

MARIA J. LISIAK  
*Uniwersytet Wrocławski*

## WPŁYW ZWIĄZKÓW PRÓCHNICZNYCH NA UDOSTĘPNIANIE ROŚLINOM FOSFORU

Zapotrzebowanie roślin na fosfor, jeden z najważniejszych składników w mineralnym żywieniu roślin jest dość duże w związku z fizjologiczną funkcją jaką pełni ten pierwiastek. W glebie zapas tego makroelementu jest zwykle wystarczający, aczkolwiek może on być niedostępny dla roślin. Przyczyną tego zjawiska jest fizyczna, biologiczna oraz chemiczna sorpcja fosforu. Decydujący wpływ na nasilenie procesu sorpcji jonów fosforanowych mają właściwości gleby jej odczyn, skład a także zawartość związków próchnicznych. Już pod koniec XIX w. Bemmelen [1] jako pierwszy zaobserwował, że próchnica glebowa zapobiega uwstecznianiu się fosforanów. Od tego czasu problem ten stał się przedmiotem zainteresowania szeregu badaczy [12, 15, 17], ponieważ związany jest ściśle z praktyką rolniczą interesującą się efektywnością nawożenia fosforowego. W doświadczeniach autorki dodatek humianu sodu do pożywki w warunkach niedostatku fosforu nie wpłynął na zwiększenie ilości tego pierwiastka w suchej masie siewek pomidorów lecz ogólna ilość pobranego w czasie trwania doświadczenia fosforu wzrosła trzykrotnie, co było związane z intensywnym wzrostem roślin spowodowanym obecnością humianu. Stosunkowo wysokie stężenie humianu, rzędu 100 mg na litr pożywki, zastosowane w tych doświadczeniach było związane z pośrednim wpływem na rośliny poprzez regulację gospodarki mineralnej [4, 9]. Należy podkreślić, że próchnica glebowa ma zdolność do zapobiegania wytrącaniu się fosforanów, lecz także wywiera pewien choć ograniczony wpływ na rozpuszczalność istniejących już trudno dostępnych dla roślin związków fosforu [8, 13]. Efekt działania związków próchnicznych jest różny w zależności od stosowanego stężenia, czasu działania, organu rośliny i stopnia jej rozwoju [19]. Nie bez znaczenia jest także źródło, z którego je wyekstrahowano [15, 17] oraz metoda ekstrakcji. Ponadto w rolniczych doświadczeniach polowych odgrywają rolę, jak podkreśla to Niklewski [18], warunki klimatyczne, rodzaj gleby oraz wysokość dawek składników mineralnych. Wszystkie te czynniki należy uwzględnić w interpretacji danych doświadczalnych.

Jedne z pierwszych badań nad rolą próchnicy w fosforowym żywieniu roślin podjął Chaminade [2]. Wyniki tych prac potwierdziły postawioną przez autora hipotezę o powstawaniu połączeń fosforowo-huminowych lecz tylko w glebach obojętnych i zasadowych. Stosunek ilościowy fosforu i próchnicy nie jest w tych połączeniach stały, lecz mogą się one

wzbogacać w fosfor lub też zawartość fosforu może się w nich zmniejszać. Według dalszych badań Chaminade i Vistelle [3] połączenia między fosforanami a próchnicą mogą powstawać również przy zetknięciu się humianu wapnia z nierozpuszczalnym fosforanem wapniowym. W połączeniach kwasu huminowego z resztą fosforanową biorą udział 2 lub 3 atomy wapnia.

Warunki w jakich otrzymano te połączenia, a mianowicie mieszanina humianu wapnia, krystalicznych fosforanów pierwszo-, drugo- a nawet trzeciorzędowych alkalizowana mlekiem wapiennym wydają się sprzyjać trwałości użytych składników. Stosowana przez tych autorów metodyka uzyskiwania kompleksów fosforo-huminowych budzi zastrzeżenia.

Udoskonalony sposób otrzymywania połączeń fosforo-huminowych przedstawiają w swych pracach Wojciechowski i wsp. [22] oraz Szymański [21]. Związki mające charakter soli podwójnych, w których aniony fosforanowe łączą się z anionem kwasów huminowych poprzez wielowartościowy kation uzyskiwano w środowisku wodnym w mieszaninie kwasów huminowych, kwasu ortofosforowego oraz wody wapiennej. W otrzymanych związkach Szymański oznaczał zawartość fosforu i wapnia. Mimo zachowania identycznych warunków reakcji procentowa zawartość fosforu wahała się od 28 do 35%, a stosunek Ca:P od 2,2 do 2,9 przy czym wartość tego stosunku była niższa w preparatach o wyższej zawartości fosforu. Na podstawie tych danych autor przyjął schemat strukturalny proponowany przez Chaminade [2]. Dalsze badania tego autora poszły w kierunku zbadania biologicznej wartości kompleksów fosforo-huminowych na podstawie oceny plonu roślin. Dodatni wpływ tych połączeń na wielkość i jakość plonu związany był z większym i szybszym wykorzystaniem fosforu przez rośliny w porównaniu z fosforanem I-rzędowym.

