

**EFEITO DA CALAGEM E DO MANUSEIO E CONSERVAÇÃO DE
AMOSTRAS DE SOLO SOBRE FRAÇÕES DE NITROGÊNIO
DETERMINADAS POR DIFERENTES MÉTODOS**

DIRCEU DE MATTOS JUNIOR
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. BERNARDO van RAIJ

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição Plantas

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Outubro - 1993

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCLQ/USP

M444e Mattos Junior, Dirceu de
Efeito da calagem e do manuseio e conservação de
amostras de solo sobre frações de nitrogênio determi-
nadas por diferentes métodos. Piracicaba, 1993.
88p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Nitrogênio em solo - Disponibilidade 2. Solo -
Amostra - Análise 3. Solo - Nutrição I. Escola Supe-
rior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.41

**EFEITO DA CALAGEM E DO MANUSEIO E CONSERVAÇÃO DE
AMOSTRAS DE SOLO SOBRE FRAÇÕES DE NITROGÊNIO
DETERMINADAS POR DIFERENTES MÉTODOS**

DIRCEU DE MATTOS JUNIOR

Aprovada em: 08/10/1993

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Bernardo van Raij

IAC

Prof. Dr. Heitor Cantarella

IAC

Prof. Dr. Jorge de Castro Kiehl

ESALQ/USP

À Patrícia, meu amor, por estar
presente na minha vida,
participando e valorizando cada
novo passo e cada nova conquista.

dedico

Aos meus pais Dirceu e
Maria Quitéria pela
formação que me deram.

ofereço

AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores Heitor Cantarella e Bernardo van Raij pela convivência e dedicação a mim dispensada, como orientadores e especialmente como exemplos de trabalho.

Ao Instituto Agrônomo pela oportunidade e apoio ao desenvolvimento do presente trabalho.

À Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas (IAC) e aos amigos que ali encontrei.

À ESALQ/USP e aos amigos do curso de pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo.

À banca examinadora, em nome do Dr. Bernardo van Raij, Dr. Heitor Cantarella e Dr. Jorge de Castro Kiehl, pela avaliação e sugestões apresentadas.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Formas de nitrogênio no solo	3
2.1.1. Nitrogênio inorgânico	3
2.1.2. Nitrogênio orgânico	4
2.2. Amostragem do solo, manuseio e armazenamento de amostras	6
2.3. Índices de disponibilidade de nitrogênio no solo	12
2.3.1. Nitrogênio inorgânico	12
2.3.2. Nitrogênio mineralizável determinado por métodos biológicos	14
2.3.3. Nitrogênio mineralizável determinado por métodos químicos	15
2.4. Reação do solo e determinação do N disponível no solo	18
3. OBJETIVOS	20
PARTE I: MANUSEIO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLO	
4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1. Experimento I: Avaliação do efeito do manuseio e armazenamento a longo prazo sobre a determinação do N inorgânico e índices de disponibilidade de N	21
4.1.1. Descrição do experimento	21
4.1.2. Métodos de análise de N no solo	24
4.1.2.1. N inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-)	25

	Página
4.1.2.2. Índices de disponibilidade de N no solo	25
4.2. Experimento II: Avaliação do efeito do manuseio e armazenamento a curto prazo sobre a determinação do N inorgânico	26
4.2.1. Descrição do experimento	26
4.2.2. Métodos de análise de N no solo	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Nitrogênio inorgânico	29
5.2. Índices de disponibilidade de N orgânico	41
6. CONCLUSÕES	50
PARTE II: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE N	
7. MATERIAL E MÉTODOS	51
7.1. Experimento III: Avaliação do efeito da calagem aplicada antes da semeadura, sobre a correlação do N inorgânico e índices de disponibilidade de N no solo, com a absorção de N pela planta do milho ...	51
7.1.1. Delineamento experimental e análises estatísticas	51
7.1.2. Montagem e condução do ensaio em casa de vegetação	52
7.1.3. Preparo das amostras e determinações analíticas realizadas nos solos, folhas e raízes	56
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
9. CONCLUSÕES	72
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE	84

EFEITO DA CALAGEM DO MANUSEIO E CONSERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO SOBRE FRAÇÕES DE NITROGÊNIO DETERMINADAS POR DIFERENTES MÉTODOS

Autor: DIRCEU DE MATTOS JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. BERNARDO van RAIJ

RESUMO

Um estudo foi conduzido para estabelecer os procedimentos mais adequados de manuseio e armazenamento de amostras de solo, para N inorgânico e frações do N orgânico mineralizável determinados por diferentes métodos. Amostras de solo com umidade natural ou secas, armazenadas em diferentes embalagens e temperaturas foram analisadas em dois experimentos ao longo de 35 ou 349 dias.

