

NOTA

FÓSFORO EXTRAÍDO PELA SOLUÇÃO DE MEHLICH-1 DETERMINADO POR COLORIMETRIA E ICP EM SOLOS DO SUL DO BRASIL⁽¹⁾

Leandro Bortolon⁽²⁾ & Clesio Gianello⁽³⁾

RESUMO

A adoção do ICP para análise de fósforo tem apresentado controvérsias, pois o valor determinado por essa técnica, muitas vezes, não é comparável com o obtido por colorimetria. Nos EUA, alguns laboratórios apresentam restrições à adoção dessa técnica, pelas seguintes razões: as recomendações de adubação em uso foram desenvolvidas empregando-se o método colorimétrico para a determinação do P; e as diferenças significativas têm sido obtidas entre os teores determinados por colorimetria e por ICP, pois, devido à alta temperatura do plasma, o ICP mede outras formas de P além do ortofosfato, atribuída ao P orgânico na solução. Este estudo teve por objetivo comparar os teores de P extraído do solo pela solução de Mehlich-1, determinado por colorimetria (COL) e por ICP, em 595 amostras de solos do Estado do Rio Grande do Sul, com amplas variações nas características físicas, químicas e mineralógicas. Os teores de P extraído, determinado por ICP e por COL, não diferiram estatisticamente ($r = 0,94$; $p < 0,001$). Não foi observada diferença estatística entre os teores de P determinado pelas duas técnicas em solos com teores de P menores do que 30 mg dm^{-3} . A diferença relativa (ICP/COL) não foi alterada pela textura, pelo teor de matéria orgânica, pelo pH e pelo índice SMP das amostras. As quantidades de P_2O_5 recomendadas para o milho tiveram alto grau de associação, e as doses não diferiram entre as técnicas de determinação. Com base nos resultados, pode-se concluir que a determinação do P disponível no solo, extraído pela solução de Mehlich-1, pode ser feita por ICP sem alterações nas tabelas de interpretação dos teores estabelecidos para o método colorimétrico, em solos do Estado do Rio Grande do Sul.

Termos de indexação: análise de solo, extração multielementar, determinação, multielementar.

⁽¹⁾ Trabalho financiado pelo projeto Laboratório de Análises de Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – FAURGS/UFRGS. Recebido para publicação em setembro de 2008 e aprovado em novembro de 2009.

⁽²⁾ Pós-Doutorando do Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 7712, CEP 91540-000 Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq. E-mail: leandro.bortolon@ufrgs.br

⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Solos, UFRGS. E-mail: cgianello@hotmail.com

SUMMARY: PHOSPHORUS EXTRACTED WITH MEHLICH-1 DETERMINED BY COLORIMETRIC AND ICP METHODS IN SOUTH BRAZILIAN SOILS

The adoption of ICP technique to determine P in soil testing has been questioned, due the values determined with this technique is not comparable that those determined with colorimetric method. In the USA, some laboratories are restricted to adopt the ICP technique due the follow reasons: the nutrient recommendations to plants were developed for colorimetric method for P determination; significantly differences have been obtained between P determined with colorimetric and ICP techniques, because the high plasma temperature can measure other P forms besides orthophosphate, attributed to organic P in solution. This study compared the P amounts extracted by Mehlich-1 solution and determined by COL and ICP techniques, in 595 soil samples from the state of Rio Grande do Sul (Brazil) with a wide range of soil physic, chemistry and mineralogic properties. The P amounts determined by ICP and COL did not differ statistically ($r = 0.94$; $p < 0.001$) in all soils and in the soils with P amounts $> 30 \text{ mg dm}^{-3}$. The relative difference (ICP/COL) was not affected by soil texture, pH, soil organic matter content, and potential acidity. The amounts of P_2O_5 recommendations to corn were similar, and not statistically different in both P determination methods. Based on the results, the available soil P extracted with Mehlich-1 solution can be determined with ICP technique being unnecessary modifications in the current P status interpretation table established for the colorimetric method for Southern Brazilian soils.

Index terms: soil test methods, universal extractant, multielementary determination.

INTRODUÇÃO

A solução de Mehlich-1 é utilizada para avaliação do P disponível para as plantas em solos do Estado do Rio Grande do Sul. O método de determinação de P é baseado na espectrometria de absorção molecular (colorimetria - COL). Em âmbito mundial, alguns laboratórios utilizam, alternativamente, a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma induzido (ICP) para a determinação simultânea de vários elementos.

