

Jan Łabętowicz

Katedra Chemii Rolniczej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Roztwór glebowy i metody jego pozyskiwania

Wstęp

Roztwór glebowy był przedmiotem zainteresowania wielu badaczy już w początkach XX wieku [34]. Zdawano sobie sprawę ze znaczenia, jakie w żywieniu roślin odgrywają zawarte w nim w niewielkich ilościach aktywne jony składników mineralnych. Brak szybkich i łatwych w użyciu technik otrzymywania roztworu glebowego oraz czułych metod analitycznych nadających się do masowego użycia był przez długi czas poważną przeszkodą w wykorzystaniu analizy roztworu glebowego do celów praktycznych.

Skład chemiczny roztworu glebowego oraz wzajemne relacje między jonami determinowane są wieloma czynnikami, często ze sobą powiązanymi, dając trudne do przewidzenia interakcje. Tak duża liczba czynników i związana z tym fluktuacja stężenia i składu chemicznego roztworu glebowego w okresie wegetacji roślin była, obok trudności metodycznych z otrzymaniem i analizą roztworu, powodem ukształtowania się poglądu o ograniczoności wykorzystania pomiarów roztworu glebowego do celów praktycznych.

W ciągu ostatnich lat nastąpił znaczący postęp w dziedzinie technik pozyskiwania roztworów glebowych oraz metod jego analizy, głównie przez wprowadzenie fotometrii plazmowej. Stworzyło to nowe możliwości wykorzystania analizy roztworów glebowych w badaniach stosowanych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie różnych rozwiązań metodycznych dotyczących techniki pozyskiwania roztworu glebowego oraz wykazanie, że analiza roztworu glebowego stanowi użyteczne podejście umożliwiające ilościową charakterystykę procesów chemicznych zachodzących w glebie.

Analiza roztworu glebowego wykorzystana jest w fizjologii mineralnego żywienia roślin do badań rizosfery korzeniowej [29]. Pomiary składu chemicznego roztworu glebowego dostarczają ważnych danych dotyczących stanu składników pokarmowych gleby i mogą być istotnym elementem tzw. dynamicznych systemów diagnostycznych, które lepiej niż metody statyczne uwzględniają procesy zachodzące między fazą stałą gleby a roztworem glebowym (sorpcja, desorpcja) oraz między roztworem glebowym a korzeniami roślin [3, 12, 24, 28].

Analiza składu chemicznego roztworu glebowego jest szczególnie przydatna do monitoringu skutków działalności rolniczej. Gleba stanowi często pierwszą barierę przeciw infiltracji toksycznych związków do wód gruntowych i monitoring chemizmu roztworu glebowego na wybranych obszarach pozwala dostarczyć wcześniejszych danych o ich potencjalnym zanieczyszczeniu [8, 18].

Roztwór glebowy i metody jego otrzymywania

Pojęcie roztworu glebowego

Roztwór glebowy jest zrównoważoną mieszaniną elektrolitów, stanowiącą środowisko, w którym odbywają się glebowe reakcje chemiczne [1, 35]. Obok jonowych składników mineralnych w roztworze glebowym występują również rozpuszczone związki organiczne i kompleksy organomineralne.

Termin "roztwór glebowy" jest często w praktyce stosowany w odniesieniu do wód, przesączy i ekstraktów glebowych. Jest to nieściśle, bowiem pojęcie roztworu glebowego odnosi się tylko do tej fazy płynnej gleby, która jest w równowadze z jej fazą stałą przy wilgotności polowej. Uchybienia spowodowane nierozróżnianiem roztworu glebowego od wody glebowej mogą być powodem rozbieżności w interpretacji wyników uzyskanych różnymi metodami. Różnice mogą być znaczne, a ich skalę obrazują dane liczbowe dotyczące składu chemicznego roztworu glebowego i ekstraktu wodnego gleby przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny roztworu glebowego otrzymanego metodą przemieszczania w stosunku do ekstraktu wodnego gleby o stosunku gleba-woda jak 1 : 5 [47]

