

# REVISTA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

VOLUME XXV

NÚMEROS 3 E 4

JUL./DEZ. 2002

SOCIEDADE PORTUGUESA DA CIÊNCIA DO SOLO

## 1º CONGRESSO NACIONAL DAS CIÊNCIAS DO SOLO

Instituto Superior de Agronomia  
27 a 29 de Junho de 2001

### EDIÇÃO ESPECIAL

Coordenada por Manuel A. V. Madeira

SOCIEDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DE PORTUGAL

Fundada em 1903

Lisboa — Portugal

# REVISTA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

(Fundada em Janeiro de 1903 sob o nome de "Revista Agronómica")

## Conselho Científico

Ferrão, J.E.M. (Coordenador)

Almeida Alves, J.; Almeida Monteiro, A.J.; Amaro, P.; Avilez, F.; Barradas, M.A. Carvalho Guerra; Curvelo Garcia, A.S.; Ferreira, A.G.; Fitas da Cruz, V.M.; Leitão, A.B.; Marques, M.R.; Mexia, J.T.; Moreira, N.T.; Monjardino, R.M.; Oliveira, S.; Ortiz-Canavate, J.; Pereira, L.S.; Pinto, P.A.; Portugal, A.V.; Quelhas dos Santos, J.; Radich, M.C.; Reffega, A.G.; Ricardo, C.P.; Santos, P.O.P.; Santos Júnior, A.G.; Semedo, C.B.; Sequeira, E.; Sequeira, O.; Silva, A.D.; Soveral Dias, J.C.; Teles, G.R.; Viegas, W.S.

## Conselho de Redacção

Castro, A.P., Marques, M.M., Coelho, J.M., Neto, M.C.

---

Depósito Legal n.º 125074/98

ISSN: 0871-018X

Registo no Ministério da Justiça — Secretaria Geral

Publicação Periódica

Reprodução autorizada com referência à origem

Composto e impresso por Grafilinha, Lda.

Horário de Funcionamento da Secretaria

2.ª a 6.ª Feiras — 14 às 17,30

PEDE PERMUTA

DÉSIRE L'ÉCHANGE

EXCHANGE DESIRED

Preço deste número — €25,00

Números anteriores: Preço de capa actualizado

Aos sócios da SCAP a Revista é distribuída gratuitamente

Propriedade da  
SOCIEDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DE PORTUGAL

Rua da Junqueira, n.º 299 — Telef.: 21 363 37 19

1300-338 LISBOA — PORTUGAL

<http://agricultura.isa.utl.pt/scap>

# Caracterização do fósforo em solos de Portugal

## Phosphorus characterization in soils from Portugal

M. Arrobas<sup>1</sup> & J. Coutinho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escola Superior Agrária de Bragança, apart 172, 5301-855 Bragança (marrobas@ipb.pt)

<sup>2</sup>Secção de Edafologia, UTAD, apart 202, 5000-911 Vila Real (j\_coutin@utad.pt)

### RESUMO

O método de fraccionamento de Hedley *et al.*, 1982 foi aplicado a 150 amostras de solos que cobrem a quase totalidade do território português, com o objectivo de caracterizar o fósforo nas principais unidades pedológicas do país. As amostras de solos foram divididas em 3 grupos: G1, caracterizadas por valores de pH em água inferiores ou iguais a 5,5; G2 com valores de pH superiores a 5,5, sem carbonatos; G3, com valores de pH superiores a 5,5 com carbonatos. No que respeita ao valor de P total, verificou-se ser o grupo de solos G3 o que possuía menor valor médio de P total (PT) (482 mg P kg<sup>-1</sup>) e G2 o de maior valor (954 mg P kg<sup>-1</sup>). O teor médio dos solos mais ácidos G1 foi de 753 mg kg<sup>-1</sup> de P. Os valores de P orgânico obtidos foram reduzidos relativamente aos valores de P inorgânico. O teor total variou entre 7% em G3 e 22% em G1. No que respeita aos valores de P inorgânico, a quantidade mais disponível para as plantas, extraída nas fracções resina e NaHCO<sub>3</sub>, foi de 6% de PT para G3, 8% de PT para G2 e 9% de PT para G1. De um modo geral, a fracção mais abundante foi a fracção residual, correspondente ao fósforo mais estabilizado, extraído numa digestão perclórica. Este representa 27% de PT em G2, 33% de PT em G1, 40% de PT em G3. A segunda fracção inorgânica mais abundante foi a extraída com NaOH, repre-

sentando fósforo associado ao ferro e alumínio, o que está de acordo com a natureza ácida da maioria dos solos portugueses. Foi em G2 que atingiu o maior valor (29% de PT), sendo mesmo superior ao valor de P estabilizado (27%). O fósforo extraído com HCl, fundamentalmente associado ao cálcio, revelou a sua maior proporção nos solos G3 (38% de PT) e a menor proporção em G1 (6% de P total).

### ABSTRACT

The soil's phosphorus characterisation was carried out by the method of fractionation of Hedley *et al.*, 1982, in 150 topsoil samples which cover almost all the territory of Portugal. The samples were separated in three groups: i) G1- pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> less than 5,5; ii) G2- pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> greater than 5,5 without carbonates and iii) G3- pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> greater than 5,5 with carbonates. Regarding the total P (TP) values, the G3 soils showed the lowest mean value (482 mg P kg<sup>-1</sup>) and the G2 showed the highest value (954 mg P kg<sup>-1</sup>). The mean TP value in most acid soils (G1) was 753 mg kg<sup>-1</sup>. It was verified that the organic P values were lower in comparison to the inorganic P. The total organic P varied between 7% of TP in G3 soils and 22% in G1. In regards to the inorganic P values, the most significant quantity to plant growth, extracted in resin and NaHCO<sub>3</sub> fractions,

was 6% of TP in G3 soils, 8% of TP in G2 and 9% of TP in G1 soils. Among all the phosphorus fractions of soils the most abundant quantity was the residual fraction (P more stabilised) determined with the perchloric digestion. This fraction represents 27% of TP in G2, 33% of TP in G1 and 40% of TP in G3. The second major inorganic fraction was extracted with NaOH, which represents P bounded with iron and aluminum, that is related with the acid reaction of the majority of Portuguese soils. The G2 soils showed the highest value (29% of TP). The P extracted with HCl, especially associated with calcium, revealed its higher values in G3 soils (38% of TP) and the lower proportion in G1 (6% of TP mean value).

## INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento importante para a nutrição das plantas, sendo frequente a necessidade de o aplicar aos solos agrícolas na forma de fertilizantes. A falta de critério na sua aplicação poderá, em determinadas circunstâncias, conduzir a problemas de natureza ambiental, nomeadamente ao acréscimo da produtividade biológica das águas superficiais. A intensidade dos fenómenos terá tendência a aumentar em situações relacionadas com solos naturalmente pobres neste nutriente, como é o caso da maioria dos solos portugueses. Acrescem, ainda, fenómenos relacionados com a reorganização que o fósforo aplicado ao solo sofre ao reagir com diversos compostos, que resultam numa diminuição real da quantidade potencialmente disponível para as plantas. Por outro lado, a aplicação racional de fertilizantes fosfatados poderá contribuir, de um modo geral, para poupar reservas que, de acordo com a *International Industry Association* (1998) têm, para todo o globo, à excepção de Marrocos, uma duração infe-

rior a 100 anos. Por estes motivos, é imprescindível proceder a uma gestão criteriosa do fósforo do solo, mas tal só será ser possível após a identificação dos reservatórios pelos quais se distribui o fósforo do solo.

O método de fraccionamento de Hedley *et al.* (1982) tem sido, nos últimos anos, o método preferencialmente adoptado para caracterizar o fósforo do solo e, de acordo com os próprios autores, surgiu com a necessidade de encontrar um compromisso entre a identificação dos compostos fosfatados individuais e a sua dinâmica no solo. A principal vantagem atribuída a este fraccionamento é o facto de a mesma amostra ser sequencialmente tratada com vários reagentes de crescente poder solubilizante e, como resultado, se poder estabelecer a proporção de P lábil, P inorgânico (Pi) e P orgânico (Po) não ocluso e Pi e Po ocluso, numa diminuição sequencial de disponibilidade efectiva de P para as plantas.

Neste fraccionamento, a extracção com resina de troca aniónica simboliza uma extracção proporcional à realizada pelas plantas, representando o P extraído a fracção mais biodisponível (Dalal & Hallsworth, 1976; Hedley *et al.*, 1982; Schoenau *et al.*, 1989) ou fósforo de troca (Trasar-Cepeda *et al.*, 1990). De um modo geral, foram sempre obtidas boas correlações entre P retirado pelas resinas e a absorção das plantas em vários tipos de solos (Arrobas *et al.*, 2000).

O fósforo extraído com bicarbonato representa ainda P lábil, adsorvido nas superfícies dos colóides do solo (Tiessen *et al.*, 1984; Smeck, 1985; Schoenau *et al.*, 1989; Nieves, 1996) ou P biologicamente disponível (Sharpley & Smith 1995; Sharpley, 1996). Este extractante retira, também, P orgânico lábil que, após sofrer o processo de mineralização, se poderá tornar numa fracção muito importante para algumas espécies (Bowman & Cole, 1978; Tate *et al.*, 1991; Schoenau & Huang, 1991). Por este

motivo, Hedley *et al.* (1982) designaram este P de Po lábil e Po ligado às superfícies internas dos agregados do solo.

No que respeita ao terceiro passo da extracção, efectuado com NaOH, é retirado P ainda não ocluso (Walker & Syers, 1976), mas menos disponível para o estabelecimento e manutenção do equilíbrio com o P da solução do solo, o qual está, essencialmente, retido pelos componentes das superfícies do solo com ferro e alumínio (Ryden *et al.*, 1977; Tiessen *et al.*, 1984; Smeck, 1985; Wager *et al.*, 1986; Schoenau *et al.*, 1989). A solução alcalina de NaOH é, ainda, eficiente na extracção de formas orgânicas fosfatadas, em especial do inositol fosfato, forma fosfatada orgânica que poderá ter um contributo potencialmente mais importante para a nutrição vegetal (Kuo, 1996).

A extracção com hidróxido de sódio associado a ultra sons permite um acesso a compostos fosfatados oclusos por compostos de ferro e alumínio (Tiessen *et al.*, 1984; Sharpley & Smith, 1995; Sharpley, 1996) e também por carbonatos (Smeck, 1985). A acção é semelhante para P orgânico ocluso.

O fósforo extraído com HCl representa, sobretudo, P associado ao cálcio (Hedley *et al.*, 1982).

O fósforo resultante da precipitação promovida por concentrações elevadas em P (Sample *et al.*, 1980), ligado ao cálcio ocluso noutros minerais sem P estrutural (Smeck, 1985; Sharpley, 1996), ou em formas orgânicas muito estáveis, (ácidos húmicos e outros constituintes do húmus) só poderá ser extraído através de tratamentos severos como as digestões ácidas associadas a temperaturas elevadas. Por isso, esta fracção extraída na digestão perclórica recebe a designação de P residual.

O objectivo deste trabalho consistiu em caracterizar o fósforo dos solos portugueses através da quantificação das fracções da sequência Hedley *et al.* (1982).

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 150 amostras de solos da camada mais superficial (0-20 cm) colhidas por todo o território nacional (Figura 1).

