést találtam, amiből azt a következtetést vonom le, hogy az elkészített modell alkalmas a talajfoszfor megkötődési - feltáródási folyamatának nyomonkövetésére. A gyakorlat számára előnyös, hogy a folyamat nyomonkövetésre - a szorpciós izoterma több ponttal történő felvétele után - egy-egy vizes kivonat megvizsgálásával is lehetőség van.

IRODALOMJEGYZÉK

Adler Ju. P. - Markova E. V. - Granikovszkij Ju. V. (1977): Kísérletek tervezése optimális feltételek meghatározására. Műszaki könyvkiadó, Budapest.

Al-Maeni A. T. - Füleky Gy.- Osztoics A.-né - Tolner L. (1989a): The influence of soil properties on phosphate sorption of some Hungarian soils. In: Hungarochem '89. Keszthely, NEVIKI, pp. 328.

Al-Maeni A. T.- Füleky Gy.- Osztoics A.-né- Tolner L. (1989b): A talajtulajdonságok hatása a talajok foszforszorpciójára. Hungarochem Keszthely.

Al-Maeni A. T.- Füleky Gy. - Osztoics A.-né - Tolner L (1989c): A talajtulajdonságok hatása a talajok foszfor-szorpciójára. In: Hungarochem '89. Keszthely, NEVIKI, pp. 328-334.

Amer, F. - Bouldin, D.R. -Black, C.A. - Duke, F.R. (1955): Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P-32 equilibration. Plant Soil **6.** 391.

Bache B. W. - Williams E. G. (1971): A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci. **22.** 289-3O1.

Barrow, N. J. (1974): Effect of previous additions of phosphate on phosphate adsorption by soils. Soil Sci. **118.** 82-89.

Barrow, N. J. - Shaw T. C. (1977): Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by anion ezchange resin. Geoderma **18.** 3O9.

Barrow, N. J. (1978): The description of phosphate adsorption curves. J. Soil Sci. **29.** 447-462.

Beckett, P. H. T. - White, R. E. (1964): Studies on the phosphate potentials of soils. III. The pool of labile inorganic phosphate. Plant and Soil **21.** 253-282.

Brunauer, S. - Emmett, P. H. - Teller, E. (1938): Adsorption gases in multimolecular layers. J.A. Chem. Soc. **60.** 309.

Clarke, F. W. (1924): Data of Geochemistry. U.S. Geol. Surv. Bull. 770.

Davis, L. E. (1935): Sorption of phosphates by non-calcareous Hawaian soils. Soil Sci. **40.** 129-158.

Dean, L. A. - Rubins, E. J. (1947): Anion exchange in soils: I. Exchangeable phosphorus and the anion-exchange capacity. Soil Sci. **63.** 377-387.

Dean, L. A. - Rubins, E. J. (1947a): Anion exchange in soils: II. Methods of study. Soil Sci. **63.** 389-397.

Dean, L. A. - Rubins, E. J. (1947b): Anion exchange in soils: III. Applicability to problems of soil fertility. Soil Sci. **63.** 399-406.

Dean, L. A. - Fried, M. (1953): A talaj és a növény viszonya a növény foszfortáplálkozásában. Agronomy. New-York.

Debreczeni, B. (1979): Kis agrokémiai útmutató. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.

Di Gléria J. - Telegdy Kováts L. (1937): Tanulmány a foszfor oldódásáról. Mezőgazd. Kut. **10.** 36-48.

Dworak, L. (1930): Új alapelv a talaj trágyaszükségletének meghatározására. A relatív meghatározások jelentősége. Mezőgazd. Kut. **3.** 355-359.

Egnér, H. - Riehm, H. - Domingo, W. R. (1960): Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nahrstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. Kungl. Landbrukshögsk. Anna. **26.** 199.

Evans, R. L. - Jurinak, J. J. (1976): Kinetics of phosphate release from a desert soil. Soil Sci. **121.** 205.

Fábry, Gy-né (1951): A foszforsav lekötődése a talajban. Agrokémia és Talajtan. **1.** 25-50.

Fábry, Gy-né (1963): Foszforvegyületek dinamikájának vizsgálata a barna erdőtalaj területek néhány jellegzetes szelvényében. Agrokémia és Talajtan. **12.** 407-426.

Fábry, Gy-né (1966): Foszforoldódási és megkötési vizsgálatok Baranya megyei barna erdőtalajokon. Agrokémia és Talajtan. **15.** 896.

Ferszman, E. A. (1938): Geohimija. Moszkva.

Finály, I. (1953): Szerves és szervetlen kötésű foszforfrakciók a talajban. Agrokémia és Talajtan. **2.** 81-96.

Fitter, A. H. - Sutton, C. D. (1975): The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. J. Soil Sci. **26.** 241-246.

Füleky, Gy. (1977): A talaj foszforállapotát és könnyen oldható foszfortartalmát befolyásoló fontosabb tényezők. Kandidátusi értekezés, Budapest

Füleky, Gy. (1988): A talaj. Gondolat Kiadó, Budapest.

Füleky, Gy. (1988a): Az intézeti talajbank 10 éve. MTA TAKI "10 éves az intézeti talajbank" tudományos ülés, Budapest.

Füleky, Gy. - Osztoics, E. - Tolner, L. (1991): Calculation of the native adsorbed phosphate content of soil. ESNA XXII. Annual Meeting Antalya, Türkiye.

Füleky Gy.- Osztoics A.-né - Tolner L. - Czinkota I.(1989): Szorpcija foszfora, kak pokazatel foszfatnogo rezsima pocsv. KGST 11. Tudományos Konferencia, Wroclaw.

Füleky Gy. - Tolner L. (1990): Gemeinsames Modell der P-Adsorption und P-Desorption in Boden. Tagungsbericht Nr. 289 Justus von Liebigs Werk - Wegbereiter der wissenschaftlich begründeten Düngung, Adl Berlin, 291-298.

Füleky Gy. - Tolner L. - Czinkota I. - Osztoics E. (199O): Szorbcija foszfora kak pokazatyel foszfatnogo rezsima pocsv. In: XI. Mezsdünarodnaja naucsnaja konferencija. Agrohimicseszkije pokazatyeli plodorodija pocsv. Pulavi, pp. 61-65.

Füleky Gy. - Tolner L. - Dömsödi J.(198O): A talaj foszfor szolgáltatása kinetikájának mérése anioncserélő műgyantával. Agrokémia és Talajtan, **29,** 273-28O.