Wyszczególnienie	Stężenie roztworu [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]					
	Ca	Mg	K	NO_3	PO_4^-	SO_4^{2-}
	piasek gliniasty z Hańford					
Roztwór glebowy	35	8	7	51	0,3	23
Ekstrakt wodny gleby	83	20	27	66	9	65
	piasek gliniasty z Kimbul					
Roztwór glebowy	26	5	4	25	0,2	21
Ekstrakt wodny gleby	54	14	21	45	4	46
	piasek gliniasty z Madery					
Roztwór glebowy	54	18	13	90	0,7	35
Ekstrakt wodny gleby	78	29	62	123	50	79

Metody otrzymywania roztworu glebowego

Pierwsze badania nad roztworem glebowym dotyczyły metodyki jego otrzymywania [34, 40]. Poszukiwania metodyczne zmierzały w kierunku uproszczenia postępowania, które w metodyce Parkera [34] i Richardsa [40] było czasochłonne i trudne, oraz w kierunku opracowania takiego sposobu pozyskiwania roztworu, który możliwie najlepiej odzwierciedlałby rzeczywisty stan jonowy gleby.

Metody otrzymywania roztworu glebowego można podzielić na trzy wyraźnie różniące się grupy:

- A. Metody polegające na oddzieleniu fazy stałej od płynnej, a następnie pomiarze koncentracji jonów.
- B. Metody polegające na pomiarze koncentracji roztworu glebowego bez oddzielenia fazy płynnej od stałej.
- C. Metody wytrząsania w wodzie lub rozcieńczonym roztworze CaCl_2 z zachowaniem wąskiego stosunku ilościowego gleby do roztworu.

A. Metody otrzymywania roztworu glebowego poprzez oddzielenie fazy płynnej od stałej

Roztwór glebowy można otrzymać z próbek gleby wysuszonych, a następnie uwilgotnionych do stanu połowej pojemności wodnej [2, 25, 26, 34], lub ze świeżej gleby bezpośrednio w polu [38, 49]. W większości stosowanych metod roztwór glebowy otrzymuje się z próbek wysuszonych. Po pobraniu gleba powinna być szybko wysuszona. Przechowywanie jej w stanie wilgotnym przez kilka dni powoduje, że roztwór glebowy staje się bardziej stężony niż otrzymany z gleby bezpośrednio po jej pobraniu [37]. Duża zależność stężenia roztworu glebowego od wilgotności gleby sprawia, że porównanie składu roztworów różnych gleb musi być wykonane przy zbliżonej wilgotności. Najczęściej przyjmuje się zawartość wody odpowiadającą połowej pojemności wodnej. W takiej standardowej wilgotności, stężenie i skład chemiczny roztworu są charakterystyczne dla określonej gleby [2, 7, 21, 34].

Otrzymywanie roztworu glebowego z próbek wysuszonych wymaga inkubacji po uwilgotnieniu w celu ustalenia się równowagi jonowej między fazą stałą gleby a jej roztworem. Czas inkubacji stosowany w większości badań wahał się od 24 godzin [11, 41] do 72 godzin [22]. Menzies i Bell [30] wykazali, że roztwory z różnych gleb wysuszonych i ponownie nawilżonych były zbliżone pod względem składu chemicznego do roztworów uzyskanych z gleb wilgotnych tylko wtedy, gdy okres równoważenia po nawilżeniu wynosił co najmniej jedną dobę.

Zależnie od rodzaju użytej siły wypierającej roztwór z gleby można wyróżnić cztery grupy metod:

- metody wypierania roztworu glebowego innym roztworem (wypieraczem) — odpływ roztworu odbywa się grawitacyjnie;
- mechaniczne wyciskanie roztworu z gleby prasą hydrauliczną o dużym nacisku;

- wydzielanie roztworu siłą odśrodkową w wirówce;
- wydzielanie roztworu przez zastosowanie nadciśnienia lub podciśnienia.