As amostras foram secas ao ar, passadas por um crivo de 2 mm e analisadas (Quadro 1). Foram ainda classificadas de acordo com a FAO (Quadro 2). Os métodos utilizados para a caracterização físico-química foram: análise granulométrica, efectuada pelo método da pipeta de Robinson (Silva, 1967); bases de troca pelo método que usa acetato de amónio a pH 7 (Houba *et al.*, 1995); teor em matéria orgânica pelo método Walkley-Black (Shulte, 1980); pH em água (1:2,5); teor em carbonatos pelo método descrito por Van Reeuwijk (1993); ferro e alumínio pelo método de oxalato de amónio (McKeague & Day, 1966. Todos os solos foram submetidos ao fraccionamento de Hedley *et al.* (1982) (Figura 2).

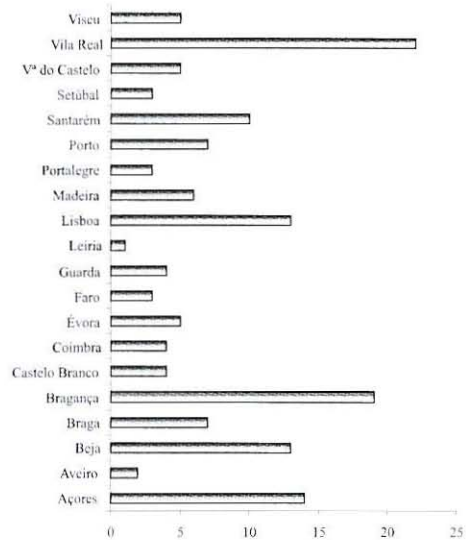


Figura 1- Frequência das amostras por distritos

Sendo o pH a principal característica determinante na solubilidade do fósforo (Hsu & Jackson, 1960), os solos foram divididos em três grupos: solos com pH igual ou inferior a 5,5 (G1), solos sem carbonatos com pH superior a 5,5 (G2) e solos com carbonatos (G3) (Quadro 2). Esta divisão está relaciona-

da com problemas associados à toxicidade de alumínio nos solos de pH inferior a 5,5 (Coutinho, 1989) e com problemas associados à presença de calcário activo (Thomas, 1996), que resultam na diminuição da disponibilidade de micronutrientes e macronutrientes, nomeadamente o fósforo.

QUADRO 1- Variação nas principais características dos solos

Característica	Máximo	Mínimo	Média
Areia(%)	97,4	8,2	59,31
Limo (%)	56,5	0,1	20,2
Argila(%)	73,5	1,5	20,5
CTC (cmol <sub>(+)</sub> kg <sup>-1</sup> )	57,6	1,1	4,8
Matéria Orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	212,8	2,3	27,8
PH (H <sub>2</sub> O)	8,84	4,1	6,03
CaCO <sub>3</sub> (%)	50,88	0,0	2,43
Fe <sub>oxalato</sub> (%)	1,35	0,014	0,4
Al <sub>oxalato</sub> (%)	2,1	0,012	0,26

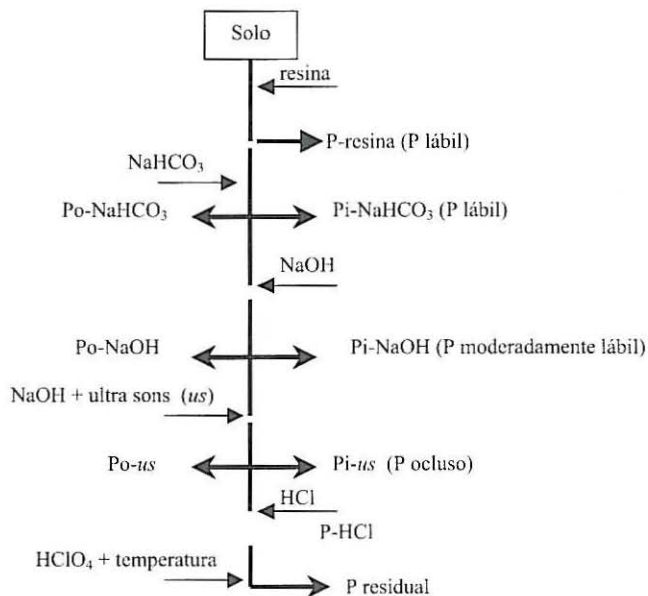


Figura 2- Sequência de fraccionamento de Hedley *et al.*(1982)

No tratamento estatístico dos resultados foram identificados valores máximos, mínimos e médios para o conjunto dos 150 solos

soma de cada uma das fracções inorgânicas e orgânicas de toda a sequência do fraccionamento. No conjunto dos solos analisados,

QUADRO 2- Distribuição das amostras de solos por famílias pedológicas e por grupos pH

Família pedológica	Grupo pH			
	G1	G2	G3	TOTAL
Podzols	2	3	-	5
Andossolos	5	6	-	11
Antrossolos	6	1	1	8
Leptossolos	5	2	-	7
Luvissolos	7	5	8	20
Regossolos	1	3	2	6
Alissolos	1	3	-	4
Cambissolos	29	9	4	42
Fluvisolos	8	7	5	20
Solonchaks	-	-	2	2
Feozemes	1	1	-	2
Vertissolos	1	1	13	15
Calcissolos	-	-	6	6
Arenossolos	-	-	2	2
<b>TOTAL</b>	<b>66</b>	<b>41</b>	<b>43</b>	<b>150</b>

e para os grupos pH considerados. Foram estabelecidos quartis, avaliada a dispersão de resultados e feita análise de casos isolados.

Foram comparados valores de P entre si e com algumas características dos solos por recurso a correlações, regressões lineares simples e múltiplas. Os valores médios de P em cada fracção e por grupos pH de solos foram comparados recorrendo à análise de variância, teste Tukey-Kramer e teste t de Student.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### P total

O valor de P total é contabilizado pela

cerca de 85% possui valores de P total (PT) inferiores a 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 3). Acima deste valor encontram-se todos os solos com características ândicas, devido à sua grande riqueza em compostos de ferro e alumínio não cristalinos, que possuem um elevado poder de retenção de P (Wada, 1985).