Os resultados obtidos indicaram que, para as amostras armazenadas com umidade natural de coleta no campo e mantidas a -15°C em sacos plásticos, os teores do N-NH_4^+ e do N-NO_3^- não variaram significativamente por um período de 349 dias após a amostragem do solo. O armazenamento de amostras com umidade natural em geladeira, provocou alterações significativas, em uma ou duas semanas, nos teores de amônio e nitrato, não sendo, portanto, recomendável.

A secagem ao ar mostrou-se eficiente para prevenir alterações no N-NO_3^- - especialmente nas amostras armazenadas em geladeira - mas não no N-NH_4^+ . No entanto, amostras secas ao ar armazenadas por cerca de 15 ou 20 dias em sacos de plástico em geladeira e, por cerca de 7 dias, em caixas de papelão à temperatura

ambiente, apresentaram uma variação máxima de 3 mg kg⁻¹ de N-NH₄⁺. Para o N-NO₃, esse mesmo limite de variação foi conseguido com amostras armazenadas secas ao ar em geladeira por vários meses.

A menor variabilidade de resultados de N-NH₄⁺ produzido por incubação anaeróbia foi conseguida nas amostras de solo armazenadas em geladeira com a umidade natural, mas o tempo de armazenamento parece não poder exceder 7 dias. Mesmo assim, a variabilidade dos resultados foi maior que a observada nas determinações de N inorgânico. Não foi possível definir um método adequado para a preservação das amostras para a determinação do N-NH₄⁺ extraído pelo método do KCl a quente e pelo método do H₂O₂/MnO₂, em virtude da baixa reprodutibilidade dos resultados em dias diferentes, nas condições testadas.

Outro estudo, que visou a determinação da correlação entre índices de disponibilidade de N no solo e a absorção de N pelo milho, foi conduzido em casa de vegetação, com vinte amostras de solos, corrigidas ou não com calcário.

O N inorgânico prontamente disponível mostrou a maior correlação com o N absorvido pelo milho ($r = 0,98$), embora o N-NH₄⁺ produzido por incubação anaeróbia, o N-NH₄⁺ extraído pelo método do KCl 2 M a quente ou do KCl/NaOH, e o N total do solo tenham sido também bons métodos de avaliação da disponibilidade de N no solo ($r > 0,64$). Resultados pouco consistentes foram obtidos com o método do H₂O₂/MnO₂ e com o C orgânico do solo.

O N avaliado pelos métodos testados foi pouco afetado pela calagem aplicada às amostras de solo.

EFFECT LIMING, HANDLING AND STORAGE OF SOIL SAMPLES ON N AVAILABILITY INDEXES AS MEASURED BY DIFFERENT METHODS.

Author: DIRCEU DE MATTOS JUNIOR

Adviser: Prof. Dr. BERNARDO van RAIJ

SUMMARY

An experiment was carried out to study the best handling and storage pretreatment of soil samples for the determination of inorganic N and of mineralizable organic N by different methods. Field moist or dried soil samples, stored in cardboard boxes or plastic bags at different temperatures were analyzed for soil N in short (35 days) and long term (349 days) assays.

The results obtained showed that field moist soil samples, stored in polyethylene bags at -15°C , did not present significant variation of the NH_4^+ - and NO_3^- -N contents over 349 days. Storage in refrigerator (5°C) of field moist samples caused significant changes, in one or two weeks, in the concentration of NH_4^+ - and NO_3^- -N.

Air drying of soil samples was effective to prevent NO_3^- -N changes - especially in samples stored in plastic bags in the refrigerator. - but not NH_4^+ -N changes. However, air dried samples kept for 15 or 20 days in plastic bags in the refrigerator, or for 7 days in cardboard boxes at room temperature, showed a maximum variation of $3 \text{ mg NH}_4^+\text{-N kg}^{-1}$ of soil. For NO_3^- -N, variation of results could be kept up to that limit in air dried samples stored in refrigerator for several months.

The smallest variation in the results of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ produced by anaerobic incubation was achieved with field moist samples stored in refrigerator, but storage time should not exceed 7 days. It was not possible to define an adequate method to preserve soil samples for the determination of the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ extracted by the hot KCl or the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ procedure, due to the low reproducibility of the analytical results, under the conditions of the test.

