

## A talaj foszforszolgáltatása kinetikájának mérése anioncserélő műgyantával

FÜLEKY GYÖRGY, TOLNER LÁSZLÓ és DÖMSÖDI JÓZSEF

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete  
és Budapesti Vegyiművek, Budapest*

A nemzetközi szakirodalomban már több mint két évtizede alkalmazták az anioncserélő műgyantát a talajok foszfor szolgáltató képességének meghatározására, a gyökér foszforfelvételének a modellezésére. E vizsgálatok esetében a gyantát úgy tekintik, mint ami a rendszerben levő foszfát-ionokat pillanatszerűen köti meg. Ezért a gyanta által megkötött foszformennyiséget éppen a talaj által az adott idő-pillanatig leadott foszformennyiségnek tekintetjük.

AMER et al. [1], MOSER, SUTHERLAND és BLACK [3], valamint EVANS és JURINAK [2] 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 a gyanta által felvett — foszformennyiség a következő egyenlettel írható le:

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

ahol  $k_1$ ,  $k_2$  és  $k_3$  a gyors, közepes és lassú, kinetikailag elsőrendű reakciók sebességi állandói,  $C_1$ ,  $C_2$  és  $C_3$  az illető reakció által szolgáltatott maximális P-mennyiség értéke. AMER et al. [1] 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 formák”-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 a talajrészek felületén adszorbeált, labilis helyzetű P formák kerülnek oldatba, míg a lassú reakcióban a nehezebben oldható foszfát ásványok oldódása következik be. E három reakciónak az egymáshoz viszonyított aránya dönti el egy-egy talaj foszforszolgáltató képességének kinetikáját.

### Anyag és módszer

A vizsgálatokhoz a magyar gyártmányú Varion AD típusú, erősen bázikus anioncserélő műgyantát használtuk  $\text{Cl}^-$  formában. 0,5 g talajt — melyet előzőleg 0,25 mm-es szitán átszitáltunk — 100 ml desztillált vízben üvegedényben szuszpendáltunk 1 g gyantával, és 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440 és 2880 percig ráztuk Wagner-féle rázógépen. A szuszpenziót a rázátás befejezése után 0,30 mm-es nylon szitán átengedtük — ezen a talajszemcsék keresztül estek — a gyanta pedig fennmaradt. Desztillált vízzel átmostuk a gyantát, majd 20 ml 1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldattal vízfürdön 45 percig melegítettük. Ezután az oldatot 50 ml-es mérőlombikba öntöttük, a gyantát 10 ml 1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldattal a vízfürdön további 15 percig állni hagytuk, majd ezt az oldatot is a mérőlombikba öntöttük. 10 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldattal még egyszer átmostuk a gyantát és ezt az oldatrészletet is a mérőlombikba öntöttük. A mérőlombikban levő oldat foszfortartalmát MURPHY és RILEY [4] módszerével határoztuk meg.

Vizsgálatainkhoz négy talajt használtunk, egy-egy trágyázatlan, illetve foszforral trágyázott kezeléssel. A talajminták szabadföldi kísérletek parcelláiról származtak. A talajok legfontosabb tulajdonságait az 1. táblázatban tüntettük fel.

A mintánként nyolc mérési pontra illeszkedő görbe egyenletét a legkisebb négyzetek módszere szerint a fent bemutatott

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

alakban kerestük. A nyolc mérési pont a hat paraméter becsléséhez nem elegendő, ezért a Newton—Rapidson-módszer szerinti görbe illesztés — amit az erre a célra készített FORTRAN nyelvű programmal az MTA SZTAKI R-10-es számítógépén kíséreltünk meg megoldani — minden esetben divergens iterációba torkolt. Emiatt valamint azért, mert a gyors folyamat lecsengésének várható időtartamában (az első 30 perc alatt) mérési pont nem volt, a következő elhanyagolással éltünk: a függvény első tagját — a  $C_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t})$  tagot — konstansnak ( $C_1$ ) vettük. Ez akkor lehetséges, ha a legnagyobb sebességű reakció sebességi állandójának az értéke  $k_1 \geq 0,25$  1/perc, mert ebben az esetben a mérési pontok tartományában ( $t \geq 30$  perc) az  $e^{-k_1 t}$  kifejezés értéke elhanyagolhatóvá válik, tehát jó közelítéssel a  $C_1 (1 - e^{-k_1 t})$  kifejezés értéke  $C_1$  lesz. Az elhanyagolás után a számítás során kapott  $C_1$  értéket a leggyorsabb reakció által szolgáltatott maximális P mennyiség értékének tekintjük.