Fried, M. - Shapiro, R. E. (1956): Phosphate supply pattern of various soils. Soil Sci. Soc. Proc. **2O.** 471-475.

Goldschmidt, V. M. (1938): Geochemische Verteilungsgesetze d. Elemente. Norske Visenz. Akad. Oslo.

Gunary, D. (197O): A new adsorption isotherm for phospate in soil. J. Soil Sci. **21.** 72-77.

Haas, A-né (1959): Foszfátmegkötés és mobilizáció vizsgálata hazai talajtípusainkon. Agrokémia és Talajtan, **8.** 331-35O.

Hartikainen, H. (1991): Potential mobility of accumlated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. Soil Sci. **152.** 204-209.

Hoaghland, G. V. C. (1954): A vízkultúrában nevelt burgonya növény minimális foszfátigénye. J. Agr. Research. **5.**

Hoffmann, G. - Wiechens, E. (1978): Behaviour of soil phosphates under successive extractions with water and CAL solution. Landwirtschaftliche Forschung **31.** 26-37.

Holderith J. - Tóth T. - Váradi A. (1976): Minimizing the time for gas cromatographic analysis: Search for optimal operational parameters by a simplex method. Chromatography **119.** 215-222.

Holford, I. C. R. - Mattingly, G. E. G. (1975): The high and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. J. Soil Sci. **26.** 407-417.

Holford, I. C. R. - Mattingly, G. E. G. (1976): Phosphate adsorption and plant availability of phosphate. Plant Soil **44.** 377-389.

Holford, I. C. R. - Wedderburn, N. W. M. - Mattingly, G. E. G. (1974): A Langmuir two surface equation as a model for phosphete adsorption by soils. J. Soil Sci. **25.** 242-255.

Hooke, R. - Jeeves, T. A. (1961): Direct search solution of numerical and statistical Problems. J. Assoc. Comnt. Mach. **8.** 212.

Hope, G. D. - Syers, J. K. (1976): Effects of solution: soil ratio on phosphate sorption by soils. J. Soil Sci. **27.** 3O1-3O6.

Hsu, P. H. - Rennie, D. A. (1962): Reactions of phosphate in aluminium systems. I. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous "aluminium hydroxide". Canadian J. of Soil Sci. **42.** 197-209.

IBSNAT (1990): Progress report 1 september 1987 - 30 june 1990. International Bechmark Sites for Agrotechnology Transfer, printed in Honolulu, University of Hawai; September 1990.

Kádár, I. (1991): Környezetvédelmi és természetvédelmi kutatások. A talajok és növények nehézfémtartalmának vizsgálata. KTM és MTA TAKI.

Kafkafi, U. - Posner, A. M. - Quirk, J. P. (1967): Desorption of phosphate from kaolinite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **31.** 348-353.

Kelly, J. B. - Midgley, A. R. (1943): Phosphate fixation an exchange of phosphate and hidroxil ions. Soil Sci. **55.** 167-176.

Kemény S. - Deák A. (1990): Mérések tervezése és eredmények értékelése. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

Keramidas, V. Z. - Polyzopoulos, N. A. (1983): Phosphorus Intensity, Quantity, and Capacity Factors of Representative Alfisols of Greece. Soil Sci. Soc. Am. J. **47.** 232.

Keresztény, B. - Perjámosi, M. (1961): Néhány jellemző talajtulajdonság hatása a talajok foszfátmegkötő képességére. Agrokémia és Talajtan. **10.** 493-504.

Kolthoff, J. M. (1922): Die Elektroadsorption als rein chemishe Erscheinung. Kolloid Zeitschr. **30.** 35-44.

Korn, G. A. - Korn, T. M. (1975): Matematikai kézikönyv műszakiaknak. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

Krantz, B. A. (1949): Az egyes növények foszforhasznosításának összehasonlítása. Soil Sci. **68.**

Kuo, S. - Lotse, E. G. (1974): Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **38.** 5O-54.

Kuo, S. - Jellum, E. J. - Pan, W. L. (1988): Influence of phosphate sorption parameters of soils on the desorption of phosphate by various extractans. Soil Sci. Soc. Am. J. **52.** 974-979.

Kurtz, T. - De Turk, E. E. - Bray, R. H. (1946): Phosphate adsorption by Illionis soils. Soil Sci. **61.** 111-124.

Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, plationum. J. Amer. Chem. Soc. **40.** 1361.

Larsen, S. (1967): Soil phosphorus. Adv. Agron. **19.** 151-210.

Latkovics, Gy-né - Varga, Gy. - Máté, F. (1973): A foszfor oldhatóságának hatása különböző P-vegyületek érvényesülésére és a talajok AL-oldható foszfortartalmára. II. Agrokémia és Talajtan. **22.** 83-89.

Latkovics, Gy-né - Varga, Gy. (1973): A foszfor oldhatóságának hatása különböző P-vegyületek érvényesülésére és a talajok AL-oldható foszfortartalmára. III. Agrokémia és Talajtan, **22.** 275-282.

Liebig, J. (184O): Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agri- kultur und Physiologie, Berlin. 184O-42.

Loch, J. - Nosticzius, Á. (1983): Alkalmazott kémia. Agroké- mia és növényvédelmi kémia. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

Low, F. P. - Black, C. A. (1950): Reactions of phosphate with kaolinite. Soil Sci. **70.** 273-290.

Moser, U. S. - Sutherland, W. H. - Black, C. A. (1959): Evaulation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants: I. Plant Soil **10.** 356.

Molnár, F. - Máté, F. - Kende, I. (1957): A talaj $^{32}PO_4^{---}$ felvételének kinetikájához. Agrokémia és Talajtan. **6.** 211-222.

Muljadi, D. A. M. - Posner - Quirk, J. P. (1966): The mechanism of phospate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherm and the effect of pH on adsorption. J. Soil. Sci. **17.** 212-229.

Murali, V. - Aylmore, L. A. G. (1983): Competitive adsorption during solute transport in soils: Mathematical models. Soil Sci. **135.** 143-150.

Murali, V. - Aylmore, L. A. G. (1983a): Competitive adsorption during solute transport in soils: Simulations of competitive adsorption. Soil Sci. **135.** 203-213.

Murphy, J. - Riley, J. P. (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta **27.** 31-36.

Nair, K. P. - Mengel, K. (1984): Importance of buffer power for phosphate uptake by rye. Soil Sci. Soc. Am. J. 48. 92-95.

Olsen, S. R. - Sterling, R. - Cole, C.V. - Watanabe, - Frank, S.- Dean, L. A. (1954): Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonata. U.S. Dept. Agr. Circ. 939.