Another experiment was conducted to establish the correlation between soil N availability indexes and N uptake by maize grown in pots with twenty limed and unlimed soil samples.

The readily available inorganic N presented the highest correlation with maize N uptake ($r = 0.98$), but anaerobic incubation, hot 2 M KCl, or KCl/NaOH extractable N, as well as total N, were good predictors of soil N availability ($r > 0.64$). The $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ procedure and the organic C produced inconsistent results.

The amounts of N extracted by the methods tested were little affected by lime application.

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é o macroelemento mais abundante na maioria das plantas. É destacado entre os nutrientes exigidos ao desenvolvimento vegetal devido ao seu comportamento no solo e às grandes quantidades requeridas pela maioria das culturas agrícolas (STEVENSON, 1982).

HARDY et al. (1975) citaram que o incremento da produção mundial de alimentos está freqüentemente relacionado à adição de nitrogênio ao solo através de adubos verdes, fixação biológica e, principalmente, fertilizantes nitrogenados. A produtividade das culturas em solos que recebem doses adequadas de calcário e outros nutrientes é largamente governada pelo suprimento do nitrogênio (CANTARELLA, 1989).

A estimativa do N do solo disponível para as plantas é importante devido ao alto custo do fertilizante nitrogenado (STANFORD, 1982), e à preocupação com a poluição da água em áreas que recebem doses muito altas de N. Problemas com a qualidade de alguns produtos agrícolas têm sido relacionados ao uso excessivo de N.

A adição do N às culturas deve considerar critérios como épocas, métodos de aplicação e quantidades adequadas. Portanto, a determinação de um método que estime o nitrogênio disponível no solo durante o ciclo de uma cultura é de grande importância por apresentar-se como um componente econômico e ambiental para os sistemas de produção agrícola, visando recomendações de adubações mais precisas.

Há grande dificuldade para se desenvolver um método de avaliação da disponibilidade do N no solo (N mineral e orgânico), devido à complexa dinâmica do ciclo do N, o qual é influenciado por fatores de solo e de clima, de difícil previsão.

A determinação do N inorgânico, principalmente do nitrato, é usada para recomendações de adubações nitrogenadas em regiões de clima árido e em um número crescente de locais com precipitações pluviométricas maiores (BLACKMER et al., 1989; MAGDOFF et al., 1990; MEISINGER et al., 1992). Pode-se também estimar a

disponibilidade do N ligado às frações orgânicas do solo, não diretamente acessíveis às plantas. Uma das possibilidades é o uso do teor de matéria orgânica, que normalmente não apresenta correlações muito boas com respostas das plantas ao N (CANTARELLA, 1989).

TROUG (1954) estimou a fração do N orgânico disponível às plantas, usando uma solução de $K_2Cr_2O_7/Na_2CO_3$ como extrator do nitrogênio no solo. Desde então, muitos métodos têm sido testados como índices de disponibilidade de nitrogênio nos solos, tendo-se obtido grande diversidade de informações (BREMNER, 1965b; KEENEY, 1982; STEVENSON, 1982), incluindo vários resultados promissores. No entanto, poucos desses métodos têm sido utilizados em rotina.

Atualmente, as recomendações de adubação nitrogenada na maioria dos estados brasileiros é feita sem se considerar parâmetros da análise de solo (CANTARELLA, 1989), sendo indicada normalmente de acordo com a planta cultivada, produtividade esperada e histórico da área (cultivos anteriores, fornecimento de adubos orgânicos, etc).

Além da escolha de um método que forneça uma estimativa do N disponível, uma questão relevante para o estabelecimento de um sistema de recomendação de adubação nitrogenada que leve em conta a contribuição do N do solo é o manuseio e preservação das amostras, desde a sua retirada no campo até a análise, devido à possibilidade de alterações provocadas por reações que dependem de processos biológicos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Formas de nitrogênio no solo

2.1.1. Nitrogênio inorgânico

As formas de N inorgânico que normalmente ocorrem no solo são: NH_4^+ trocável, NO_3^- , NH_4^+ não trocável (fixado), NO_2^- , N_2 e N_2O . Outras formas químicas ou intermediários biológicos podem também ocorrer, como no NO_2 , NH_2OH e $\text{HON}=\text{NOH}$ (YOUNG & ALDAG, 1982).