A görbe illesztést a továbbiakban a nagyobb interaktivitás érdekében a PTK 1096 típusú asztali számítógéppel végeztük. A számítógép memóriakapacitása illetve programozási lehetőségeinek megfelelően a megoldást egy lineáris regresszióval kombinált közelítő eljárással kerestük. A felhasznált kétismeretlenes lineáris függvény alakja a következő:

$$P_t = C_1 + C_2 \cdot X + C_3 \cdot Y$$

Az  $X = 1 - e^{-k_2 t}$  és az  $Y = 1 - e^{-k_3 t}$  új változókat az adott  $k_2$  és  $k_3$  értékeknél a mérési pontokra kiszámítottuk és ezen új változókkal végeztük el a lineáris regresszió számítását. A program  $k_2$  és  $k_3$  értékét pásztázó eljárással úgy változtatta, hogy a korrelációs koefficiens értéke a lehető legnagyobb

1. táblázat

A vizsgálatban szereplő talajok jellemzői

(1) Talaj származási helye és típusa	(2) Fizikai talajféleség	pH (H <sub>2</sub> O)	(3)		AL-P
			CaCO <sub>3</sub>	Humusz	
			%		
a) Karcag, réti csernozjom	e) Agyagos vályog	6,1	—	3,3	P <sub>0</sub> = 7,2 P = 23,8
b) Nagykanizsa, barna erdőtalaj	f) Homokos vályog	5,7	—	1,7	P <sub>0</sub> = 16,5 P = 28,8
c) Nagyhörsök, mészlepedékes csernozjom	g) Vályog	7,8	4,7	3,4	P <sub>0</sub> = 25,8 P = 55,5
d) Kecskemét, futóhomok	h) Homok	7,9	4,6	1,0	P <sub>0</sub> = 45,8 P = 127,8

P<sub>0</sub> = foszforral nem trágyázott talaj.

P = foszforral trágyázott talaj.

legyen. Az iteráció során a keresés lépéshosszát az adott *k* érték 0,01%-ig csökkentettük, így ez adja az együttható becslésének a pontosságát is.

Az eredmények és értékelésük

Már a kísérlet megtervezésekor számítottunk rá, hogy csak a közepes és a lassú reakció paramétereit tudjuk kiszámítani, mivel a leadott foszfor mennyiségét csak a 30. perctől mértük. Erre azért is kényszerültünk, mert az alkalmazott Varion AD anioncserélő műgyantának 30 percere volt szüksége ahhoz, hogy az oldatban levő foszfát-ionokat teljes egészében megkösse.