Inny punkt widzenia na mechanizm ochronnego działania związków próchnicznych w stosunku do fosforanów reprezentuje Kappen i wsp. [14], a potwierdza także Żurawski [23]. Według nich humian wapnia w odróżnieniu od humianu amonu czy kwasów huminowych jest bez wpływu na rozpuszczalność fosforanu wapnia. Używany w tych doświadczeniach humian sodu w mieszaninie z fosforanem wapnia lub fosforanem sodu w obecności jonów wapnia w środowisku wodnym wiązał część jonów  $\text{Ca}^{+2}$  w postaci humianu wapnia. Przewaga tej właśnie reakcji umożliwiała przejście fosforanów do roztworu po związaniu przez humian kationu tworzącego trudno rozpuszczalny fosforan. Dane te wskazują na inny aspekt działania związków próchnicznych. Należałoby zatem przeprowadzić dalsze badania w celu usunięcia istniejących rozbieżności. Na podstawie dotychczas przeprowadzonych prac nie można wykluczyć funkcjonowania żadnego z tych mechanizmów.

W środowisku kwaśnym jony żelaza i glinu spełniają podobną rolę jak

kationy wapniowe w środowisku zasadowym. Fosforany żelaza i glinu są związkami trwałymi, trudno rozpuszczalnymi i słabo wykorzystywanymi przez rośliny. Obecność związków próchnicznych i ich aktywna rola w przyswajaniu fosforu przez rośliny ma zasadnicze znaczenie dla gospodarki mineralnej roślin. Pewne światło na chemiczną naturę połączeń między trójwartościowymi kationami metalicznymi, związkami próchnicznymi i fosforanami rzucają badania które wykonali Fokin i Sinha [7] oraz Mishutin [16]. Twierdzą oni, że tylko w obecności atomów żelaza i glinu w cząsteczkach kwasów huminowych i fulwowych tworzą się połączenia fosforu ze związkami próchnicznymi. Kwas fosforowy nie tworzy takich połączeń z czystymi to jest nie zawierającymi Al czy Fe preparatami substancji próchnicznych. Obecność spodziewanych kompleksów, jak również ich trwałość autorzy stwierdzali przy pomocy elektroforezy bibułowej w buforze boranowym o pH 8,6. W dalszych doświadczeniach Sinha [20] badał przydatność otrzymanych połączeń fosforo-organicznych w mineralnym żywieniu roślin. Przez 3 tygodnie hodowano siewki słonecznika i fasoli na pożywce Knopa, a potem przenoszono je do roztworów zawierających połączenia kwasu fulwowego z żelazem i fosforem. W cząsteczkach tych połączeń występowały izotopy  $C^{14}$ ,  $Fe^{59}$  i  $P^{32}$ . Wyniki tych doświadczeń wskazują, że fosfor z formy mineralno-organicznej był pobierany równie intensywnie co z formy mineralnej natomiast żelazo w warunkach doświadczenia intensywniej było pobierane z formy jonowej. W roślinach doświadczalnych obok izotopów fosforu i żelaza znajdowano także izotopowoznaczony węgiel. Autorzy skłonni są sugerować, że istnieje możliwość pobierania przez korzenie roślin całych cząsteczek połączeń kwasów fulwowych z żelazem i fosforem. Tego rodzaju dowód nie wydaje się być jednoznaczny albowiem nie można wykluczyć faktu, że w poszczególnych fazach pobierania i transportu zachodzi rozpad i ponowna resynteza cząsteczki.

Przytoczone wyżej doświadczenia przeprowadzane były w środowisku roztworów wodnych, które są pewnym uproszczonym modelem w porównaniu ze skomplikowanym układem glebowym. Jak wiadomo minerały glebowe mają zdolność tworzenia połączeń ze związkami próchnicznymi, a także kationami glinu i żelaza oraz ich tlenkami i półtoratlenkami. Obecność aktywnych grup funkcyjnych głównie karboksylowych i hydroksylowych w cząsteczkach substancji próchnicznych warunkuje ich udział w procesie sorbcji fosforanów. Mogą one jak przypuszcza Ginzburg [8] dezaktywować właściwości wymienne minerałów ilastych oraz znajdujących się na ich powierzchni półtoratlenków żelaza i glinu będących źródłem wiązania fosforu.