Metoda wypierania roztworu glebowego inną cieczą jest jedną z najstarszych metod uznanych za klasyczną [2, 25, 34]. Używa się w niej wysokich cylindrów wypełnionych wilgotną glebą, które od góry zalewa się cieczą wypierającą. Spośród wielu używanych wypieraczy (zabarwiona woda, olej parafinowy, aceton, alkohole) najskuteczniejszy okazał się alkohol etylowy [25]. W metodzie tej przebadano również przydatność do wypierania roztworu glebowego cieczy niemieszających się z wodą (benzen, octan etylowy). Nie wypierały one jednak w zadowalający sposób roztworu glebowego [34]. Koniec wypierania sprawdza się wskaźnikiem charakterystycznie reagującym z wypieraczem. W metodyce opisanej przez Adamsa [2] do wypierania roztworu z gleby używano wody z dodatkiem KCNS, który w przesączu identyfikowano testem FeCl_3 . Czas wypierania, zależny od wilgotności gleby, jej składu granulometrycznego oraz średnicy zastosowanego cylindra, jest bardzo długi. Dla gleb lekkich wynosi on około jednej doby, a dla ciężkich nawet kilka dni. Inną istotną niedogodnością tej metody jest potrzeba dużej wprawy przy napełnianiu i ubijaniu gleby w kolumnie [2]. Metoda ta ma mniejszą przydatność dla gleb gruboziarnistych i lekkich [45].

W metodzie mechanicznego wyciskania roztworu z gleby przy użyciu prasy mechanicznej lub hydraulicznej stosowano nacisk od 30 MPa [34] do 2000 MPa [25]. Przy uwilgotnieniu gleb gliniastych do 50% maksymalnej pojemności kapilarnej technika ta pozwala na usunięcie od 45% do 60% roztworu glebowego. Metoda ta nie jest obecnie zalecana głównie ze względu na ciężką aparaturę, trudności z wytrzymałością filtrów oraz możliwości zmian fizykochemicznych gleby pod wpływem wysokiego ciśnienia mechanicznego [22].

Metoda wirowania jako sposób wydzielania roztworu glebowego została po raz pierwszy zastosowana przez Briggsa i McLane'a w 1907 roku, jak podaje Kabata-Pendias [22]. Ze względu jednak na niewielką ilość otrzymywanego tym sposobem roztworu glebowego i ówczesny brak czułych metod analitycznych, nie znalazła ona praktycznego zastosowania. Metoda wirówkowa polega na odsączeniu roztworu z gleby przez perforowane dno w specjalnej dwuczęściowej kuwecie przez zastosowanie siły odśrodkowej [2, 14, 22]. Metoda ta, przydatna szczególnie dla gleb organicznych i gruboziarnistych, jest raczej mało efektywna dla gleb ciężkich drobnoziarnistych. Duże zagęszczenie gleby jest istotną przeszkodą powodującą zmniejszenie objętości uzyskanego roztworu [2]. W celu usunięcia tej niedogodności stosowano zwiększoną prędkość wirowania [39] lub używano cieczy niemieszających się z wodą o wysokiej gęstości, wspierających siłę wirowania [24, 31, 46]. Jako ciecze niemieszające używano czterochlorku węgla, tetrachloroetylenu, trójchloroetanu i trójfluoroetanu. Związki te cechuje toksyczność i znaczna lotność w temperaturze pokojowej. Wad tych nie posiada alkohol benzylooctowy, którego przydatność w metodzie wirówkowej wykazali Elkhatib i in. [11].

Metoda nadciśnieniowa [40] polega na wyparciu roztworu z wilgotnej gleby umieszczonej w komorze ciśnieniowej. Roztwór glebowy wyparty ciśnieniem kilkunastu atmosfer wypływa przez porowatą membranę w dnie komory ciśnieniowej. Obecnie metoda ta jest stosowana głównie do oznaczania sił wiązania wody glebowej.