A solução de Mehlich-1 (M_1) é utilizada para avaliação da disponibilidade de P para as plantas nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, além de vários outros Estados brasileiros. Essa solução foi proposta por Mehlich (1953) para a avaliação da disponibilidade de P, K e de outros nutrientes; a determinação do teor de P é feita por espectrometria de absorção molecular (colorimetria-COL). A determinação colorimétrica do P extraído é feita com a adição de molibdato de amônio, que reage com o fosfato na solução, formando um complexo fosfomolibdico. A solução de 1,2,4 amino-naftol-sulfônica é utilizada como solução redutora, conferindo coloração azul ao extrato. A cor da solução aumenta com a concentração de P extraído (Tedesco et al., 1995). A forma de P determinada por essa técnica é o ortofosfato.

As determinações individuais dos teores de P por COL e de outros elementos contidos no extrato requerem maiores tempo, diversidade de reagentes e custo de mão de obra. Atualmente, há a possibilidade de utilização da técnica analítica de espectrometria de emissão óptica por plasma induzido (ICP-OES), pela qual podem ser determinados vários elementos (inclusive o P), aumentando a eficiência do laboratório.

Essa técnica baseia-se na emissão óptica dos átomos excitados no plasma (8.000 a 10.000 °C), possibilitando a determinação simultânea de vários elementos (Mallarino, 2003). A solução (contendo moléculas) é injetada no plasma, vaporizada instantaneamente, dissociada e ionizada; por essa técnica, portanto, podem ser determinadas outras formas de P em adição ao ortofosfato. Por essa razão, o teor de P determinado por ICP, algumas vezes, é aproximadamente 50 % maior em relação ao determinado por COL. Algumas pesquisas indicam que o P adicional provém, principalmente, das formas orgânicas (Hylander et al., 1995; Eckert & Watson, 1996; Nathan et al., 2002; Sikora et al., 2005).

Nos EUA, a utilização da técnica do ICP em laboratórios de análise de solo expandiu-se rapidamente a partir do início dos anos 90 (Munter, 1990). A utilização da técnica do ICP para a determinação do teor de P é criticada porque os valores obtidos diferem entre os métodos, necessitando de alterações nas tabelas de interpretação dos teores de P no solo. Além disso, as doses de P_2O_5 recomendadas atualmente foram determinadas com a utilização da técnica colorimétrica. No entanto, há diversos trabalhos de calibração das doses de P_2O_5 recomendadas com base no teor de P no solo determinado por ICP, em alguns Estados do país (Mallarino, 2003; Pittman et al., 2005).

A utilização da técnica de ICP-OES em laboratórios de análise de solo é recente no Brasil, devido ao alto custo de aquisição e manutenção do equipamento e pela escassez de trabalhos de pesquisa que mostrem a eficiência dessa técnica em solos brasileiros. No Estado do Rio Grande do Sul, não foram observadas diferenças apreciáveis entre os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1 em alguns solos utilizando a técnica de ICP e por COL (Bortolon et al., 2007a,b),

necessitando-se ampliar essa verificação com maior abrangência de solos.

Os objetivos deste trabalho foram: (1) determinar a relação entre o P extraído pela solução de Mehlich-1 determinado por COL e por ICP em solos do Estado do Rio Grande do Sul; e (2) verificar possíveis diferenças nas recomendações de P_2O_5 para o milho, empregando a tabela de interpretação e as recomendações de adubação, utilizando-se os teores de P disponível determinados por colorimetria e por ICP.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Laboratório de Análises de Solo do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS. Foram utilizadas 595 amostras de solo representativas de diferentes regiões do Estado do Rio Grande do Sul, com ampla variação nas características físicas, químicas e mineralógicas, pertencentes às classes Latossolo, Argissolo, Cambissolo, Planossolo, Neossolo, Nitossolo, Vertissolo, Chernossolo, Luvisolo e Gleissolo (Quadro 1).

O P foi extraído conforme o método descrito por Tedesco et al. (1995). Foram utilizados 3 dm^{-3} de solo e 30 mL de solução extratora Mehlich-1. As amostras foram agitadas por 5 min em agitador horizontal com 120 oscilações por minuto e após decantação por 16 h. A determinação do P no extrato foi feita por dois métodos: colorimetria (Tedesco et al., 1995) e ICP (Sikora et al., 2005).