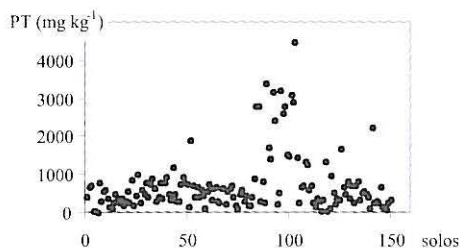


Figura 3- Distribuição de P total nos solos em estudo

Foram os solos de pH mais adequado ao desenvolvimento das plantas (G2), provavelmente, também, os mais fertilizados, os que mostraram maiores valores de PT, com um valor médio de 954 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 4).

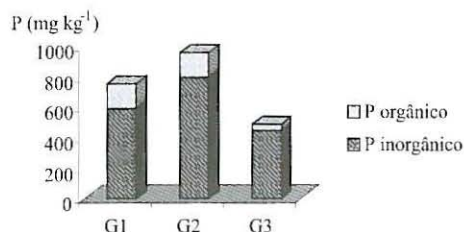


Figura 4 – Valores de P total por grupos pH de solos

de 753 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 4).

Numa primeira apreciação global aos resultados obtidos em cada fracção (Quadro 3), pode concluir-se que a fracção mais abundante em P é a residual, representando 33% do valor médio de PT do conjunto das amostras em estudo (Figura 5).

A segunda fracção mais abundante é a fracção inorgânica extraída com NaOH, que representa P associado ao ferro e ao alumínio. Estes resultados estão de acordo com a predominância de solos ácidos no território português (Quadro 2).

QUADRO 3– Variação dos teores em P (mg kg<sup>-1</sup>) nas diferentes fracções Hedley *et al.* (n=150)

Fracção	Formas	Máximo	Mínimo	Média	Desv. Pad.
Resina (P lábil)	I	224,3	0,13	19,869	32,3
NaHCO <sub>3</sub> (P lábil)	I O	546,12 156,03	0,26 0,1	38,95 23,72	70,746 30,042
NaOH (P-Fe/P-Al) (Mod.Lábil)	I O	1856,4 806,03	0,5 0,24	161,951 80,822	274,76 131,688
NaOH <sub>fus</sub> (P ocluso)	I O	542,59 494,04	0 0,2	38,936 22,215	87,329 64,143
HCl (P-Ca)	I	1959,8	0	104,842	220,006
HClO <sub>4</sub> (P residual)		1009,1	5,3	236	193,661
Pti		4072,3	8,1	603,06	641,3
Pto		1357,6	1,4	127,32	211,41
PT		4467,3	13,4	730,38	772,93

I – inorgânico; O = orgânico; Pti – P total inorgânico; Pto- P total orgânico; PT- P total

A presença de carbonatos favorece a mineralização da matéria orgânica, o que poderá ter contribuído para o menor valor ( $p < 0,001$ ) médio de PT extraído no grupo G3 (482 mg kg<sup>-1</sup>). O grupo de solos mais ácidos (G1) registou um valor médio de PT

Quanto à natureza dos compostos fosfatados, o fósforo total inorgânico (Pti) representa 83% de todo o fósforo quantificado, ficando os restantes 17% associados a P orgânico (Po) (Figura 5). O significativamente menor valor médio de P orgânico total

registou-se em G3 (7% de PT). O maior valor (22% de PT) verificou-se no grupo de solos mais ácidos (G1) e é praticamente igual para G2 (Figura 4). As condições de acidez são favoráveis à acumulação de matéria

nos diferentes tipos de solos sujeitos a diversas condições climáticas (Harrison, 1987) que condicionam as características edáficas. Os valores mais elevados pertencem a solos oriundos das ilhas da Madeira e

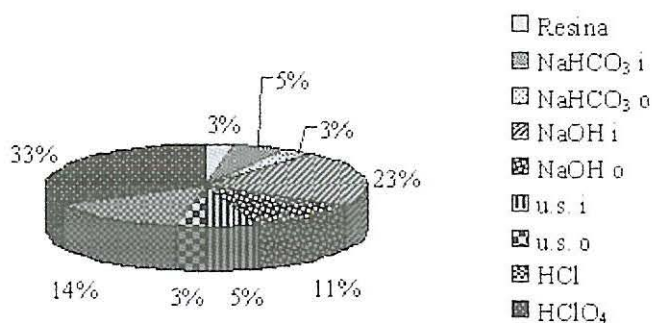


Figura 5- Distribuição média do fósforo pelas fracções da sequência Hedley *et al.* (1982)

orgânica e a presença de carbonato de cálcio favorece a sua mineralização, pelo que não seria de esperar encontrar quantidades significativas de Po no conjunto de solos G3 (Harrison, 1987; Zhang *et al.*, 1997).

### P orgânico

De acordo com a Figura 2, o P orgânico é avaliado nas fracções extraídas com NaHCO<sub>3</sub>, NaOH e NaOH associado a ultra-sons (NaOH<sub>us</sub>). A quantidade associada à fracção resina é praticamente nula (Hedley *et al.*, 1982), não sendo, por isso, avaliada. A quantidade associada à fracção extraída com HCl é, também, insignificante, já que as extracções alcalinas são eficientes na extracção de compostos orgânicos (Kuo, 1996).