Metoda podciśnieniowa otrzymywania roztworu glebowego cechuje się dużą prostotą i szybkością uzyskania roztworu glebowego. Za pomocą podciśnienia wysysa się roztwór z wilgotnej gleby umieszczonej w cylindrze lub na lejku Buchnera. Dla gleb piaszczystych w celu wytworzenia niezbędnego podciśnienia wystarczy pompka wodna [13]. Dla gleb cięższych niezbędne jest podciśnienie rzędu 0,08–0,09 MPa, które uzyskuje się za pomocą pompy próżniowej [28, 33, 47].

Porównanie metody podciśnieniowej z wirówkową [47] wykazało, że różnicę w składzie chemicznym roztworu glebowego (pH, Ca, Mg, Mn, Na, NH₄, Cl, NO₃, SO₄, P) były mało znaczące. Względne odchylenie standardowe dla koncentracji jonów w obu metodach wynosiło około 5%. W metodzie podciśnieniowej otrzymano nieco mniejsze objętości roztworu w przeliczeniu na jednostkę wagową gleby, natomiast czas otrzymania roztworu był znacznie krótszy.

Adams i in. [2] porównywali skład chemiczny roztworu glebowego kilku gleb metodami: kolumnową, wirówkową i wirówkową z cieczą niemieszającą się. Konkluzją tych porównań jest opinia, że metoda wydzielania roztworu glebowego nie wpływa na jego skład chemiczny. Różnice dotyczą głównie ilości uzyskanego roztworu i czasu jego otrzymania.

Obecnie duże znaczenie przywiązuje się do monitorowania sezonowych zmian składu chemicznego roztworu glebowego w sposób ciągły, bezpośrednio w polu. Do tego celu stosuje się dwie metody, tj. metodę lizymetryczną, w której do pojemników umieszczonych na pewnej głębokości w glebie spływa grawitacyjnie przesącz glebowy [49], oraz metodę podciśnieniową, w której roztwór dzięki podciśnieniu gromadzi się w umieszczonych w glebie porowatych pojemnikach, [5, 15]. Metody monitoringu dają możliwość otrzymania roztworu glebowego najbardziej zbliżonego składem do warunków naturalnych. Dotyczy to głównie wilgotności. Zaleta ta wydaje się być jednak przeceniana, na co wskazują wyniki porównania metody wirówkowej z metodą lizymetryczną [49] i metodą podciśnieniową z zastosowaniem sączków porcelanowych [38]. Metoda wirówkowa i obie metody monitoringu w podobny sposób odzwierciedlają sezonowe zmiany w stężeniu poszczególnych składników roztworu glebowego. Stężenie roztworu glebowego uzyskanego metodą wirówkową jest jednak często wyższe niż w metodach monitoringu, co wynika z okresowych różnic w uwilgotnieniu gleby w metodzie wirówkowej (stała wilgotność) i metodach monitoringu (aktualna wilgotność).

W opinii niektórych badaczy metoda podciśnieniowa z zastosowaniem porowatych sączków jest mniej reprezentatywna w porównaniu do metody lizymetrycznej z następujących powodów: obejmuje małą powierzchnię gleby, z której pobrano roztwór, nie zbiera roztworu w sposób ciągły, a tylko wtedy, gdy jest podciśnienie [6],

jest mało efektywna na glebach ciężkich, stwarza ograniczone możliwości porównania roztworu z różnych gleb [16], daje często podwyższone stężenie jonów, związane ze specyficznym oddziaływaniem podciśnienia [20], materiał porowatego pojemnika (nylon, Al_2O_3 , materiał ceramiczny) sorbuje selektywnie metale ciężkie, zwłaszcza przy niskim pH gleby [17]. Szerokie omówienie ograniczeń i możliwości tej metody podają Grossman i Udluft [18].