Os teores de P no solo foram determinados em triplicata no mesmo dia e em três dias diferentes, num total de nove repetições. Os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1, determinado pelos dois métodos, foram relacionados entre si, e as médias, comparadas pelo teste de comparação simples de médias pareadas (teste t). Foi determinado o coeficiente de correlação para verificar o grau de associação entre as variáveis. Foi feita a relação entre o P determinado pelas duas técnicas e os atributos do solo. Além disso, foram relacionadas as quantidades de P_2O_5 recomendadas para a cultura do milho (expectativa de rendimento

Quadro 1. Caracterização química e física de amostras dos solos utilizados no estudo⁽¹⁾

Parâmetro	pH	Índice SMP	Argila	MO
			— g dm^{-3} —	
Mínimo	4,2	4,9	60	7
Máximo	7,0	7,0	790	71
Média	5,4	5,9	360	37
Mediana	5,3	5,9	380	34

⁽¹⁾ Conforme Tedesco et al. (1995).

de 8,0 t ha^{-1}), de acordo com o teor de P no solo extraído pela solução de Mehlich-1, determinado por COL e por ICP, utilizando-se a tabela de interpretação estabelecida para o método colorimétrico (SBCS/NRS, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os coeficientes de variação entre repetições de determinações de P extraído pela solução de Mehlich-1 diferiram, sendo de 26 e 16 % para as técnicas COL e ICP, respectivamente. O menor coeficiente de variação da técnica do ICP pode ser atribuído à maior sensibilidade (menor limite de detecção - Quadro 2) e à menor variabilidade na sua execução. A maior variabilidade observada na determinação do teor de P por COL pode ser devido às diferenças no preparo de soluções, temperatura ambiente, pH e tempo decorrido entre a adição do redutor (ácido 1,2,4 amino-naftol sulfônico) e a determinação analítica. Essas interferências não são observadas na técnica do ICP, em que a solução extraída é vaporizada diretamente no atomizador. Os espectrômetros disponíveis atualmente no mercado apresentam técnica adequada para minimizar as fontes de variação intrínseca do equipamento, como transporte da solução para o nebulizador, potência do gerador de radiofrequência, vazão do argônio e do gás de corte, entre outros (Skoog et al., 2002; Boss & Fredeen, 2004).

Quadro 2. Amplitude dos teores de fósforo extraído do solo pela solução de Mehlich-1 determinado por colorimetria (COL) e por espectrometria de emissão ótica por plasma induzido ICP), em 595 amostras de solo do RS, e o limite de detecção dos métodos

Parâmetro	Teor de P no solo	
	COL ⁽¹⁾	ICP ⁽²⁾
	mg dm^{-3}	
	Todos os solos	
Média	8,4	9,6
Mínimo	2,0	0,6
Máximo	77,1	83,3
Mediana	5,7	6,6
	Solos com teor de P < 30,0 mg dm^{-3} (Mehlich-1)	
Média	6,9	7,4
Mínimo	2,0	0,6
Máximo	25,0	31,0
Mediana	5,6	6,4
Limite de Detecção	1,3	0,7

⁽¹⁾ Conforme Tedesco et al. (1995); ⁽²⁾ conforme Sikora et al. (2005).

Os teores de P determinado por COL variaram de 2,0 a 77,1 mg dm⁻³ e, por ICP, de 0,6 a 83,3 mg dm⁻³ (Quadro 2). A relação entre os teores de P determinado por COL e por ICP teve alto grau de associação ($r=0,94^{**}$) (Figura 1a). A distribuição de frequência das amostras corresponde a 26, 34, 16, 23 e 1 % nas classes Muito Baixo, Baixo, Médio, Alto e Muito Alto, respectivamente, estando 76 % delas abaixo da classe Alto. Conforme o Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SBCS/NRS, 2004), a quantidade de P₂O₅ recomendada para adubação em solos com teor de P na classe Muito Alto corresponde à exportada pelas culturas. Foi, portanto, estabelecida a relação entre os teores de P determinado por COL menores do que 30 mg dm⁻³ e os determinados por ICP (Figura 1b). Esse valor é o centro da faixa de variação dos teores de P da classe Alto. A relação entre o teor de P determinado por ICP e por COL (Figura 1b) teve alto grau de associação ($r = 0,84^{**}$), e os teores médios de P extraído pelas duas técnicas não diferiram

estatisticamente (Quadro 2), podendo ser utilizadas as duas técnicas de determinação de P no solo.