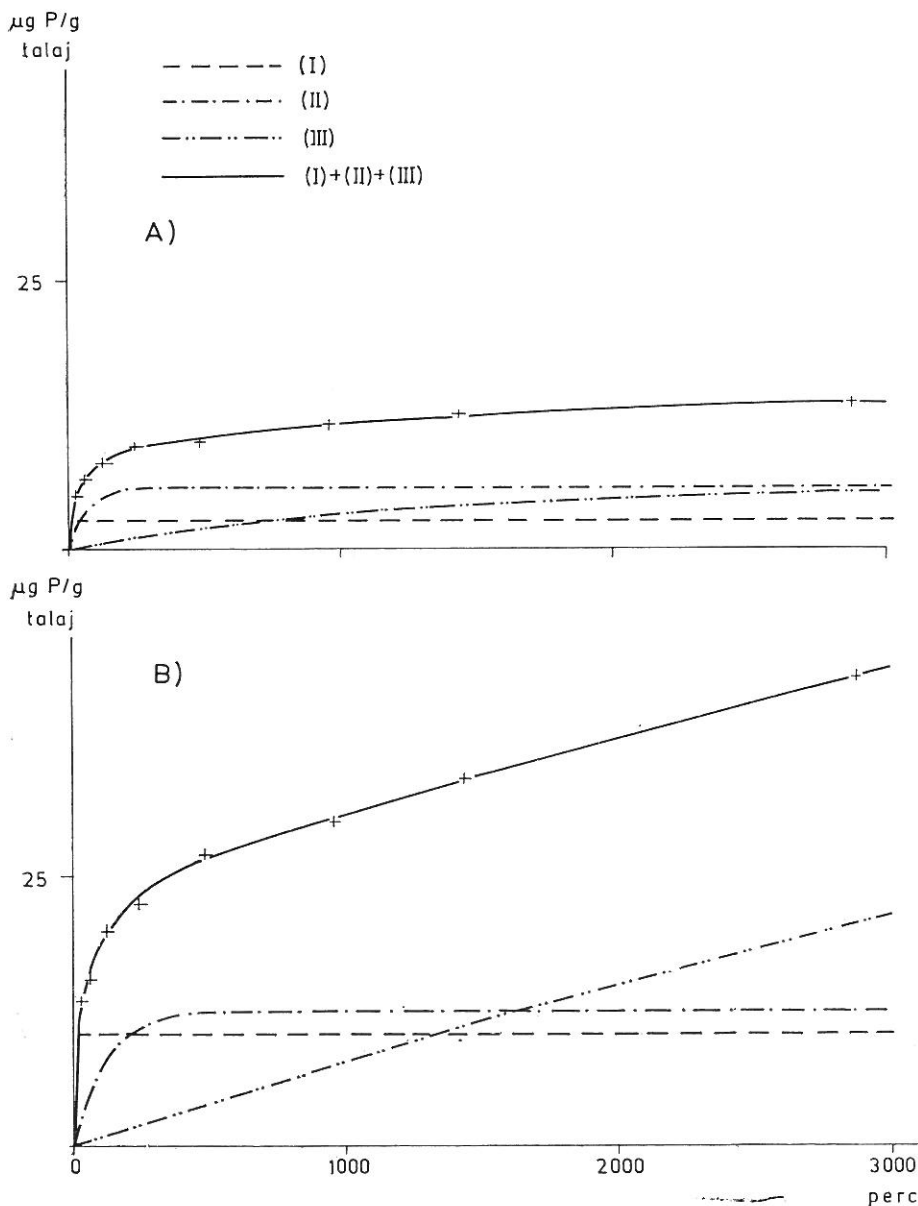
Az 1. ábrán a karcagi talaj példáján mutatjuk be a mérési pontokra illesztett függvényt és a három szimultán reakció számított görbéit a trágyázatlan és a foszforral trágyázott kezeléseket esetében. Látható, hogy a foszforleadás kezdetben gyors, majd fokozatosan lassuló tendenciájú.

A 2. táblázatban bemutatott egyenletek tartalmazzák a számított *C* és *k* paramétereiket. Az adatokból kitűnik, hogy a *C* paraméterek minden esetben nagyobbak a foszforral trágyázott talajnál, mint a trágyázatlannál. A sebességi állandók (*k*) nagyságrendje jelzi, hogy gyors, közepes vagy lassú reakcióról van szó.

A 3. táblázatban az egyes időközökben leadott foszformennyiségek %-os értékei vannak feltüntetve. Az adatok azt jelzik, hogy az egyes reakciók milyen mértékben járultak hozzá az adott időszakban a talaj által leadott foszformennyiséghez. Látható, hogy esetünkben mind a három reakcióval csak a 0–30 perc közötti időszakban számolhatunk. Az ezalatt leadott foszfor mennyiségének legnagyobb hányadát a gyors reakció adta.