B. Metody pomiaru koncentracji roztworu glebowego bez oddzielenia fazy płynnej od stałej

Wśród metod bezpośrednich wyróżnić można metody pozwalające zmierzyć tylko sumaryczne stężenie jonów w roztworze glebowym oraz metody pozwalające określić stężenie poszczególnych jonów. Do pierwszej grupy należy metoda pomiaru przewodnictwa elektrycznego i metoda pomiaru punktu zamarzania gleby [4, 25, 34]. Obie metody są mało dokładne. Szersze zastosowanie znalazła metoda pomiaru przewodnictwa elektrycznego, głównie do określania stopnia zasolenia gleby i podłoży szklarniowych [9, 32]. Do drugiej grupy należy metoda z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych. Wykonane za pomocą elektrod porównawcze pomiary stężenia jonów bezpośrednio w glebie i w wyizolowanych roztworach glebowych dawały podobne wyniki [50].

C. Otrzymywanie ekstraktu glebowego przez wytrząsanie w wodzie lub CaCl_2

Metody te, pozwalające w zasadzie na otrzymanie ekstraktu, a nie roztworu glebowego, znalazły szerokie zastosowanie przede wszystkim ze względu na szybkość i prostotę. Zwykle stosuje się ekstrakcję wodną przy stosunku gleby do wody w przedziale 1 : 1–1 : 5. Stężenie w ten sposób uzyskanego roztworu może się znacznie różnić od stężenia roztworu uzyskanego metodami klasycznymi. Parker [34] w badaniach porównawczych stwierdził, że zawartość jonów w ekstrakcie wodnym 1:5 była wyższa niż w roztworze uzyskanym w klasycznej metodzie kolumnowej. W największym stopniu wzrosło stężenie fosforanów, natomiast stężenie azotanów w obu metodach było takie samo. Person [35] podaje, że ekstrakt glebowy tylko w przybliżeniu odpowiada roztworowi glebowemu. W ekstrakcie wodnym 1 : 5 stężenie Ca^{2+} , Mg^{2+} i NO_3^- było zbliżone, natomiast stężenie K^+ , SO_4^{2-} i H_2PO_4^- było kilka razy wyższe.

Van Den Ende [44] na podstawie analizy 75 gleb szklarniowych wskazuje na istotną różnicę w składzie chemicznym między roztworem glebowym a ekstraktem wodnym. Zawartości poszczególnych składników mineralnych w roztworze glebowym i ekstrakcie wodnym były jednak ściśle ze sobą skorelowane. Na tej podstawie zaproponował on "wskaźniki ekstrakcji" i "wskaźniki wilgotności gleby" do przeliczenia składu chemicznego ekstraktu wodnego na skład roztworu glebowego w warunkach naturalnej wilgotności polowej.

Podobnie różnią się stężenia jonów w ekstrakcie 0,01 M CaCl₂ i roztworu glebowego. Ścisła korelacja stężenia jonów dla obu procedur analitycznych uzasadnia użycie dla celów praktycznych nieco prostszej, choć mniej ścisłej metodyki z ekstrakcją CaCl₂ [10].

Sposób wyrażania stężenia jonów w roztworze glebowym. Istotną kwestią w metodyce analizy roztworów glebowych jest sposób wyrażania stężenia jonów. W pracach metodycznych i badaniach związanych z nawożeniem stężenie roztworu wyraża się najczęściej w postaci jonowej w jednostkach wagowych ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) lub w molach ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). W pierwszym przypadku stężenie charakteryzuje liczbę jednostek wagowych, w drugim – liczbę cząsteczek. W chemii gleby stężenie molowe podaje się również w skali logarytmicznej, np. pK^+ , pH_2PO_4^- . Niekiedy istnieje potrzeba przedstawienia sumarycznego stężenia kilku jonów w roztworze. Wyraża się je wówczas w przeliczeniu na mole ładunku jonowego (dawny równoważnik). Jest to mol podzielony przez wartościowość jonu: $\text{mol} \cdot z^{-1}$.