A separação dos solos por classes de argila (Figura 2) não alterou negativamente a correlação entre os teores de P determinados pelos dois métodos. Os coeficientes de correlação apresentaram alto grau de associação entre as variáveis, dentro de cada classe de argila, e os teores médios de P determinado por ambos os métodos não diferiram estatisticamente dentro deles (dados não mostrados). O teor de argila dos solos, portanto, não alterou a determinação do P por ICP. A relação feita entre a diferença relativa (ICP-COL) e os valores de pH e os teores de matéria orgânica apresentaram baixo grau de relação, sem significância estatística (dados não mostrados). Esse fato possibilita afirmar que as formas de P determinadas por ambos os métodos não diferem e que a solução de Mehlich-1 não extrai teores de P orgânico do solo. Embora houvesse variação de 6 % a mais nos teores de P determinado por ICP em solos argilosos (> 60 % de argila) comparado ao colorimétrico, em média, os valores não diferiram entre si pelo teste de comparação de médias (teste t).

Os trabalhos publicados comparando as duas técnicas de determinação de P extraído pela solução de Mehlich-1 são escassos (Milagres et al., 2007). Entretanto, para a solução de Mehlich-3, há diversos trabalhos que mostram diferenças entre elas. As diferenças são atribuídas a teores de matéria orgânica, valores de pH e textura do solo. Contudo, não há convergência entre os autores e as diferenças nem sempre são observadas para os mesmos atributos (Hylander et al., 1995; Eckert & Watson, 1996; Nathan et al., 2002; Mallarino, 2003; Sikora et al., 2005; Pittman et al., 2005). Nos Estados Unidos, o uso do ICP para análise de P no solo é criticado, pois a calibração dos teores no solo foi estabelecida com base no método colorimétrico. Diversos Estados americanos possuem a calibração feita para o P determinado por ICP; no entanto, alguns Estados utilizam uma equação de conversão dos teores de P determinado por ICP para o COL (Hylander et al., 1995; Eckert & Watson, 1996; Nathan et al., 2002; Mallarino, 2003; Sikora et al., 2005; Pittman et al., 2005).

Foi feita a relação entre as quantidades de P₂O₅ recomendadas para o milho (expectativa de rendimento de 8,0 t ha⁻¹), utilizando-se os teores de P determinado por COL e por ICP. Para essa relação foram utilizadas as amostras (532) com teores no solo menores que 30 mg dm⁻³. Nesse conjunto, as amostras foram divididas em seis intervalos de teores de P, determinados por COL: 2,0 a 4,0 mg dm⁻³; 4,0 a 8,0 mg dm⁻³; 8,0 a 12,0 mg dm⁻³; 12,0 a 14,0 mg dm⁻³; 14,0 a 20,0 mg dm⁻³; e > 20 mg dm⁻³. Após essa classificação, foi calculada a média dentro de cada intervalo; com os valores assim obtidos, foi feita a recomendação de adubação conforme a SBCS/NRS (2004). As relações entre as quantidades recomendadas de P₂O₅ para a cultura do milho apresentaram alto grau de associação e diminuíram

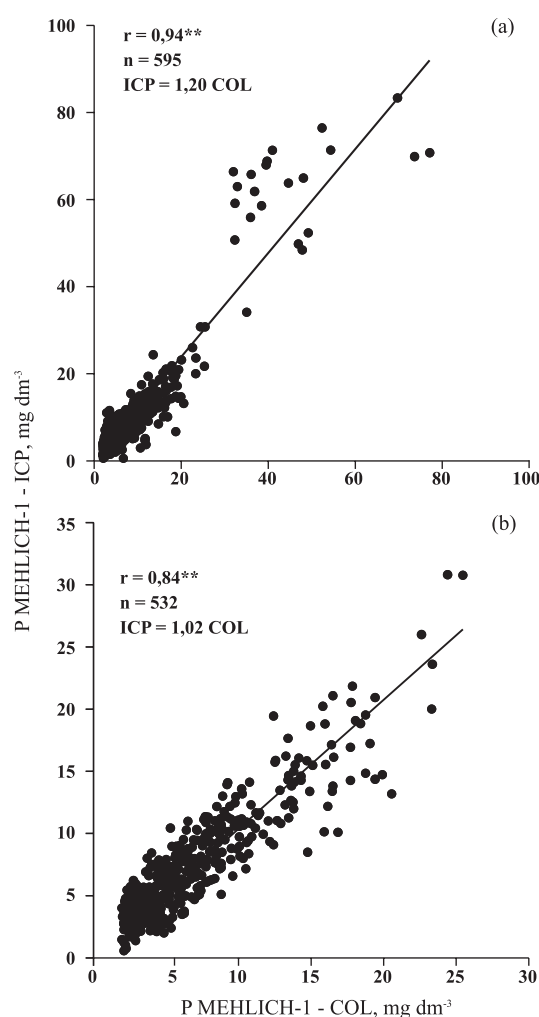


Figura 1. Relações entre os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1, determinado por COL e por ICP: (a) em todos os solos; (b) em solos com $p < 30$ mg dm⁻³.