Olsen, S. R. - Watanabe, F. S. (1957): A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **21.** 144-149.

Osztoics, E. (1984): Foszforszorpció vizsgálata homoktalajokon. Agrokémia és Talajtan **33.** 228-232.

Osztoics, E. (1987): A talaj izotóposan kicserélhető P-tartalma. Egyetemi doktori értekezés, Budapest.

Osztoics E - Füleky Gy. - Tolner L. (1988): A foszformegkö- tődés kinetikája a talajban. (Poszter) GATE Tudományos Fórum, Gödöllő

Parfitt, R. L. (1978): Anion adsorption by soils and soil materials. Advances in Agronomy. 30. 1-50.

Parker, F. W. (1927): A növény növekedése és a foszfor különböző foszfáttömönységű vízkultúrából való felvétele. Soil Sci. **24.**

Pecznik, J. (1956): A foszfortrágyázás néhány problémája. Kandidátusi értekezés, Gödöllő.

Pecznik, J. - Balla, B. - Kovács, K. (1956): Műtrágyázási kísérletek káliumtrachittal. Agráre. Kiadványai.

Piper, C. S. (1942): Soil and Plant Analysis. Monograph, Waite Agr. Res. Inst. Adelaide, Australia.

Roy, W. - Hasset, J. - Griffin, R. (1986): Competitive interactions of phosphate and molibdate on arsenate adsorption. Soil Sci. **142.** 2O3-21O.

Russel, E. J. (195O): A talajviszonyok és a növény fejlődése. New-York.

Sarkadi, J. (1975): A talaj tápanyagszolgáltató képessége és a jellemzésére szolgáló módszerek. Agrártudományi Közlemények **34.** 769.

Scheffer, F. - Welte, E. (1955): Pflanzenerhahrung. Stutgart.

Schönfeld, S. (1939): Tanulmány a talaj tápanyagtartalmának laboratóriumi meghatározásáról, különös tekintettel a foszforsavra. Mezőgazd. Kut. **12.** 1-38.

Shapiro, R. E. és Fried, M. (1959): Relative release and retentiveness of soil phosphates. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **23.** 195-198.

Sheindorf, Ch. - Rebhun, M. - Sheintuch, M. (1981): A Freundlich-type multikomponent isoterm. J. Colloid and Interface Sci. **79.** 136-142.

Sibbesen, E. (1981): Some new equations to describe phosphate sorption by soils. J. Soil Sci. **32.** 67-74.

'Sigmond, E. (1930): A mezőgazdasági növények termelési tényezői. Budapest.

Sommer, A. L. (1936): A tápoldatok foszfáttöménységének befolyása az egyes növények gyökérrendszerének típusára és alakjára. J. Agr. Research. **52.**

Sposito, G. (1979): Derivation of the Langmuir equation for ion exchange reactions in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. **43.** 197-198.

Sposito, G. (1980): Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. **44.** 652-654.

Stefanovits, P. (1975): Talajtan. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

Sváb, J. (1983): Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.

Syers, J. K. és munkatársai (1973): Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **37.** 358-363.

Szádeczky - Kardoss, E. (1955): Geokémia. Akad. Kiadó. Budapest.

Taylor, R. W. - Ellis, B. G. (1978): A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. Soil Sci. Amer. J. **42.** 432.

Thamm, F.-né (1980): Az AL-P értékek korrigálása néhány talajtulajdonság figyelembevételével. Agrokémia és Talajtan **29.** 473-496.

Tidmore, J. W. (193O): Foszfáttanulmány vízkultúrákról. Soil Sci. **30.**

Tolner, L. (1986): A talaj foszforszolgáltatásának modellezése anioncserélő műgyanta felhasználásával. Egyetemi doktori értekezés, Gödöllő.

Tolner L. - Füleky Gy. (1987a): Availability of soil phosphorus by anion exchange resin. Bull. of the Univ. of Agric. Sci. Gödöllő **1.** 121-132.

Tolner L.- Füleky Gy. (1987b): Bestimmung des desorbierbaren Phosphors Boden mittels Ionen Austauscherharzes. In: Charakterisierung pflanzenverfügbarer Nahrstoffe in Boden. Jena, pp. 6.

Tolner L. - Füleky Gy. (1987c): Modelirovanie deszorpcija foszfora pocsvü. KGST "Nemzetközi Foszfor Kollektíva" munkaértekezlete, Prága.

Tolner L.- Füleky Gy. (1987d): Bestimmung des desorbierbaren Phosphors im Boden mittels Ionen-Austauscherharzes.

Tolner L. - Füleky Gy (1987e): Modellierung der P-Desorption mit Anionaustauscher. "Charakterisierung pflanzen- verfügbaren Nahrstoffe in Boden", Jena

Tolner L. - Füleky Gy. (1988a): Bestimmung der desorbierbaren Phosphor-Menge im Boden mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. In: Charakterisierung pflanzenverfügbarer Nahrstoffe im Boden. Tag.-Ber. 267. ADL, Berlin, pp. 61-66.

Tolner L. - Füleky Gy. (1988b): A talaj-foszfor mobilizálhatósága. I. A deszorpció modellezése talaj-oldat rendszerben. (Poszter) GATE Tudományos Fórum, Gödöllő

Tolner L. - Füleky Gy. (1988c): A talaj-foszfor mobilizálhatósága. II. A deszorpció modellezése talaj-oldat-ioncserélő gyanta rendszerben. (Poszter) GATE Tudományos Fórum, Gödöllő

Tolner L. - Füleky Gy. - Al-Maeni A. (1989): A foszforadszorpció és deszorpció kapcsolata a talajban. (Poszter) Elemmozgás a talajban - poszterkonferencia, Gödöllő

Tolner, L. - Füleky, Gy. - Biczók Gy. (199O): Modelling of soil phosphorus desorption. Swedish-Hungarian Seminar on Environmental Problems in Agriculture, Uppsala, Sweden.

id. Várallyay, Gy. (1943): Változások a talaj reakció- és táplálóanyag állapotában. Kísérletügyi Közl. **46.** 254-285.

Weith, J. A. - Sposito, G. (1977): On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. Soil Sci. Am. J. **41.** 697-702.

White, R. E. - Becket, P. H. T. (1964): Studies onm the phosphate potentiale of soils. Part. 1. The measurement of phosphate potential. Plant Soil **20.** 1.

Wiklander, L. (195O): A talajokban történő foszfátkicserélődés kinetikája. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden. 17.