No universo dos solos estudados, verificou-se uma grande diversidade no que respeita à riqueza em P orgânico avaliado, evidenciada pela amplitude de valores (um máximo de 1357,6 mg kg<sup>-1</sup> e um mínimo de 1,4 mg kg<sup>-1</sup>, para um valor médio de 127,32 mg kg<sup>-1</sup>) (Quadro 3). Esta grande variação de valores terá origem, fundamentalmente,

Açores, com características ândicas (Quadro 2). O mecanismo de acumulação de húmus envolve a interacção de alofana-matéria orgânica e matéria orgânica-alumínio, combinações que resultam na provável protecção da matéria orgânica contra o ataque dos microorganismos, dificultando o desaparecimento do húmus (Breemen & Buurman, 1998). Na ausência das alofanas, são os sesquióxidos de ferro e alumínio os compostos com papel mais relevante na protecção do húmus do solo (Wada & Higashi, 1976), o que está de acordo com a dominância de P orgânico extraído com NaOH, fracção que mais contribui para os 17% de P orgânico (Figura 5). As reacções entre os constituintes inorgânicos destes solos e o húmus resultam na formação de agregados que são estáveis, mesmo à vibração ultrasónica (Wada, 1985) e muito do fósforo destes compostos orgânicos só é avaliado na fracção residual.

Analisando individualmente cada fracção, verificou-se uma variação de P orgânico extraído com NaHCO<sub>3</sub> entre 0,1 e 156,0 mg kg<sup>-1</sup> (Quadro 3). Apesar desta amplitude,

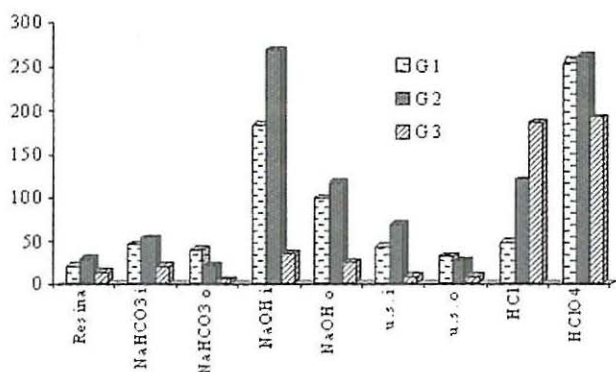
75% dos valores foram inferiores a cerca de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este fósforo representa P orgânico que sofre a mineralização primária (Santos, 1996; Linqvist *et al.*, 1997) sendo, por isso, o potencialmente mais disponível para a nutrição (Tate *et al.*, 1991; Shoenu & Huang, 1991). Os compostos fosfatados envolvidos deverão ser, essencialmente, açúcares fosfatados, compostos de glicerol fosfato, nucleótidos, fosfolípidos e ácidos nucleicos (Tate, 1984). Também os exsudados das raízes podem contribuir para o aumento de Po extraível com bicarbonato (O'Halloran *et al.*, 1987). De um modo geral, foram os solos pertencentes a zonas montanhosas (Serras da Estrêla, de Monteseinho, do Alvão e Gerês) os que revelaram os maiores valores de Po nesta fracção.

No que respeita a Po extraído com NaOH, verificou-se uma amplitude de valores situada entre 0,2 e  $806,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Quadro 3), com os valores mais frequentes situados entre 80 e  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ao contrário do verificado na fracção avaliada com  $\text{NaHCO}_3$ , os valores mais elevados correspondem agora aos solos com características ándicas. Estes resultados poderão explicar-

-se pelo facto de nos solos de montanha se poder encontrar maior quantidade de compostos menos resistentes à mineralização, mas acumulados devido às naturais condições de acidez do solo, enquanto que nos solos de origem vulcânica a matéria orgânica se encontra estabilizada nos referidos compostos metálicos, essencialmente de natureza amorfa.

O P orgânico extraído com NaOH está, normalmente, ocluso, ou seja, protegido com óxidos de ferro e alumínio (Tiessen *et al.*, 1984), sujeitos a processos de transformação a longo prazo (Wager *et al.*, 1986). Os valores oscilaram entre 0,2 e  $499,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo 90% dos valores inferiores a cerca de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores mais elevados correspondem aos solos de origem vulcânica, o que está de acordo com os pressupostos já referidos.

A análise do fósforo em cada fracção nos grupos pH previamente estabelecidos (Figura 6) evidencia os sistemáticos e significativamente menores valores de P orgânico em G3. É de salientar, ainda, a dominância de Po mais lábil relativamente a Po ocluso.



**Figura 6-** Distribuição de P pelas diferentes fracções fosfatadas por grupos pH (letras iguais em cada fracção, por grupo pH, significam ausência de diferenças significativas ao nível de 5%; letras a cheio referem-se a Po)

Na tentativa de identificar características do solo determinantes na definição de  $P_o$ , foram estabelecidas relações entre o valor de  $P_{to}$  avaliado e alguns parâmetros dos solos. Identificaram-se relações significativas entre  $P_{to}$  e os teores em matéria orgânica (m.o.), o ferro e o alumínio. Foi o alumínio extraível com oxalato o que se revelou como característica mais significativa na relação com  $P_o$ , o que está de acordo com as observações de Breemen & Buurman (1998) já referidas. As relações podem observar-se nas equações seguintes:

$$P_{to} = -12,47 + 5,034 \text{ m.o.}$$

$$P_{to} = -77,02 + 3,367 \text{ m.o.} + 277,34 \text{ Fe}$$

$$P_{to} = -25,65 + 0,18 \text{ m.o.} - 2,09 \text{ Fe} + 573,8 \text{ Al}$$

$$P_{to} = -23,38 + 581,86 \text{ Al}$$

$$r^2 = 0,36 \quad \text{Eq. 1}$$

$$r^2 = 0,52 \quad \text{Eq. 2}$$

$$r^2 = 0,79 \quad \text{Eq. 3}$$

$$r^2 = 0,79 \quad \text{Eq. 4}$$

Os resultados são ainda suportados pela relação significativa e positiva verificada entre os teores de matéria orgânica e os teores em alumínio extraído com oxalato ( $r^2=0,44$ ;  $p<0,001$ ). Os teores de Al e matéria orgânica contribuem, ainda, para justificar os maiores valores de  $P_o$  em G1 e G2 relativamente a G3 (Figura 6).