Według Fokina i Christovej [5] mechanizm sorbcji fosforanów w glebie ma charakter dwustopniowy. Na podstawie wyników badań izotopowych z radioaktywnym fosforem sorbowym przez glebę, w której po-

zostawiono lub utleniono używając  $H_2O_2$  substancję organiczną oraz badań z  $P^{32}$  sorbowanym przez pospolity minerał glebowy — kaolinit dochodzą do wniosku, że najpierw fosforany adsorbowane są na powierzchni cząstek glebowych drogą wymiany z anionami substancji organicznej otaczającej mineralny składnik gleby. Jeśli zewnętrzne stężenie fosforu w roztworze glebowym wzrośnie wówczas jony fosforanowe „dyfundują” w międzycząsteczkowe przestrzenie minerałów ilastych [6] i zostają trwale związane przez mineralny składnik gleby. Udział substancji organicznej szczególnie w początkowych etapach wiązania fosforu w glebie podkreśla także Harter [11]. Autor ten uważa, że aniony fosforanowe wiążą się z substancją organiczną na skutek wymiany z jonami hydroksylowymi występującymi w zewnętrznej strefie cząsteczki. Z czasem przekształcane są w słabo rozpuszczalne fosforany żelaza i glinu reagując z wodorotlenkami tych metali. Istnieje zatem pewien okres czasu, kiedy fosfor choć związany jest dostępny dla roślin, a długość tego czasu zależy od szybkości reakcji strącania fosforu w postaci trudno rozpuszczalnych fosforanów żelaza i glinu.

Wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania pomiędzy substancją organiczną a minerałami ilastymi gleby i rolą glinu, żelaza i fosforu w tym procesie zależy od dalszego postępu w poznaniu właściwości adsorbcyjnych i struktury chemicznej substancji próchnicznych i minerałów ilastych.

Dalszy postęp badań nad mechanizmem oddziaływania pomiędzy związkami próchnicznymi a fosforanami zarówno w glebie jak i w pożywkach kultur wodnych czy też w bezglebowych uprawach hydroponicznych przyniesie duże korzyści praktyce rolniczej w związku z racjonalnym stosowaniem nawożenia fosforowego.

#### LITERATURA

1. B e m m e l e n J.M.: Landw. Versuch.-Station, 37, 347, 1890.
2. C h a m i n a d e R.: Ann. Agron., A, 1, 1, 1944.
3. C h a m i n a d e R., V i s t e l l e R.: Ann. Agron., A, 4, 536, 1947.
4. F l a i g W., S o c h t i g H.: Agrochimica, 3, 1962.
5. F o k i n A.D., C h r i s t o v a E.D., Agrochimija, 11, 44, 1964.
6. F o k i n A.D.: Agrochimija, 3, 55, 1965.
7. F o k i n A.D., S i n h a M.K.: Izvestja TSHT, vyp. 4, 1969.
8. G i n z u r g K.E.: Trudy povc. Inst. Dokucaeva, 55, 239, 1960.
9. G u m i ń s k i S.: Biuletyn Warzywniczy, XIII-supl., PWRiL, Warszawa 1963.
10. H a j d u k o v i c M., U l r i c h B.: Bodenkultur, 16, 41, 1965.
11. H a r t e r R.D.: Proc. Soil Sci. Soc. Am., 33, 630, 1969.
12. J e l e n i c D., H a j d u k o v i c M., A l e k s i c Z.: The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies. Rep. FAO/IAEA tech. meet. Brunswick-Voelkenrode, 85, 1966.
13. J u r k o w s k a H.: Zesz. Nauk. WSR w Krakowie. Rolnictwo, 2, 93, 1957.
14. K a p p e n H., S c h a a l J., K r i e r a A.: Bk. und Pfl. Ern., 31, 357, 1943.
15. L e m a i r e F.: Studies about Humus. Trans. Inter. Symp. Humus et planta IV. Prague 1967.
16. M i s h u s t i n E.N.: Trans. Inter. Symp. Humus et Planta V. Prague 1971.
17. N a k a y a m a T., Y a m a s h i t a T.: Bull. Hatano Tob. Exp. Stn., 60, 105, 1967.
18. N i k l e w s k i M., A u g u s t y n D., K r u p a J.: Role of the preparations obtained from brown coals and high moor peats in the mineral fertilizing husbandry in the light of field experiments. WSR, PWRN Szczecin 1972.
19. R o c h u s W.: Trans. Inter. Symp. Humus et Planta V. Prague 1971.
20. S i n h a M.K.: Plant and Soil, 3, 449, 1972.
21. S z y m a ń s k i S.: Poz. Tow. Przyj. Nauk. Wyd. Nauk Rol. i Leś. Prace Kom. N. Rol. i N. Leś., 11, 2, 1962.
22. W o j c i e c h o w s k i J., K r z y w a ń s k i Z., S z y m a ń s k i S.: Poz. Tow. Przyj. Nauk. Wyd. Nauk Rol. i Leś. Prace Kom. N. Rol. i Leś., 2, 7, 9155.
23. Z u r a w s k i H.: Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu. Rolnictwo XX, 65, 25, 1967.