Williams, R. F. (1948): A foszforellátás szerepe a gramineafélék foszfor- és nitrogénfelvételének mértékére és egyéb foszforanyagcsere kérdések. Australian J. Sci. Research. Adelaide. **8.** 1.

FÜGGELÉK

F.1. táblázat

Az orosházi (8.) talaj foszfor adszorpciója

Az egyensúlyi oldatkoncentrációk két ismétlésben

µg P/50 cm^3

0 µg P/g talaj kezelés

Kiindulási oldat µg P/100cm^3	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0	0.9	1.2	2.1	2.4	1.0	2.7
100	1.1	1.0	1.4	5.3	5.5	5.7
200	5.5	2.0	4.9	10.9	12.4	13.5
400	19.5	16.0	27.1	26.2	31.8	30.4
800	67.1	61.5	72.1	80.2	95.5	95.5
1600	209.6	209.3	217.5	236.5	263.4	257.0
3200	622.7	626.8	659.3	673.7	715.9	704.9
6400	1746.9	1713.5	1803.2	1796.5	1921.5	1887.4
10000	3229.1	3208.5	3200.7	3217.7	3185.5	3365.5

10 µg P/g talaj kezelés

0	0.7	1.4	1.1	3.3	2.4	4.3
100	1.1	1.4	2.0	6.8	6.6	8.0
200	4.6	2.0	9.6	13.1	15.7	16.1
400	22.3	20.4	25.1	31.3	36.2	35.8
800	77.8	74.8	81.1	87.6	105.2	101.2
1600	226.5	227.7	237.8	241.0	272.6	271.7
3200	628.3	661.3	670.6	702.1	733.1	730.5
6400	1807.8	1799.8	1772.2	1802.2	1937.8	1898.8
10000	3268.3	3220.0	3313.4	3297.3	3433.7	3433.7

F.1. táblázat folytatás

20 µg P/g talaj kezelés

Kiindulási oldat µg P/100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0	1.1	1.1	6.2	3.2	4.8	4.1
100	1.5	1.6	11.6	8.4	10.8	9.1
200	10.3	5.7	18.8	14.9	18.8	17.4
400	26.3	24.5	37.1	34.9	37.0	37.7
800	85.9	84.8	97.4	84.4	108.1	99.6
1600	237.7	241.3	253.6	241.9	281.1	259.9
3200	645.2	645.8	673.5	638.4	739.7	689.1
6400	1765.9	1775.3	1811.2	1693.1	1940.3	1873.1
10000	3226.2	3254.7	3339.4	3138.8	3470.9	3273.8

40 µg P/g talaj kezelés

0	4.2	4.0	10.2	9.6	10.0	8.4
100	16.4	10.8	16.4	14.6	16.5	14.9
200	24.5	20.1	23.6	20.3	26.2	23.6
400	42.0	42.1	56.8	43.9	52.1	47.3
800	102.8	101.3	103.5	103.5	124.6	113.1
1600	261.5	262.9	270.6	258.8	311.8	281.3
3200	728.7	651.5	699.0	703.1	722.8	717.2
6400	1777.2	1883.4	1822.5	1800.0	1828.1	1828.1
10000	3373.4	3311.6	3328.1	3150.0	3386.3	3296.3

80 µg P/g talaj kezelés

0	29.5	14.6	30.1	20.6	22.5	21.7
100	37.5	18.6	36.9	33.4	27.5	33.4
200	44.9	48.3	48.9	44.0	52.8	46.3
400	75.5	52.0	70.4	70.8	69.4	75.4
800	142.0	121.4	147.7	132.5	140.5	141.6
1600	318.1	297.9	318.1	302.6	348.4	325.5
3200	772.5	753.1	812.2	821.2	831.8	833.7
6400	1851.7	1865.8	1953.9	2032.8	2012.0	2044.2
10000	3356.9	3349.5	3544.3	3505.9	3394.5	3511.7

F.1. táblázat folytatás

160 µg P/g talaj kezelés

Kiindulási oldat µg P/100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0	84.6	71.9	76.7	69.1	61.8	67.4
100	101.7	85.4	81.8	80.5	75.3	75.4
200	116.4	106.8	100.0	97.4	89.9	104.5
400	144.3	125.9	138.6	136.5	136.0	136.2
800	221.5	216.4	221.5	215.8	230.4	219.3
1600	420.3	390.6	420.3	402.6	460.8	465.4
3200	885.1	820.5	951.4	913.6	966.6	947.9
6400	2078.9	2034.4	2135.7	2169.8	2203.0	2186.9
10000	3498.9	3473.2	3567.0	3597.3	3754.2	3597.3

320 µg P/g talaj kezelés

0	312.5	228.6	215.9	208.0	190.7	193.5
100	337.5	258.4	240.1	232.2	211.3	212.0
200	350.0	286.0	255.1	247.2	234.3	241.9
400	393.8	331.9	304.6	296.7	280.2	292.6
800	500.0	427.8	401.4	393.5	396.2	385.9
1600	765.8	625.9	620.3	612.4	628.8	622.1
3200	1187.5	1137.0	1157.8	1189.8	1205.9	1215.4
6400	2500.0	2411.9	2370.7	2352.4	2511.4	2488.3
10000	4000.0	3830.3	3799.1	3780.9	4089.6	4078.1

640 µg P/g talaj kezelés

0	934.0	792.5	695.7	657.9	502.5	521.3
100	965.0	778.1	707.2	669.5	542.7	541.4
200	965.0	826.9	753.3	715.5	603.0	541.4
400	1058.5	918.8	836.8	799.1	654.7	656.6
800	1245.0	1033.7	975.0	937.3	798.2	783.4
1600	1432.0	1177.2	1193.9	1156.1	1096.8	1088.6
3200	1681.0	1487.3	1539.5	1501.7	1596.4	1584.0
6400	2739.0	2699.0	2818.2	2780.4	2928.7	2891.5
10000	4358.0	4295.4	4373.4	4335.6	4479.2	4561.9

F.2. táblázat

Az orosházi (8.) talaj foszfor adszorpciója

A foszfor megoszlása az talaj és az oldat között

24 órás rázatás nyomán kialakult egyensúlyban

0 µg P/g talaj kezelés

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-2.2	2.2	-4.6	4.6	-3.8	3.8
100	97.8	2.2	93.2	6.8	88.8	11.2
200	192.4	7.6	184.2	15.8	174.0	26.0
400	364.4	35.6	346.6	53.4	337.8	62.2
800	671.4	128.6	647.6	152.4	609.0	191.0
1600	1181.0	419.0	1146.0	454.0	1079.6	520.4
3200	1950.4	1249.6	1867.0	1333.0	1779.2	1420.8
6400	2939.6	3460.4	2800.2	3599.8	2591.0	3809.0
10000	3562.4	6437.6	3581.6	6418.4	3449.0	6551.0