### P inorgânico

O valor de P total inorgânico ( $P_{ti}$ ) é contabilizado a partir do somatório dos valores de P avaliados nas fracções resina,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}_i$ ,  $\text{NaOH}_{us}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HClO}_4$ . No Quadro 3 pode ver-se, também, a variação global dos valores de P em cada uma destas fracções em que é de realçar a grande amplitude nos valores obtidos. O valor máximo de  $P_{ti}$  é de 4072,3  $\text{mg kg}^{-1}$ , pertencente a um solo de origem vulcânica, sendo o valor mínimo de 8,1  $\text{mg kg}^{-1}$ . A fracção mais abundante é, como já foi referido, a fracção residual, logo seguida da fracção extraída com  $\text{NaOH}$ . Estas duas fracções constituem

68% do valor de  $P_{ti}$  e a fracção inorgânica mais lábil ( $\text{P-resina}$  e  $\text{P-NaHCO}_3$ ) constitui, apenas, 9% de toda a quantidade de P inorgânico. O valor médio de  $P_{ti}$  (603  $\text{mg kg}^{-1}$ ) deve-se, fundamentalmente, à presença de solos com características ândicas, uma vez que a sua exclusão do conjunto dos 150 resulta num abaixamento do valor médio para cerca de metade.

A fracção extraída com resina representa a mais reduzida das fracções inorgânicas. Os valores mais frequentes conseguidos nesta primeira extracção elevam-se até 25  $\text{mg kg}^{-1}$ . Cerca de 75% dos valores são inferior-

res a este valor e o valor médio situa-se perto de 20  $\text{mg kg}^{-1}$  (Quadro 3). Os valores mais elevados, com um máximo de 224,3  $\text{mg kg}^{-1}$ , correspondem, na sua maioria, aos solos de origem vulcânica, embora outros solos, sujeitos a práticas de fertilização frequente, estejam também incluídos no grupo de solos mais ricos neste tipo de P.

No que respeita a P extraído com  $\text{NaHCO}_3$ , a grande dispersão de valores expressa no Quadro 3 deve-se, em grande parte, aos solos com maior capacidade de retenção de P. Cerca de 75 % dos valores são inferiores a 50  $\text{mg kg}^{-1}$ , bastante inferiores ao máximo de 546,1  $\text{mg kg}^{-1}$ . No grupo dos solos com maiores valores identificaram-se outros solos diferentes dos que possuem características ândicas, colocando-se mais uma vez a hipótese de que a maior riqueza de P nesta fracção se deve à prática da adubação. Trata-se da fracção com maior grau de correlação ( $r=0,93$ ), com a fracção resina (Quadro 4), confirmando a proximidade da natureza química do P avaliado nas duas fracções (Sharpley, 1996).

Deve notar-se que serão os solos com maiores valores de P muito lábil, obtidos nas duas primeiras fracções, aqueles que constituirão maiores riscos para a poluição ambiental, uma vez que este fósforo, através da escorrência superficial das águas de precipitação, poderá contribuir para a eutrofização dos cursos de água e, em menor extensão, para a poluição dos lençóis freáticos.

Os valores mais elevados de fósforo ex-

$$P\text{-resina} = 3,80 + 0,47 P_i\text{-NaHCO}_3 - 0,01P_i\text{-NaOH}; \quad r^2 = 0,88 \quad \text{Eq.5}$$

traído com NaOH  $\text{mg kg}^{-1}$  verificaram-se exclusivamente no grupo dos solos com características ândicas. O valor máximo foi de 1856,4, mas 75 % dos valores situam-se abaixo de 160  $\text{mg kg}^{-1}$ . Não se tratando de fósforo muito lábil, verificou-se, no entanto, uma relação significativa e positiva desta fracção com as fracções extraídas com resina e bicarbonato, expressa na equação 5. Esta fracção explica 66% na variação de  $P_i\text{-NaHCO}_3$  (Quadro 4).

As relações significativas verificadas entre as três primeiras fracções inorgânicas extraídas (Quadro 4) apontam no sentido de constituírem um factor Quantidade para o fósforo.

O fósforo ocluso por óxidos de ferro e alumínio ou por carbonatos, representado por aquele que é extraído com NaOH e ultrasons, constitui 6% de P inorgânico total. Os valores oscilam entre 0 e 542,6  $\text{mg kg}^{-1}$ , com cerca de 75% dos valores inferiores a 25  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os maiores valores correspondem ainda ao grupo de solos com características ândicas. Apesar de se tratar de P ocluso, esta fracção apresenta uma correlação significativa e positiva com as fracções mais lábeis (Quadro 4). Estes resultados apontam no sentido de que as fracções mais estáveis poderão ser importantes para a reposição de P nos reservatórios mais lábeis, especial-

mente em sistemas não fertilizados (Beck & Sanchez, 1994).

Foi a extracção com HCl que revelou a maior amplitude de valores. Estes variaram entre 0 e cerca de 1960  $\text{mg kg}^{-1}$  de P (Quadro 3). No entanto, 75% dos valores são inferiores a 100  $\text{mg kg}^{-1}$ . O grupo dos solos com maiores valores inclui alguns solos do território continental, função do seu material originário, como é o caso de um Arenossolo do Litoral Centro do País, res-

ponsável pelo maior valor. Este P associado ao cálcio não apresentou nenhuma relação significativa com as outras fracções, à excepção da relação com P-resina (Quadro 4) significando, provavelmente, que esta última fracção retira algum P associado ao cálcio em solos com fosfatos de cálcio solúveis (Mattingly, 1975) e em solos derivados ou ricos em calcário (Roboredo *et al.*, 1999).

O fósforo contido na fracção residual, avaliado após a digestão perclórica das amostras, representa 40% de  $P_{ti}$ . O valor máximo registado foi de 1009,0  $\text{mg kg}^{-1}$  de P e o valor mínimo foi de 5,3  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os valores mais frequentes situaram-se entre 100 e 200  $\text{mg kg}^{-1}$ . À semelhança do verificado para a maioria das fracções anteriormente avaliadas, o grupo de maiores valores é constituído por solos de características ândicas.