W badaniach z zakresu chemii gleby, w których analizuje się reakcje glebowe, często stężenie jonów przelicza się i wyraża jako aktywność, co charakteryzuje siły wzajemnych oddziaływań między jonami. Wynika to z tego, że przebieg reakcji chemicznych w roztworze glebowym oraz stan równowagi jonowej są funkcją aktywności jonów, a nie ich stężenia [42]. Podstawą teoretyczną uzasadniającą użycie aktywności do wyrażania stężenia jonów jest teoria Huckela-Deby'ego, dotycząca oddziaływań międzyjonowych w roztworze [36].

Procedura wyrażania stężenia jonów w roztworze glebowym w formie aktywności polega na odpowiednim skorygowaniu w sposób matematyczny zmierzonej koncentracji jonów. Do wyliczenia niezbędne są stałe równowagi reakcji i współczynniki aktywności jonowej. Procedura przeliczeniowa jest kłopotliwa i wymaga żmudnych obliczeń. Sposób obliczeń metodą kolejnych przybliżeń podaje Adams [1]. Obecnie do przeliczenia zmierzonej koncentracji jonów na aktywność w roztworze glebowym wykorzystuje się programy komputerowe [19, 43]. Wyliczona metodą komputerową aktywność jonowa wykazuje dużą zgodność z metodą potencjometryczną z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych [27].

Podsumowanie

Analiza różnych rozwiązań metodycznych, dotycząca uzyskiwania roztworu glebowego, prowadzi do wniosku, że tak zwany "rzeczywisty" roztwór glebowy, oparty na koncepcyjnej definicji roztworu glebowego, można otrzymać tylko metodami wydzielającymi go przy stałej wilgotności gleby, najczęściej połowej pojemności wodnej. Są to głównie metody: kolumnowa, wirówkowa i podciśnieniowa oraz ich modyfikacje.

Badania porównawcze pozwalają stwierdzić, że metody te dają możliwość uzyskania roztworu glebowego o takim samym składzie chemicznym. Różnice między nimi dotyczą głównie ilości uzyskanego roztworu i czasu jego otrzymywania. W założeniu teoretycznym metody te umożliwiają opracowanie modelu roztworu glebowego (komputerowego), który realistycznie będzie naśladował roztwór glebowy *in situ*.

Inne metody uzyskiwania roztworu glebowego, głównie polowe (lizymetryczne) i ekstrakcyjne, dają roztwór istotnie różniący się składem chemicznym od "rzeczywistego" roztworu glebowego. Wynika to głównie z dużej zależności składu chemicznego roztworu glebowego od wilgotności, szczególnie w glebach słabo buforujących. W metodach tych skład chemiczny uzyskanego roztworu wiąże się ściśle z zastosowaną techniką pomiarową. Jest to "operacyjne" rozumienie roztworu glebowego, w którym zgodność z teorią ma drugorzędne znaczenie, a najistotniejsza jest możliwość pomiaru określonych zjawisk czy procesów glebowych.

Tak więc znaczenie terminu roztwór glebowy w każdym z dwóch kontekstów — koncepcyjnym i operacyjnym — zależy od frakcji wody glebowej, do której skład chemiczny roztworu glebowego jest odnoszony, a to wynika bezpośrednio z metody jego otrzymywania.