10 µg P/g talaj kezelés

0	-2.2	2.2	-4.4	4.4	-6.8	6.8
100	97.4	2.6	91.2	8.8	85.4	14.6
200	193.4	6.6	177.2	22.8	168.2	31.8
400	357.2	42.8	343.6	56.4	328.0	72.0
800	647.4	152.6	631.2	168.8	593.6	206.4
1600	1145.8	454.2	1121.2	478.8	1055.6	544.4
3200	1910.4	1289.6	1827.2	1372.8	1736.4	1463.6
6400	2792.4	3607.6	2825.6	3574.4	2563.4	3836.6
10000	3511.6	6488.4	3389.2	6610.8	3132.6	6867.4

F.2. táblázat folytatás

20 µg P/g talaj kezelés

Kiind old. µg P / 100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³
0	-2.2	2.2	-9.4	9.4	-9.0	9.0
100	96.8	3.2	80.0	20.0	80.0	20.0
200	184.0	16.0	166.2	33.8	163.8	36.2
400	349.2	50.8	328.0	72.0	325.2	74.8
800	629.2	170.8	618.2	181.8	592.2	207.8
1600	1121.0	479.0	1104.4	495.6	1059.0	541.0
3200	1909.0	1291.0	1888.0	1312.0	1771.2	1428.8
6400	2858.8	3541.2	2895.6	3504.4	2586.6	3813.4
10000	3519.0	6481.0	3521.8	6478.2	3255.2	6744.8

40 µg P/g talaj kezelés

0	-8.2	8.2	-19.8	19.8	-18.4	18.4
100	72.8	27.2	69.0	31.0	68.6	31.4
200	155.4	44.6	156.0	44.0	150.2	49.8
400	315.8	84.2	299.2	100.8	300.6	99.4
800	595.8	204.2	593.0	207.0	562.2	237.8
1600	1075.6	524.4	1070.6	529.4	1006.8	593.2
3200	1819.8	1380.2	1797.8	1402.2	1760.0	1440.0
6400	2739.4	3660.6	2777.4	3622.6	2743.8	3656.2
10000	3315.0	6685.0	3521.8	6478.2	3317.4	6682.6

80 µg P/g talaj kezelés

0	-44.2	44.2	-50.8	50.8	-44.2	44.2
100	43.8	56.2	29.6	70.4	39.0	61.0
200	106.8	93.2	107.0	93.0	100.8	99.2
400	272.4	127.6	258.8	141.2	255.2	144.8
800	536.6	263.4	519.8	280.2	517.8	282.2
1600	984.0	616.0	979.2	620.8	926.0	674.0
3200	1674.4	1525.6	1566.6	1633.4	1534.4	1665.6
6400	2682.4	3717.6	2413.2	3986.8	2343.8	4056.2
10000	3293.6	6706.4	2949.8	7050.2	3093.8	6906.2

160 µg P/g talaj kezelés **F.2. táblázat folytatás**

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-156.6	156.6	-145.8	145.8	-129.2	129.2
100	-87.2	187.2	-62.4	162.4	-50.8	150.8
200	-23.2	223.2	2.6	197.4	5.6	194.4
400	129.8	270.2	124.8	275.2	127.8	272.2
800	362.0	438.0	362.6	437.4	350.2	449.8
1600	789.0	811.0	777.0	823.0	673.8	926.2
3200	1494.4	1705.6	1335.0	1865.0	1285.4	1914.6
6400	2286.6	4113.4	2094.4	4305.6	2010.0	4390.0
10000	3027.8	6972.2	2835.6	7164.4	2648.4	7351.6

320 µg P/g talaj kezelés

0	-541.2	541.2	-424.0	424.0	-384.2	384.2
100	-496.0	596.0	-372.4	472.4	-323.4	423.4
200	-436.0	636.0	-302.4	502.4	-276.2	476.2
400	-325.8	725.8	-201.4	601.4	-172.8	572.8
800	-127.8	927.8	5.0	795.0	17.8	782.2
1600	208.2	1391.8	367.2	1232.8	349.0	1251.0
3200	875.4	2324.6	852.4	2347.6	778.6	2421.4
6400	1488.0	4912.0	1676.8	4723.2	1400.2	4999.8
10000	2169.6	7830.4	2420.0	7580.0	1832.2	8167.8

640 µg P/g talaj kezelés

0	-1726.6	1726.6	-1353.6	1353.6	-1023.8	1023.8
100	-1643.2	1743.2	-1276.8	1376.8	-984.2	1084.2
200	-1592.0	1792.0	-1268.8	1468.8	-944.4	1144.4
400	-1577.4	1977.4	-1236.0	1636.0	-911.4	1311.4
800	-1478.8	2278.8	-1112.4	1912.4	-781.6	1581.6
1600	-1009.2	2609.2	-750.0	2350.0	-585.4	2185.4
3200	31.6	3168.4	158.8	3041.2	19.6	3180.4
6400	962.0	5438.0	801.4	5598.6	579.8	5820.2
10000	1346.6	8653.4	1291.0	8709.0	958.8	9041.2

F.3. táblázat

Az hajdúböszörményi (19.) talaj foszfor adszorpciója

A foszfor megoszlása az talaj és az oldat között

24 órás rázatás nyomán kialakult egyensúlyban

0 µg P/g talaj kezelés

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-4.4	4.4	-7.0	7.0	-8.4	8.4
100	94.2	5.8	86.6	13.4	83.6	16.4
200	183.2	16.8	172.8	27.2	170.0	30.0
400	348.8	51.2	322.8	77.2	320.6	79.4
800	618.6	181.4	598.6	201.4	557.4	242.6
1600	1038.0	562.0	985.2	614.8	938.0	662.0
3200	1572.4	1627.6	1506.0	1694.0	1380.4	1819.6
6400	2248.6	4151.4	2048.2	4351.8	1875.8	4524.2
10000	2731.6	7268.4	2516.0	7484.0	2196.8	7803.2