Embora esta fracção seja, neste trabalho, contabilizada como P inorgânico, há que salientar que parte poderá ter origem em compostos orgânicos muito estabilizados por processos já referidos a propósito do P orgânico, aos quais não foi possível ter acesso nas fracções anteriores. Embora se trate de P mais estabilizado, apresenta também relações significativas e positivas com as fracções mais lábeis (resina e  $\text{NaHCO}_3$ ) (Quadro 4), o que sugere alguma importân-

QUADRO 4- Matriz de correlação entre as várias fracções fosfatadas da sequência extractiva

Variável	resina	Bic i	Bic o	NaOH i	NaOH o	us i	us o	HCl	HClO <sub>4</sub>	Pti	Pto	PT
resina	1,00											
Bic i	0,93	1,00										
Bic o	n.s.	0,28	1,00									
NaOH i	0,72	0,81	0,38	1,00								
NaOH o	n.s.	n.s.	0,66	0,52	1,00							
us i	0,30	0,39	0,45	0,76	0,80	1,00						
us o	n.s.	n.s.	0,58	0,28	0,87	0,72	1,00					
HCl	0,22	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,00				
HClO <sub>4</sub>	0,24	0,30	0,28	0,60	0,60	0,76	0,59	n.s.	1,00			
Pti	0,65	0,71	0,32	0,89	0,57	0,79	0,40	0,49	0,77	1,00		
Pto	n.s.	n.s.	0,73	0,47	0,98	0,79	0,93	n.s.	0,59	0,52	1,00	
PT	0,57	0,63	0,47	0,86	0,74	0,87	0,59	0,42	0,80	0,97	0,71	1,00

n.s. - não significativo ao nível de 1%

Bic i- NaHCO<sub>3</sub>i; Bic o- NaHCO<sub>3</sub>o

cia desta fracção na reposição de P nos reservatórios mais disponíveis para as plantas (Nair, 1996), a longo prazo.

No que se refere à comparação dos valores de P obtidos em cada fracção entre os diferentes grupos pH, constatou-se que foi o grupo 3 aquele que, à excepção de P extraído com HCl, possuía menores valores de P (Figura 6). Ainda à excepção da fracção extraída com HCl, a maior proporção de P em cada fracção nos grupos G1 e G2 poderá ter origem nos fertilizantes aplicados ao solo. As reacções decorrentes da aplicação de fertilizantes deverão ocorrer, fundamentalmente, nas fracções mais lábeis (Tiessen *et al.*, 1984).

Os compostos com Fe e Al aparecem como factores mais importantes na imobilização do P. A relação estabelecida entre P extraído com ultra sons e os teores de Fe e Al resultou num valor de r de 0,700 ( $p < 0,001$ ). No que respeita à relação entre P residual e os teores de Fe e Al verificaram-se valores de r de 0,700 e 0,600, respectivamente ( $p < 0,001$ ). No entanto, ao contrário do verificado para P orgânico,

parece ser agora o Fe o elemento mais significativo na estabilização de P. Os valores de r verificados para a relação entre Pti e Al e Pti e Fe foram de 0,450 e 0,630, respectivamente ( $p < 0,001$ ).

Verificou-se ainda que, de uma forma geral, quanto maiores fossem os teores em Fe e Al nos solos, menor era a quantidade de P-resina e P-NaHCO<sub>3</sub>, ou seja, menor seria a quantidade disponível para as plantas.

O Quadro 4 mostra que quase todas as fracções se encontram correlacionados entre si de forma significativa e positiva. A variação nos valores de r na sequência de fracções parece estar de acordo com a crescente força extractiva das soluções utilizadas neste método de fraccionamento.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho podem resumir-se da seguinte forma:

- O conjunto de solos de Portugal Continental revelou valores de P total inferiores

a 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Os valores superiores estão associados a solos com características ândicas. Outros solos diferentes dos que possuem características ândicas, com teores de P total acima daquele valor, poderão estar associados a práticas de adubação frequente. Foi o grupo de solos com pH superior a 5,5 e sem carbonatos o que revelou maiores valores de P total e o grupo de solos com carbonatos o que exibiu menores valores.

- A fracção mais abundante em P da sequência foi a fracção residual, que representa as formas de P mais estabilizadas. A segunda fracção mais representativa foi a extraída com NaOH, que representa P associado ao ferro e ao alumínio.

- O factor Quantidade para o fósforo parece ser constituído pelo somatório das quantidades extraídas nas fracções resina, NaHCO<sub>3</sub> e NaOH.

- O fósforo orgânico apresentou valores baixos e parece encontrar-se predominantemente associado a complexos organo-metálicos. A quantidade avaliada foi fundamentalmente P orgânico lábil, já que a fracção oclusa se revelou reduzida. O alumínio parece ser o principal catião responsável pela estabilização dos fosfatos orgânicos. O fósforo orgânico assumiu os maiores valores nos solos de características ândicas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Investigadora Maria Leonor Viseu Fernandes, pelo seu importante contributo na colheita das amostras de solos utilizadas neste trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arrobas, M., Coutinho, J., Sousa, R. & Fernandes, M. L. 2000. The effectiveness of AER membranes to assess the available P in acid, neutral and calcareous soils. *Proceedings 3rd International Crop Science Congress*. pp 2. Hamburg, Germany.
- Beck, M. A. & Sanchez, P. A. 1994. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleudult. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**: 1424-1431.
- Bowman, R.A. & Cole, C.V. 1978. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils. *Soil Science*, **125**: 95-101.
- Breemen, N.C. & Buurman, P. 1998. Formation of Andisols. In *Soil Formation*, pp. 271-289. Kluwer Academic Publishers.
- Coutinho M., J.F. 1989. *Acidez do Solo e Toxicidade do Alumínio. Calibração de métodos de avaliação da necessidade em cal*. Tese de Doutoramento, UTAD, Vila Real.
- Dalal, R.C. & Hallsworth, E.G. 1976. Evaluation of the parameters of soil phosphorus availability factors in predicting yield response and phosphorus uptake. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**: 541-546.
- Harrison, A.F. 1987. *Soil Organic Phosphorus*. A review of world literature. C.A.B. International, U. K.
- Hedley, M.J., Stewart, J.W. & Chauhan, B.S. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **6**: 970-976.
- Houba, V.J.G., van der Lee, J.J. & Novozamsky, I. 1995. *Soil Analysis Procedures*. Other procedures. Syllabus 5A, 6th ed. Dep. Soil Science Plant Analysis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Hsu, P.H. & Jackson, M.L. 1960. Inorganic phosphate transformation by chemical weathering in soils as influenced by pH. *Soil Science*, **90**: 16-24.