Literatura

-
- [1] Adams F. 1971. Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 35: 420–426.
 - [2] Adams F., Burmester C., Hue N.V., Long F. L. 1980. A comparison of column displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 733–735.
 - [3] Adams F., Odom J.W. 1985. Effect of pH and phosphorus rates on soil-solution phosphorus and phosphorus availability. *Soil Sci.* 140: 202–205.
 - [4] Alva A.K., Sumner M.E., Miller W.P. 1991. Relationship between ionic strength and electrical conductivity for soil solutions. *Soil Sci.* 152: 239–242.
 - [5] Baar W., Westing A. 1984. Eine neue Konstruktion von Saugsonden zur Bodenwasserentnahme. *Landwirtschaftliche Forschung* 37: 223–226.
 - [6] Barbee G.C., Brown K.W. 1986. Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Sci.* 141: 149–154.
 - [7] Benians G. 1985. The solubility of cations in soil. *J. Soil Sci.* 36: 231–238.
 - [8] Campbell D.J., Kinniburgh D.G., Beckett P.H.T. 1989. The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils. *Journal of Soil Science U.K.* 40: 321–339.
 - [9] Cieśla W., Skarga-Bilska G., Bilski J. 1987. Przewodnictwo elektryczne roztworu glebowego na tle nawożenia i uprawy gleby płowej. *Rocz. Glebozn.* 2: 5–12.
 - [10] Conyers D.N., Munns K.R., Hely A.R., Poile G.J. 1991. The use of cation activity ratios to estimate the intensity of soil acidity. *J. Soil Sci.* 42: 599–606.
 - [11] Elkhatib E.A., Bennet O.L., Baligar V.C., Wright R.J. 1986. A centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50.
 - [12] Fotyma M. 1987. Rozdziały 2–5. Praca zbiorowa: Fotyma M., Mercik S., Faber A. Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia. PWRiL, 22–115.

- [13] Geraldson C.H. 1967. Evaluation of the nutrient intensity and balance system of soil testing. *Soil and Crop Sci. Soc. of Fla.* 27: 59–67.
- [14] Gillman G.P. 1976. A centrifuge method for obtaining soil solution, Div. Rep. no 16 CSIRO, Div. of Soils, Adelaide, South Australia.
- [15] Gaudin R., Dupuy J., Ranaivo J. 1985. Les bougies poreuses, un outil pour suivre NH_4^+ et NO_3^- en solution dans les sols de riziers. *Agronomie Tropicale* 40: 26–32.
- [16] Gradl J., Hantschel R., Kaupenjohann M., Horn R., Zech W. 1987. Vergleich von Perkolationen und Gleichgewichtsbodenlösungen an ausgewählten Standorten. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 53: 387–393.
- [17] Grossmann J., Bredemeier M., Udluft P. 1990. Sorption of trace metals by suction cups. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 153: 359–364.
- [18] Grossman J., Udluft P. 1991. The extraction of soil water by suction-cup method: A review. *Journal of Soil Science* 42: 83–93.
- [19] Held G.W., Maianu A. 1984. Computerized scheme for chemical classification of natural waters and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1456–1458.
- [20] Hendershort W., Courchesne F. 1991. Simulation of solution chemistry in acidic forest soil. *Water, Air and Soil Pollution* 60: 11–25.
- [21] Kabata-Pendias A. 1972. Chemiczny skład roztworów glebowych. *Roczn. Gleboznawcze XXIII*: 3–14.
- [22] Kabata-Pendias A., Tarłowski P. 1970. Wydzielanie roztworów glebowych metodą wirowania. *Roczn. Gleb. XXI*: 457–461.
- [23] Kittrick J.A. 1983. Accuracy of several immiscible displacement liquids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 1045–1047.
- [24] Komarowa N.A. 1968. Wytiesnienie poczwiennych roztworow metodom zamieszczenia zidkostiannii i ispolzowanie metoda w poczwiennych isledowaniach. *Trudy Poczwiennogo Instituta im. Dokuczajewa LI*: 5–98.
- [25] Litaor M.I. 1988. Review of soil solution samplers. *Water Resources Research* 24: 727–733.
- [26] Lutwick G.W., Webster G.R., Kratochvil B. 1988. A comparison of three methods determining calcium ion activity in soil solutions. *Can. J. Soil Sci.* 68: 433–441.
- [27] Łabętowicz J. 1995. Skład chemiczny roztworu glebowego w zróżnicowanych warunkach glebowych i nawozowych, Wyd.Fundacja "Rozwój SGGW" Warszawa. Praca habilitacyjna.
- [28] Marschner H. 1993. Mineral nutrition of higher plants. 15. The soil-root interface (rhizosphere) in relation to mineral nutrition. Academic Press 447–477.
- [29] Menzies N.W., Bell L.C. 1988. Evaluation of the influence of sample preparation and extraction technique on soil solution composition. *Austral. J. Soil Res.* 26: 451–464.
- [30] Mubarak A., Olsen R.A. 1976. Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 329–331.
- [31] Nadler A. 1981. Field application of the four-electrode technique for determining soil solution conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 30–34.
- [32] Nielsen N.E. 1972. A transport kinetic concept of ion uptake from soil by plants. I. A method for isolating soil solution from soil with or without plant cover. *Plant Soil* 36: 505–520.
- [33] Parker F.W. 1921. Methods of studying the concentration and composition of the soil solution. *Soil Science* 12: 209–232.
- [34] Pearson R.W. 1971: Introduction to symposium — The Soil solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 417–196420.
- [35] Pitzer K.S. 1977. Elektrolyte theory-improvements since Debye and Huckel. *Acc. Chem. Res.* 10: 371–377.
- [36] Qian P., Wolt J.D. 1990. Effects of drying and time of incubation on the composition of displaced soil solution. *Soil Science* 149: 367–374.
- [37] Raulund-Rasmussen K. 1989. Aluminium contamination and other changes of acid soil solution isolated by means of porcelain suction – cups. *Journal of Soil Science UK* 40: 95–101.