10 µg P/g talaj kezelés

0	-7.6	7.6	-5.2	5.2	-11.8	11.8
100	91.4	8.6	84.4	15.6	77.8	22.2
200	180.0	20.0	167.6	32.4	160.8	39.2
400	336.4	63.6	322.6	77.4	303.2	96.8
800	591.6	208.4	571.6	228.4	529.2	270.8
1600	991.2	608.8	979.4	620.6	878.0	722.0
3200	1549.0	1651.0	1445.4	1754.6	1334.8	1865.2
6400	2427.0	3973.0	1867.6	4532.4	1767.2	4632.8
10000	2620.2	7379.8	2369.0	7631.0	2277.0	7723.0

20 µg P/g talaj kezelés **F.3. táblázat folytatás**

Kiind old. µg P / 100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³
0	-13.2	13.2	-14.4	14.4	-16.2	16.2
100	83.2	16.8	75.6	24.4	77.0	23.0
200	167.6	32.4	157.6	42.4	149.8	50.2
400	323.2	76.8	296.4	103.6	299.0	101.0
800	592.8	207.2	550.6	249.4	511.6	288.4
1600	976.2	623.8	862.6	737.4	862.4	737.6
3200	1549.2	1650.8	1408.0	1792.0	1307.2	1892.8
6400	2235.2	4164.8	2003.6	4396.4	1686.8	4713.2
10000	2953.8	7046.2	2565.2	7434.8	2066.8	7933.2

40 µg P/g talaj kezelés

0	-22.4	22.4	-21.8	21.8	-29.8	29.8
100	51.6	48.4	51.0	49.0	62.4	37.6
200	129.8	70.2	134.6	65.4	134.2	65.8
400	259.0	141.0	266.4	133.6	265.0	135.0
800	537.6	262.4	504.0	296.0	476.6	323.4
1600	904.0	696.0	818.2	781.8	807.8	792.2
3200	1477.4	1722.6	1263.4	1936.6	1195.4	2004.6
6400	1976.4	4423.6	1747.6	4652.4	1666.6	4733.4
10000	2532.2	7467.8	2164.4	7835.6	1877.6	8122.4

80 µg P/g talaj kezelés

0	-82.4	82.4	-58.4	58.4	-65.4	65.4
100	4.2	95.8	12.4	87.6	8.6	91.4
200	88.4	111.6	87.6	112.4	72.6	127.4
400	203.2	196.8	209.0	191.0	223.8	176.2
800	422.8	377.2	436.0	364.0	384.6	415.4
1600	771.8	828.2	726.4	873.6	675.2	924.8
3200	1177.4	2022.6	1200.2	1999.8	1011.2	2188.8
6400	2124.8	4275.2	1827.4	4572.6	1620.4	4779.6
10000	2084.0	7916.0	2068.0	7932.0	1934.8	8065.2

160 µg P/g talaj kezelés — **F.3. táblázat folytatás**

Kiind old. µg P / 100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³
0	-251.6	251.6	-212.4	212.4	-201.6	201.6
100	-198.4	298.4	-147.2	247.2	-146.4	246.4
200	-154.2	354.2	-94.4	294.4	-90.8	290.8
400	-34.2	434.2	21.4	378.6	11.6	388.4
800	146.2	653.8	187.6	612.4	175.0	625.0
1600	489.8	1110.2	504.6	1095.4	445.4	1154.6
3200	976.8	2223.2	908.0	2292.0	804.4	2395.6
6400	1694.8	4705.2	1389.2	5010.8	1195.2	5204.8
10000	2127.6	7872.4	1674.8	8325.2	1646.8	8353.2

320 µg P/g talaj kezelés

0	-746.4	746.4			-604.0	604.0
100	-746.0	846.0			-565.0	665.0
200	-708.2	908.2			-506.2	706.2
400	-645.0	1045.0			-408.2	808.2
800	-475.0	1275.0			-277.2	1077.2
1600	-235.0	1835.0			-25.2	1625.2
3200	152.0	3048.0			283.4	2916.6
6400	926.0	5474.0			544.2	5855.8
10000	1168.0	8832.0			1152.4	8847.6

640 µg P/g talaj kezelés

0	-1866.0	1866.0			-1550.2	1550.2
100	-2015.0	2115.0			-1461.8	1561.8
200	-2039.0	2239.0			-1453.8	1653.8
400	-1715.0	2115.0			-1380.4	1780.4
800	-1812.0	2612.0			-1339.8	2139.8
1600	-1510.0	3110.0			-1126.6	2726.6
3200	-1154.0	4354.0			-849.8	4049.8
6400	-318.0	6718.0			-503.0	6903.0
10000	-200.0	10200.0			-227.0	10227.0

F.4. táblázat

Az ragályi (**24.**) talaj foszfor adszorpciója

A foszfor megoszlása az talaj és az oldat között

24 órás rázatás nyomán kialakult egyensúlyban

0 µg P/g talaj kezelés

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-4.0	4.0	-4.8	4.8	-2.8	2.8
100	96.0	4.0	95.4	4.6	96.6	3.4
200	195.6	4.4	196.4	3.6	195.2	4.8
400	395.6	4.4	397.2	2.8	391.8	8.2
800	788.8	11.2	793.2	6.8	779.0	21.0
1600	1516.2	83.8	1523.6	76.4	1526.4	73.6
3200	2749.4	450.6	2753.8	446.2	2854.8	345.2
6400	4545.4	1854.6	4489.2	1910.8	4737.6	1662.4
10000	6206.8	3793.2	6066.0	3934.0	6197.6	3802.4

10 µg P/g talaj kezelés

0	-4.6	4.6	-4.0	4.0	-3.0	3.0
100	96.0	4.0	96.0	4.0	94.8	5.2
200	196.2	3.8	195.0	5.0	194.2	5.8
400	395.0	5.0	396.4	3.6	390.4	9.6
800	783.0	17.0	791.6	8.4	777.0	23.0
1600	1498.2	101.8	1513.4	86.6	1524.6	75.4
3200	2740.6	459.4	2719.0	481.0	2836.4	363.6
6400	4594.6	1805.4	4489.2	1910.8	4708.8	1691.2
10000	6156.2	3843.8	5875.0	4125.0	6140.0	3860.0

20 µg P/g talaj kezelés **F.4. táblázat folytatás**

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-6.0	6.0	-4.0	4.0	-3.6	3.6
100	93.2	6.8	95.0	5.0	95.6	4.4
200	193.6	6.4	193.8	6.2	194.0	6.0
400	389.8	10.2	383.8	16.2	389.8	10.2
800	769.8	30.2	765.4	34.6	774.6	25.4
1600	1486.6	113.4	1485.8	114.2	1516.2	83.8
3200	2685.6	514.4	2674.0	526.0	2823.2	376.8
6400	4564.4	1835.6	4453.0	1947.0	4700.6	1699.4
10000	5420.0	4580.0	6027.6	3972.4	6162.2	3837.8