Foszfortrágyázás hatására nem meszes talajoknál (Karcag, Nagykanizsa) nőtt a reakció hozzájárulása az oldatba került foszfor mennyiségéhez, míg a karbonátos talajoknál (Nagyhörsök, Kecskemét) közel azonos volt a gyors reakcióval oldatba került foszfor %-os aránya a trágyázatlan és a foszforral trágyázott talajon. E talajoknál inkább a közepes reakció aránya növekedett meg. Ebben az időintervallumban a lassú reakcióval oldatba került foszfor aránya minden talajnál elenyészően kicsi volt. A későbbi időszakokban a közepes és a lassú reakció aránya fokozatos eltolódásának lehetünk a

tanúi. 30–60 perc között még túlnyomó minden talajnál a közepes reakcióval oldatba került foszfor aránya, majd fokozatosan a lassú reakcióval oldatba kerülő foszfor lesz a legszámtöbb. 960 és 1440 perc között gyakorlatilag már csak a harmadik, lassú reakcióval jut foszfor a talajoldatba.



1. ábra

A karcagi talaj foszforszolgáltatása kinetikája, (I) gyors, (II) közepes és (III) lassú reakció.  
A) Trágyázatlan. B) Foszforral trágyázott talaj

2. táblázat

Az illesztett regressziós egyenletek paraméterei

(1) A talaj származási helye és kezelése	(2) Gyors reakció (I)		(3) Közepes reakció (II)		(4) Lassú reakció (III)		R	
	$C_1 \left( \frac{\text{mgP}}{\text{g}} \right)$	$k_1 \left( \frac{1}{\text{perc}} \cdot 10^{-3} \right)$	$C_2 \left( \frac{\text{mgP}}{\text{g}} \right)$	$k_2 \left( \frac{1}{\text{perc}} \cdot 10^{-3} \right)$	$C_3 \left( \frac{\text{mgP}}{\text{g}} \right)$	$k_3 \left( \frac{1}{\text{perc}} \cdot 10^{-3} \right)$		
a) Karcag	P <sub>0</sub>	2,7	> 250	5,7	16,27	5,9	0,805	0,9989
	P	10,4	> 250	12,5	8,53	85,3	0,096	0,9990
b) Nagykanizsa	P <sub>0</sub>	3,5	> 250	12,4	6,95	5,2	1,558	0,9990
	P	11,0	> 250	14,1	5,93	17,6	0,346	0,9999
c) Nagyhőrsök	P <sub>0</sub>	2,7	> 250	3,5	14,42	5,3	0,856	0,9996
	P	7,3	> 250	14,3	10,44	28,3	0,365	0,9995
d) Kecskemét	P <sub>0</sub>	5,7	> 250	2,4	33,93	10,5	0,702	0,9838
	P	18,1	> 250	30,5	8,82	29,7	0,545	0,9977

P<sub>0</sub> = foszforral nem trágyázott talaj; P = foszforral trágyázott talaj.

3. táblázat

Az egyes reakciók által szolgáltatott foszformennyiségek %-os megoszlása

(1) Talaj származási helye és kezelése	(2) Reakció	(3) Időtartam (percekben)										
		0-30	30-60	60-120	120-240	240-480	480-960	960-1440	1440-2880	2880-∞	0-∞	
a) Karcag	P <sub>0</sub>	(I)	53	0	0	0	0	0	0	0	0	19
		(II)	44	91	83	58	0	0	0	0	0	40
		(III)	2	9	17	42	100	100	100	100	100	41
	P	(I)	77	0	0	0	0	0	0	0	0	10
		(II)	21	90	86	75	42	5	0	0	0	11
		(III)	2	10	14	25	58	95	100	100	100	79
b) Nagykanizsa	P <sub>0</sub>	(I)	58	0	0	0	0	0	0	0	0	17
		(II)	38	89	86	80	63	25	2	0	0	59
		(III)	4	11	14	20	37	75	98	100	100	24
	P	(I)	82	0	0	0	0	0	0	0	0	26
		(II)	17	91	89	83	66	25	2	0	0	33
		(III)	1	9	11	17	34	75	98	100	100	41
c) Nagyhőrsök	P <sub>0</sub>	(I)	66	0	0	0	0	0	0	0	0	23
		(II)	30	80	76	50	10	0	0	0	0	30
		(III)	4	20	24	50	90	100	100	100	100	47
	P	(I)	64	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		(II)	33	90	85	71	33	2	0	0	0	29
		(III)	3	10	15	29	67	98	100	100	100	56
d) Kecskemét	P <sub>0</sub>	(I)	76	0	0	0	0	0	0	0	0	30
		(II)	21	70	40	5	0	0	0	0	0	13
		(III)	3	30	60	95	100	100	100	100	100	57
	P	(I)	70	0	0	0	0	0	0	0	0	23
		(II)	28	92	88	79	50	8	0	0	0	39
		(III)	2	8	12	21	50	92	100	100	100	38

P<sub>0</sub> = foszforral nem trágyázott talaj; P = foszforral trágyázott talaj.