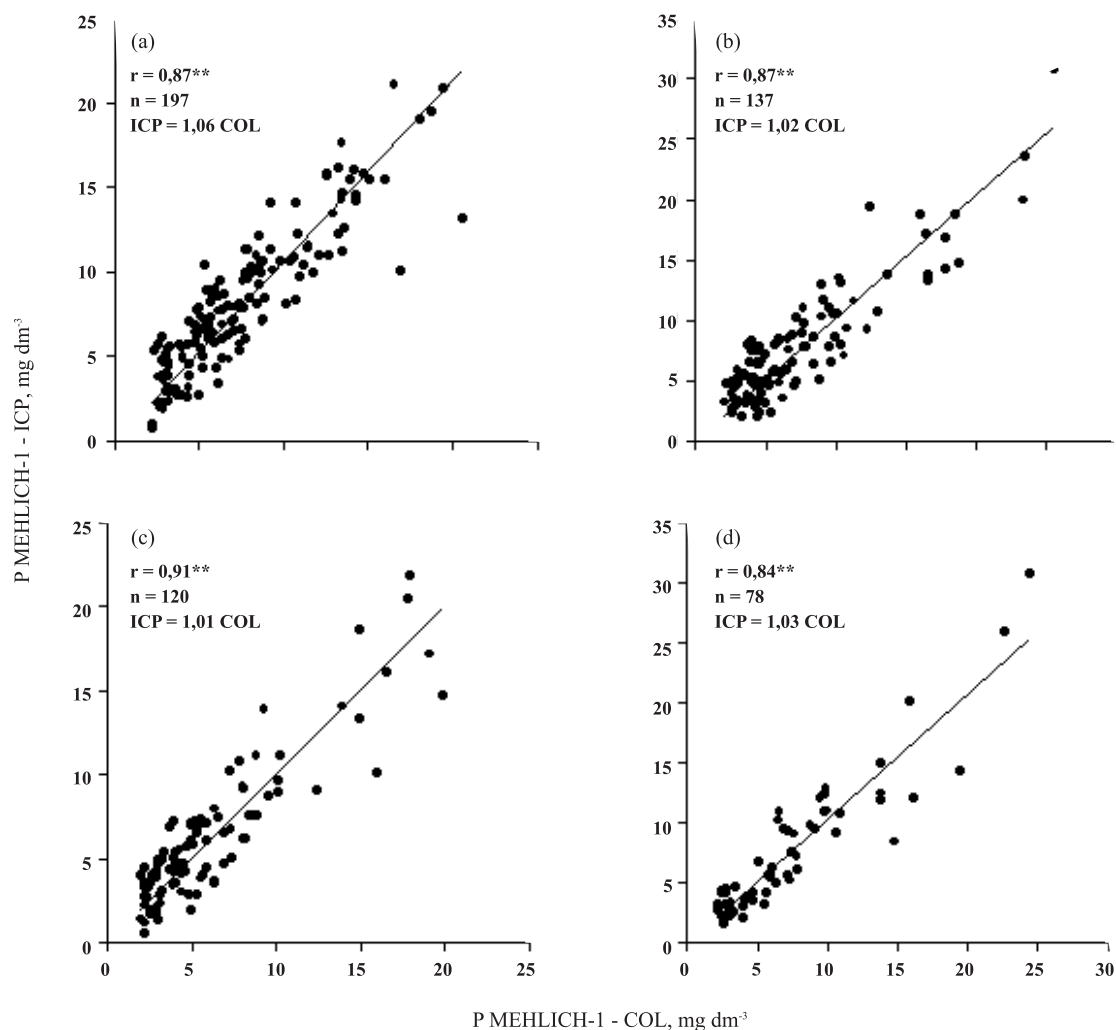


Figura 2. Relações entre os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1, determinado por colorimetria (COL) e por ICP, conforme as classes de textura: (a) classe 1: > 60 %; (b) classe 2: 40–60 %; (c) classe 3: 20–40 %; (d) classe 4: < 20 % de argila, respectivamente.