40 µg P/g talaj kezelés

0	-5.4	5.4	-4.4	4.4	-5.4	5.4
100	94.4	5.6	92.0	8.0	92.8	7.2
200	193.8	6.2	191.2	8.8	191.2	8.8
400	389.8	10.2	382.6	17.4	386.4	13.6
800	761.2	38.8	762.0	38.0	773.0	27.0
1600	1481.2	118.8	1465.2	134.8	1510.2	89.8
3200	2639.2	560.8	2634.8	565.2	2797.6	402.4
6400	4491.2	1908.8	4374.6	2025.4	4642.8	1757.2
10000	5974.4	4025.6	6038.8	3961.2	6029.2	3970.8

80 µg P/g talaj kezelés

0	-9.0	9.0	-9.2	9.2	-9.6	9.6
100	85.4	14.6	84.0	16.0	89.2	10.8
200	182.6	17.4	183.6	16.4	187.2	12.8
400	375.0	25.0	373.2	26.8	379.6	20.4
800	738.6	61.4	744.0	56.0	753.2	46.8
1600	1436.0	164.0	1443.8	156.2	1483.8	116.2
3200	2569.0	631.0	2577.4	622.6	2713.2	486.8
6400	4319.0	2081.0	4334.0	2066.0	4481.0	1919.0
10000	5860.4	4139.6	5755.0	4245.0	5815.2	4184.8

160 µg P/g talaj kezelés **F.4. táblázat folytatás**

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-32.6	32.6	-27.0	27.0	-20.0	20.0
100	58.6	41.4	70.8	29.2	77.8	22.2
200	148.8	51.2	165.8	34.2	171.4	28.6
400	329.4	70.6	345.0	55.0	359.0	41.0
800	684.8	115.2	701.6	98.4	722.6	77.4
1600	1309.0	291.0	1349.8	250.2	1426.6	173.4
3200	2403.2	796.8	2447.2	752.8	2602.4	597.6
6400	3966.8	2433.2	4068.0	2332.0	4244.0	2156.0
10000	5525.4	4474.6	5743.6	4256.4	5642.0	4358.0

320 µg P/g talaj kezelés

0	-175.0	175.0			-76.6	76.6
100	-62.6	162.6			14.8	85.2
200	12.4	187.6			104.6	95.4
400	185.0	215.0			274.6	125.4
800	487.4	312.6			600.4	199.6
1600	1037.4	562.6			1235.2	364.8
3200	2012.4	1187.6			2248.4	951.6
6400	3524.0	2876.0			3627.4	2772.6
10000	4750.0	5250.0			4766.0	5234.0

640 µg P/g talaj kezelés

0	-560.0	560.0			-333.6	333.6
100	-523.0	623.0			-257.8	357.8
200	-485.0	685.0			-176.2	376.2
400	-372.0	772.0			8.0	392.0
800	-96.0	896.0			181.8	618.2
1600	380.0	1220.0			688.2	911.8
3200	958.0	2242.0			1460.0	1740.0
6400	2292.0	4108.0			2528.8	3871.2
10000	3526.0	6474.0			3361.6	6638.4

F.5. táblázat

Az Őrbottyáni (34.) talaj foszfor adszorpciója

A foszfor megoszlása az talaj és az oldat között

24 órás rázatás nyomán kialakult egyensúlyban

0 µg P/g talaj kezelés

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-2.4	2.4	-5.4	5.4	-6.8	6.8
100	91.4	8.6	81.0	19.0	82.0	18.0
200	174.8	25.2	167.4	32.6	160.6	39.4
400	322.0	78.0	312.6	87.4	297.8	102.2
800	574.6	225.4	534.6	265.4	514.8	285.2
1600	908.8	691.2	922.6	677.4	864.0	736.0
3200	1384.2	1815.8	1318.4	1881.6	1247.0	1953.0
6400	1828.4	4571.6	3251.6	3148.4	1592.0	4808.0
10000	3053.6	6946.4	1721.8	8278.2	2038.4	7961.6

10 µg P/g talaj kezelés

0	-8.0	8.0	-8.8	8.8	-10.2	10.2
100	81.4	18.6	76.4	23.6	76.2	23.8
200	164.8	35.2	151.2	48.8	152.8	47.2
400	297.4	102.6	294.0	106.0	290.6	109.4
800	546.0	254.0	499.4	300.6	499.2	300.8
1600	859.0	741.0	828.8	771.2	826.8	773.2
3200	1324.8	1875.2	1192.8	2007.2	1186.6	2013.4
6400	2007.0	4393.0	1603.8	4796.2	1540.0	4860.0
10000	1911.0	8089.0	1737.0	8263.0	1728.8	8271.2

20 µg P/g talaj kezelés **F.5. táblázat folytatás**

Kiind old. $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$	$P_{adsz.}\frac{\mu g}{10g}$	$P_{old}\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-9.0	9.0	-6.6	6.6	-14.2	14.2
100	75.2	24.8	77.8	22.2	69.2	30.8
200	147.6	52.4	151.2	48.8	144.2	55.8
400	287.6	112.4	301.2	98.8	275.2	124.8
800	496.8	303.2	522.6	277.4	458.0	342.0
1600	808.6	791.4	885.8	714.2	805.4	794.6
3200	1295.4	1904.6	1320.2	1879.8	1128.0	2072.0
6400	1798.8	4601.2	1572.6	4827.4	1437.8	4962.2
10000	2024.2	7975.8	2237.0	7763.0	1688.0	8312.0

40 µg P/g talaj kezelés

0	-25.8	25.8	-22.8	22.8	-24.8	24.8
100	48.8	51.2	55.6	44.4	49.8	50.2
200	124.0	76.0	124.6	75.4	124.2	75.8
400	246.2	153.8	255.8	144.2	236.2	163.8
800	431.8	368.2	437.4	362.6	421.6	378.4
1600	738.6	861.4	837.0	763.0	721.6	878.4
3200	1378.0	1822.0	1192.6	2007.4	1029.0	2171.0
6400	1607.6	4792.4	1416.4	4983.6	1214.6	5185.4
10000	2013.2	7986.8	2037.4	7962.6	1479.2	8520.8