- [38] Reynolds B. 1984. A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. *Plant and Soil* 78: 437–440.
- [39] Richards L.A. 1941. A pressure membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Science* 51: 377–386.
- [40] Rodes R., Ortega Delgado E. 1987. Soil potassium potential time necessary for obtaining soil-solution equilibrium. *Ciencias de la Agricultura* 30: 76–81.
- [41] Sparks D.L. 1984. Ion activities: An historical and theoretical overview. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 514–518.
- [42] Sposito G., Mattigod S.V. 1979. Geochem: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems, Department of Soil and Environmental Science, University of California.
- [43] Van Den Ende J. 1989. Estimating the chemical composition of the soil solution of glasshouse soil. 2. Relationships between the compositions of soil solution and aqueous extracts. *Neth. J. Agricult* 37: 323–334.
- [44] Van Praag H.J., Weissen F. 1984. The intensity factor in acid forest soils: Extraction and comparison of the soil solution. *Pedologie* 34: 145–160.
- [45] Whelan B.R., Barrow N.J. 1980. A study of a method for displacing soil solution by centrifugating with an immiscible liquid. *J. Environ. Qual.* 9: 315–319.
- [46] Wolt J., Graveel J.G. 1986. A rapid routine method for obtaining soil solution using vacuum displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 602–605.
- [47] Wolt I.D. 1994. Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture 1994. John Wiley & Sons INC. New York.
- [48] Zaborowski D., Ugolini F.C. 1990. Lysimetr and centrifuge soil solutions: Seasonal differences between methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1130–1135.
- [49] Żytkina G.K. 1985. Opređenje ionnogo sostava pocviennykh rastvorov s spolzovaniem ionoselektivnykh elektrodov. *Pocvovedenie* 4: 104–107.

The soil solutions and methods of their analysis

Summary

Different methods concerning the technics of soil solution obtainment and their classification are presented. It is indicated that the "real" soil solution can be obtained only in this methods in which the constant level of moisture was kept. There are above all, the displacement, centrifuge and suction methods and their modifications.

This methods allow to obtain the similar chemical composition of soil solution. Differences between methods concern only the quantity of solution and the time of the procedure analysis. It is possible to use this methods to work out the computer models of soil solution — realistic imitation of soil solution in situ. Other methods, above all field methods and extraction methods, allow to obtain the soil solution but its chemical composition is not "real".