Megfigyelhető még, hogy a foszforral trágyázott talajokon a közepes reakció hosszabb ideig szolgáltat foszfort, mint a foszforral nem trágyázott talajokon — kivéve a nagykanizsai talajt. Azt, hogy összességében az egyes reakciók milyen mértékben vettek részt a talajoldatba került foszformennyiség kialakításában, a 3. táblázat utolsó oszlopának adatai mutatják be.

### Összefoglalás

Négy hazai talaj esetében, anioncserélő műgyanta segítségével mértük, majd kiszámítottuk, hogy a foszfor három szimultán, kinetikailag elsőrendű reakció során kerül a talajoldatba a következő egyenlet szerint:

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

Foszfortrágyázás hatására megnövekedik az egyes reakciókkal maximálisan oldatba kerülő foszfor mennyisége és megnövekedik a közepes reakció időtartama. E reakció maximális időtartama — az irodalommal megegyezően — 16 óra.

### Irodalom

- [1] AMER, F., BOULDIN, D. R., BLACK, C. A. & DUKE, F. R.: Characterisation of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and  $P^{32}$  equilibration. *Plant and Soil*. **6**. 391—408. 1955.
- [2] EVANS, R. L. & JURINAK, J. J.: Kinetics of phosphate release from desert soil. *Soil Sci.* **121**. 205—211. 1976.
- [3] MOSER, U. S., SUTHERLAND, W. H. & BLACK, C. A.: Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants: I. *Plant and Soil*. **10**. 356—374. 1959.
- [4] MURPHY, J. & RILEY, J. P.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* **27**. 31—34. 1962.

Érkezett: 1979. október 10.

## Kinetics of Phosphorus Supply Measured by Anion Exchange Resin

G. FÜLEKY, L. TOLNER and J. DÖMSÖDI

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences and Budapest Chemistry Works, Budapest

### Summary

It has been determined by anion exchange resin in four soil types of Hungary, that phosphorus gets into soil solution with three simultaneous first order reactions:

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

In case of P fertilization the maximum amount of phosphorus getting into soil solution with these reactions increases. At the same time the duration of the intermediate reaction also increases. Similarly to the literature the maximum duration of the intermediate reaction lasts about 16 hours.

Table 1. Characteristics of the soils. (1) Sampling site and type of the soil, a) Karcag, meadow chernozem, b) Nagykanizsa, brown forest soil, c) Nagyhőresök, calca-

reous chernozem, d) Keeskemét, blown sand, (2) Physical soil type: e) clay-silt; f) sandy silt; g) silt; h) sand. (3) Humus, %.  $P_0$  = nonfertilized soil. P = fertilized with phosphorus.

*Table 2.* Parameters of the regression equations (1) Sampling site of the soil and treatment a)–d) see at Table 1. (2) Rapid reaction (I), (3) Intermediate reaction (II), (4) Slow reaction (III).

*Table 3.* Phosphorus obtained from the reactions, in %, (1) Sampling site of the soil and treatment, a)–d) see at Table 1. (2) Reaction. (3) Duration, minutes.

*Fig. 1.* Kinetics of phosphorus supply of Karcag soil. (I) Rapid reaction, (II) Intermediate reaction, (III) Slow reaction, A. non-fertilized, B. fertilized with phosphorus, Horizontal axis: minutes, Vertical axis:  $\mu\text{g P/g soil}$ .