80 µg P/g talaj kezelés

0	-92.4	92.4	-63.4	63.4	-69.0	69.0
100	-13.2	113.2	9.6	90.4	-2.0	102.0
200	38.2	161.8	68.8	131.2	53.8	146.2
400	153.8	246.2	173.8	226.2	158.2	241.8
800	308.8	491.2	386.0	414.0	328.2	471.8
1600	540.0	1060.0	713.2	886.8	582.8	1017.2
3200	924.2	2275.8	969.0	2231.0	875.4	2324.6
6400	1180.0	5220.0	1333.2	5066.8	1171.2	5228.8
10000	1326.8	8673.2	1438.4	8561.6	1293.0	8707.0

160 µg P/g talaj kezelés **F.5. táblázat folytatás**

Kiind old. µg P / 100cm³	1. hónap		7. hónap		19. hónap	
	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³	$P_{adsz.}$ µg/10g	P_{old} µg/100cm³
0	-259.2	259.2	-205.8	205.8	-211.0	211.0
100	-209.6	309.6	-161.2	261.2	-165.0	265.0
200	-157.8	357.8	-107.6	307.6	-101.4	301.4
400	-81.4	481.4	-11.6	411.6	-17.4	417.4
800	126.0	674.0	130.4	669.6	114.8	685.2
1600	352.6	1247.4	358.8	1241.2	278.2	1321.8
3200	624.2	2575.8	610.0	2590.0	533.4	2666.6
6400	979.2	5420.8	926.0	5474.0	776.8	5623.2
10000	1280.0	8720.0	1065.0	8935.0	887.4	9112.6

320 µg P/g talaj kezelés

0	-998.0	998.0			-552.6	552.6
100	-898.0	998.0			-518.6	618.6
200	-872.0	1072.0			-524.4	724.4
400	-748.0	1148.0			-412.0	812.0
800	-696.0	1496.0			-318.8	1118.8
1600	-520.0	2120.0			-135.2	1735.2
3200	-540.0	3740.0			-60.0	3260.0
6400	475.0	5925.0			66.8	6333.2
10000	1270.0	8730.0			184.4	9815.6

640 µg P/g talaj kezelés

0	-3120.0	3120.0			-2190.8	2190.8
100	-2705.0	2805.0			-2190.2	2290.2
200	-2920.0	3120.0			-2183.8	2383.8
400	-3030.0	3430.0			-2182.4	2582.4
800	-2630.0	3430.0			-2185.4	2985.4
1600	-2765.0	4365.0			-1987.2	3587.2
3200	-2100.0	5300.0			-1637.6	4837.6
6400	-770.0	7170.0			-1148.4	7548.4
10000	25.0	9975.0			-645.0	10645.0

F.6. táblázat

A talaj foszfor adszorpciója a négy talajon
100 μg P/g talaj kezelés és 1 hónap érlelés után

A foszfor megoszlása az talaj és az oldat között
24 órás rázatás nyomán kialakult egyensúlyban

Orosházi talaj (**8.**)

Kiind. oldat $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	$P_{adsz.}$ $\frac{\mu g}{10g}$	P_{oldat} $\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-87.6	87.6
100	0.0	100.0
200	75.0	125.0
400	212.4	187.6
800	425.0	375.0
1600	850.0	750.0
3200	1543.4	1656.6
6400	2574.0	3826.0
10000	3175.2	6824.8

Hajduböszörményi talaj (**19.**)

Kiind. oldat $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	$P_{adsz.}$ $\frac{\mu g}{10g}$	P_{oldat} $\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-149.2	149.2
100	-49.2	149.2
200	26.0	174.0
400	139.0	261.0
800	365.0	435.0
1600	730.0	870.0
3200	1273.4	1926.6
6400	1926.0	4474.0
10000	2052.4	7947.6

Ragályi talaj (**24.**)

Kiind. oldat $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	$P_{adsz.}$ $\frac{\mu g}{10g}$	P_{oldat} $\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-12.6	12.6
100	85.0	15.0
200	185.0	15.0
400	375.0	25.0
800	731.0	69.0
1600	1381.0	219.0
3200	2543.4	656.6
6400	4150.0	2250.0
10000	5899.2	4100.8

Órbottyáni talaj (**34.**)

Kiind. oldat $\frac{\mu g\ P}{100cm^3}$	$P_{adsz.}$ $\frac{\mu g}{10g}$	P_{oldat} $\frac{\mu g}{100cm^3}$
0	-162.2	162.2
100	-87.0	187.0
200	-24.4	224.4
400	75.8	324.2
800	238.8	561.2
1600	540.0	1060.0
3200	1017.8	2182.2
6400	1287.2	5112.8
10000	1720.0	8280.0

F.7. táblázat

A talaj foszfor deszorpció a négy talajon
1 hónap érlelés után

Különböző talaj:oldat arányok alkalmazásával kapott
egyensúlyi oldatkoncentrációk

μg P/100 cm^3 oldat

Orosházi talaj (**8.**)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0.10	0.8	1.1	8.7	8.7
0.25	1.5	1.2	17.0	14.7
0.5	1.6	1.9	27.8	27.4
1	2.0	2.3	37.8	40.1
5	2.3	2.3	74.8	72.2
10	2.0	2.3	81.1	78.9

Hajdúböszörményi talaj (**19.**)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0.10	0.8	1.0	7.6	7.3
0.25	1.4	1.3	14.2	14.8
0.5	1.6	1.9	22.8	22.8
1	2.6	2.8	34.8	36.0
5	3.7	3.9	79.9	83.1
10	4.1	4.8	101.7	97.7

F.7. táblázat folytatás

A talaj foszfor deszorpció a négy talajon
1 hónap érlelés után

Különböző talaj:oldat arányok alkalmazásával kapott
egyensúlyi oldatkoncentrációk

μg P/100 cm^3 oldat

Ragályi talaj (**24.**)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0.10	0.5	0.8	5.8	4.4
0.25	0.7	0.9	8.4	7.9
0.5	0.9	1.1	10.0	9.8
1	0.6	0.7	11.5	11.8
5	1.2	1.2	10.7	11.8
10	1.2	1.4	11.5	10.8

Őrbottyáni talaj (**34.**)

talaj:oldat arány $\frac{\text{g talaj}}{100cm^3 \text{ oldat}}$	0 μg P/g talaj kezelés		100 μg P/g talaj kezelés	
	1.ism.	2.ism.	1.ism.	2.ism.
0.10	2.2	1.6	9.1	7.4
0.25	4.1	2.9	17.4	15.9
0.5	4.5	5.3	30.5	27.5
1	6.6	6.9	42.8	42.0
5	8.6	7.8	96.7	104.0
10	7.4	7.8	122.1	125.5