com o aumento do teor de P no solo (Figura 3). As quantidades médias de P_2O_5 recomendadas para a

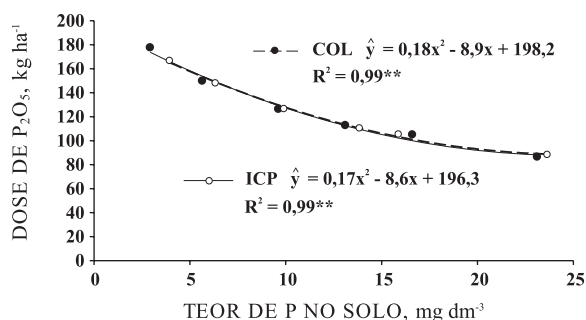


Figura 3. Relações entre os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1, determinado por colorimetria (COL) e por ICP, e as doses de P_2O_5 recomendadas para o milho (para uma expectativa de rendimento de $8,0 \text{ t ha}^{-1}$).

cultura do milho não diferiram entre os métodos de determinação de P. A separação dos solos por classes de argila não alterou a estimativa das doses (dados não mostrados). Os interceptos das equações de regressão ajustados para os dados não diferiram estatisticamente, sendo semelhantes para os dois métodos, independentemente da classe de argila. A tabela de interpretação do teor de P estabelecido pelo método colorimétrico pode ser, portanto, usada na interpretação dos valores de P determinado por ICP, sendo recomendadas quantidades semelhantes de fertilizante fosfatado para as culturas.

CONCLUSÃO

A técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) pode ser utilizada para a determinação do P extraído do

solo pela solução de Mehlich-1 em solos do Estado do Rio Grande do Sul, e a interpretação dos teores de P determinados por essa técnica pode ser feita com a tabela estabelecida para o método.

LITERATURA CITADA

- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. & KROTH, P.L. Extração simultânea de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn pela solução de Mehlich-1 determinados por ICP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., Gramado, 2007a. Anais... Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. CD-ROM.
- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. & KROTH, P.L. Fósforo extraído do solo pela solução de Mehlich-1 determinado por colorimetria e por ICP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., Gramado, 2007. Anais... Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007b. CD-ROM.
- BOSNAK, C.P. High-throughput analysis of agricultural soils using optima ICP. Shelton, 2004. 6p. (Field application report)
- BOSS, C.B. & FREDEEN, K.J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Shelton, Perkin Elmer, 2004. 76p.
- ECKERT, D.J. & WATSON, M.E. Integrating the Mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:237-1249, 1996.
- HYLANDER, L.D.; SVENSSON, H.I. & SIMAN, G. Comparison of different methods for determination of phosphorus in calcium chloride extracts for prediction of availability to plants. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 26:13-925, 1995.
- MALLARINO, A.P. Field calibration for corn of the Mehlich-3 soil phosphorus test with colorimetric and inductively coupled plasma emission spectroscopy determination methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68:1928-1934, 2003.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953.
- MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ V., V.H. & GONÇALVES, J.G. Determinação de P extraído do solo por Mehlich-1 e Mehlich-3 e dosado por espectrometria de emissão ótica em plasma induzido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., Gramado, 2007. Anais Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. CD-ROM.
- MUNTER, R.C. Advances in soil testing and plant analysis analytical technology. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:1831-1841, 1990.
- NATHAN, M.V.; MALLARINO, A.P.; ELIASON, R. & MILLER, R. ICP vs. colorimetric determination of Mehlich III extractable phosphorus. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2432, 2002.
- PITTMAN, J.J.; ZHANG, H.; SCHRODER, J.L. & PAYTON, M.E. Differences of phosphorus determined by colorimetric and spectroscopy methods. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 36:1641-1659, 2005.
- SIKORA, F.J.; HOWE, P.S.; HILL, L.E.; REID, D.C. & HAROVER, D.E. Comparison of colorimetric and ICP determination of phosphorus in Mehlich-3 soil extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 36:875-887, 2005.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, T. & NIEMAN, A. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre, Bookman, 2002. 628p.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO/NÚCLEO REGIONAL SUL/COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - SBCS/NRS. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, 2004. 400p.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5)