- International Fertilizer Industry Association. 1998. *The Fertilizer Industry, World Food Supplies and the Environment*. Paris.
- Kuo, S. 1996. Phosphorus. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, pp.869-919. SSSA. Book Series nº 5.
- Linguist, B.A., Singleton, P.W. & Cassman, K.G. 1997. Inorganic and organic phosphorus dynamics during a build-up and decline of available phosphorus in an ultisol. *Soil Science*, **162**: 254-264.
- Mattingly, G.E.G. 1975. Labile phosphate in soils. *Soil Science*, **119**: 369 - 375.
- McKeague, J.A. & Day, J.H.. 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, **46**: 13-22.
- Nair, K.P. Prabhakaran. 1996. The buffering power of plant nutrients and effects on availability. *Advances in Agronomy*, **57**: 237-287.
- Nieves, M. B. T. 1996. *Estado y disponibilidad del fosforo y del nitrogeno en ecosistemas forestales de la Sierra de Gata* (Sistema Central Español). Tese de Doutoramento. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.
- O'Halloran, I.P., Stewart, J.W.B. & Kachanoski, R.G. 1987. Influence of texture and management practices on the forms and distribution of soil phosphorus. *Can. J. Soil Sci.*, **67**: 147-163.
- Roboredo, M., Sousa, J. R. & Coutinho, J. 1999. Caracterização química do fósforo inorgânico extraído por membranas de troca em análises de rotina. *14º Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*, pp. 42. Pucon, Chile.
- Ryden, J.C., McLaughlin, J.R. & Syers, J.K. 1977. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, **28**: 72-92.
- Sample, E.C., Soper, R. J. & Racz, C. J. 1980. Reactions of phosphate fertilizers in soils. In F.E. Khasawneh, E.C. Sample & E.J. Kamprath (eds) *The Role of Phosphorus in Agriculture*. pp. 263-310. ASA, SSSA, CSSA, Madison.
- Santos, J. Q. 1996. *Fertilização. Fundamentos da Utilização de Adubos e Correctivos*. Colecção Euroagro. Publicações Europa-América.
- Schoenau, J. J. & Huang, W. Z. 1991. Anion-exchange membrane, water, and sodium bicarbonate extractions as soil tests for phosphorus. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*, **22**: 465-492.
- Schoenau, J. J.; Stewart, J. W. B. & Bettany, J. R. 1982. Forms and cycling of phosphorus in prairie and boreal forest soils. *Biogeochemistry*, **8**: 223-237.
- Schulte, E.E. 1980. Recommended soil organic matter tests. In Dhanke, W.C. (ed) *Recommended chemical soil tests procedures for the North Central Region*. Bull. 499 (revised). pp. 28-30. N. Dakota S U, Fargo.
- Sharpley, A.N. 1996. Availability of residual phosphorus in manured soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**: 1459-1466.
- Sharpley, A.N. & Smith, S.J. 1995. Nitrogen and phosphorus forms in soils receiving manure. *Soil Science*, **159**: 253-258.
- Silva, A. A. 1967. Determinação da textura do solo. Método da pipeta de Robinson. *Pedologia*, **2**: 129-139.
- Smeck, Neil E. 1985. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma*, **36**: 185-199.
- Tate, K. R. 1984. The biological transformation of P in soil. *Plant and Soil*, **76**: 245-256.
- Tate, K.R., Speir, T.W., Ross, D.J., Parfitt, R.L., Whale, K.N. & Cowling, J.C. 1991. Temporal variations in some plant and soil P pools in two pasture soils of

- widely different P fertility status. *Plant and Soil*, **132**: 219-232.
- Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. pp. 475-490. SSSA Book series n° 5.
- Tiessen, H., Stewart, J.W.B. & Cole, C.V. 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**: 853-858.
- Trasar-Cepeda, M.C., Gil Sotres, F. & Ojea, G. 1989. Relacion entre algunas propiedades físico-químicas y las fracciones de fósforo en suelos naturales de Galicia (NW España). *Anales de Edafología y Agrobiología*, **48**: 665-679.
- van Reeuwijk, L. P. 1993. *Procedures for Soil Analysis*. 4<sup>th</sup> ed. Institute of Soil Reference Information Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Wada, K. 1985. The Distinctive Properties of Andosols. *Advances in Soil Science*, **2**: 173-229.
- Wada, Koji & Higashi, T. 1976. The categories of aluminium- and iron-humus complexes in andosols determined by selective dissolution. *J. Soil Sci.*, **27**: 357-368.
- Wager, B. I., Stewart, J. W. B. & Moir, J. O. 1986. Changes with time in the form and availability of residual fertilizer phosphorus on chernozemic soils. *Can. J. Soil Sci.*, **66**: 105-119.
- Walker, T.W. & Syers, J. K. 1976. The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma*, **15**: 1-19.
- Zhang, M., Alva, A.K., Li, Y.C. & Calvert, D.V. 1997. Fractionation of iron, manganese, aluminum, and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**: 794-801.