## Messung der Kinetik der P-Nachlieferung des Bodens mit Hilfe von Anionenaustauscher

G. FÜLEKY, L. TOLNER und J. DÖMSÓDI

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturohemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, und Budapester Chemiewerke, Budapest

### Zusammenfassung

Bei vier ungarischen Böden wurde mit Hilfe eines Anionenaustauschers Messungen und Berechnungen durchgeführt. Als Resultat ergab sich, dass der Phosphor im Laufe von drei simultanen Reaktionen erster Ordnung nach folgender Gleichung in die Bodenlösung gelangt:

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

Durch die Wirkung der P-Düngung erhöht sich die mit den einzelnen Reaktionen maximal in die Lösung gelangende P-Menge, auch nimmt die Zeitdauer der Reaktion mittlerer Geschwindigkeit zu. Die maximale Zeitdauer dieser Reaktion beträgt — in Übereinstimmung mit den Literaturangaben — 16 Stunden.

*Tab. 1.* Kennwerte der Versuchsböden. (1) Ursprungsort und Typ des Bodens: a) Wiesentschernozem, (Karcag), b) brauner Waldboden (Nagykanizsa), c) Tschernozem mit Kalkhüllen (Nagyhőresök), d) Flugsand (Keeskemét). (2) Physikalische Bodenart: e) toniger Lehm; f) sandiger Lehm; g) Lehm; h) Sand. (3) Humusgehalt, %.  $P_0$  = mit P nicht gedüngter Boden. P = mit P gedüngter Boden.

*Tab. 2.* Parameter der angepassten Regressionsgleichungen. (1) Ursprungsort des Bodens und Düngungsvariante: a)–d) s. unter Tab. 1. (2) I. oder schnelle Reaktion. (3) II. oder Reaktion mittlerer Geschwindigkeit. (4) III. oder langsame Reaktion.

*Tab. 3.* Verteilung (in %) der durch die einzelnen Reaktionen gelieferten P-Menge. (1) Ursprungsort des Bodens und Düngungsvariante: a)–d) s. unter Tab. 1. (2) Reaktion. (3) Zeitdauer, Minuten.

*Abb. 1.* Kinetik der P-Nachlieferung des Bodens aus Karcag. Schnelle Reaktion (I), mittlere Reaktion (II), langsame Reaktion (III). A) Ungedüngter Boden, B) mit P gedüngter Boden: Abscisse: Minuten; Ordinate:  $\mu\text{g P/g Boden}$ .

## Измерение с помощью ионообменных смол кинетики обеспечения почв фосфором

Д. ФЮЛЕКИ, Л. ТОЛНЕР и Й. ДЕМШЕДИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук и Будапештский Химкомбинат, Будапешт

### Резюме

Для случая четырех венгерских почв, с помощью ионообменных смол, измерили, а затем рассчитали, что фосфор поступает в почвенный раствор в ходе трех, одновременно происходящих, реакций первого порядка в соответствии со следующим уравнением:

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

Под влиянием внесения фосфорных удобрений повышается максимальное количество фосфора, попадающего в раствор в ходе отдельных реакций, и увеличивается продолжительность средней реакции. Максимальное время прохождения этой реакции — в соответствии с данными специальной литературы — 16 часов.

*Табл. 1.* Характеристики использованных в опыте почв. (1) Место происхождения и тип почвы: а) Карцаг, луговой чернозем, б) Надьканижа, бурая лесная почва, с) Надьхёрчэг, мицелярный чернозем, д) Кечкмет, сыпучий песок. (2) Механический состав: е) тяжелый суглинок, ф) легкий суглинок, г) суглинок, h) песок. (3) Гумус в %. Р = почва без фосфорного удобрения; Р = почва с фосфорным удобрением.

*Табл. 2.* Параметры соответствующих регрессионных уравнений. (1) Место происхождения почвы и обработка от а) до д) смотри в таблице 1. (2) Быстрая реакция (I.). (3) Средняя реакция (II). (4) Медленная реакция (III).

*Табл. 3.* Процентное распределение фосфора, поступившего в ходе отдельных реакций. (1) Место происхождения почвы и обработка, от а) до d) смотри в таблице 1. (2) Реакция. (3) Время, минуты.

*Рис. 1.* Кинетика обеспечения фосфором карцагских почв, (I) Быстрая реакция, (II) средняя реакция, (III) медленная реакция. А. Почва без удобрения В. Почва с фосфорным удобрением. По горизонтальной оси: время в минутах. По вертикальной оси:  $\mu\text{г}$  Р/г почвы.