O N-NH_4^+ trocável e o N-NO_3^- constituem as principais formas inorgânicas a serem consideradas no solo, pois são espécies químicas presentes em quantidades relativamente maiores e prontamente absorvidas pelas plantas.

Embora o teor de N inorgânico em relação ao N total do solo normalmente não ultrapasse 2%, considerando-se os teores desse elemento geralmente presentes em solos agrícolas e uma taxa de mineralização anual de 1 a 3% do N total, 8 a 120 kg ha^{-1} de N estariam disponíveis na forma inorgânica para as plantas (KEENEY, 1982), quantidades essas expressivas com relação à necessidade de algumas culturas.

Determinados solos podem conter teores apreciáveis de N na forma de N-NH_4^+ fixado, em proporções de 3 a 10% do teor total de N, e que podem exceder aqueles presentes na forma prontamente absorvida pelas plantas (YOUNG & ALDAG, 1982). Estes valores têm sido relatados para solos que normalmente apresentam grandes quantidades de minerais capazes de fixar N-NH_4^+ , os quais dificilmente estão presentes nos solos tropicais altamente intemperizados.

O NO_2^- está presente em pequenas quantidades nos solos, quando comparado aos íons NH_4^+ e NO_3^- (KEENEY & NELSON, 1982), estando sujeito a rápidas transformações, pois, é um produto intermediário da nitrificação e

quimiodesnitrificação (GOYAL & HUFACKER, 1984). Teores mais altos desse íon podem ocorrer nos solos em algumas condições específicas, tais como altos teores de NH_3 , reação alcalina, elevada população de *Nitrosomonas*, baixa aeração e temperatura amena (TISDALE et al., 1984).

O N inorgânico está sujeito a variações no solo, na direção horizontal e em profundidade. Isto ocorre devido a elevada solubilidade e mobilidade dos sais de NO_3^- , a aplicações desuniformes de N no solo, a diferenças na composição da matéria orgânica e no teor de água no solo, à lixiviação e variações nas transformações do N no solo, como desnitrificação e imobilização (MEISINGER, 1984).

2.1.2. Nitrogênio orgânico

Geralmente mais de 90% do N total dos solos encontra-se na forma orgânica, sendo que a maior proporção deste elemento está ligado à lignina em complexos ligno-protéicos (BREMNER, 1965a).

Os principais componentes orgânicos identificados na hidrólise do solo são aminoácidos e aminoaçúcares; ocorrem ainda frações menores de N de difícil hidrólise e de N não hidrolisável (ADERIKHIN & SCHERBAKOV, 1974; BUNYAKYNA, 1976). No fracionamento do N orgânico do solo cerca de 50% dos compostos obtidos são de origem desconhecida, sendo aproximadamente 20 a 35% de compostos nitrogenados insolúveis em meio ácido, que ocorrem como componentes estruturais de substâncias húmicas, e cerca de 10 a 20% de compostos hidrolisáveis não determinados (STEVENSON, 1982).

Embora boa parte das formas nitrogenadas nos solos ocorra como aminoácidos, aminoaçúcares e complexos purina-pirimidina, que são facilmente mineralizadas, o N orgânico do solo apresenta uma certa resistência à decomposição microbiana.

BREMNER (1965a) relatou que a estabilidade desses compostos nitrogenados do solo decorre possivelmente da reação com outras substâncias orgânicas (como proteínas e lignina, compostos aminados e açúcares, e fenóis ou quinonas), da adsorção a minerais de argila, ou ainda, da baixa atividade microbiana.

Entende-se, então, que variações na disponibilidade do N entre solos ocorrem em parte por diferenças no teor do N total do solo e por diferenças na proporção

do N orgânico sujeito à mineralização (WARREN & WHITEHEAD, 1988). A mineralização do N orgânico do solo apresenta grande importância na produção de formas prontamente disponíveis desse nutriente para as plantas, durante seu ciclo de desenvolvimento. O N mineralizado pode contribuir para a redução e otimização das adubações nitrogenadas (DAHNIKE & VASEY, 1973; CARTER et al., 1974).

A estimativa do N orgânico mineralizável tem sido feita através de processos biológicos (métodos de incubação ou extração de N pelas plantas), indiretamente por análise do N ou C total do solo (métodos Kjeldahl ou Walkley-Black) e ainda por outros métodos envolvendo extratores químicos (MEISINGER, 1984). Mais recentemente, SAINT-FORT et al. (1990) sugeriram o uso da técnica de eletro ultrafiltração (EUF) para avaliar frações de N mineralizável do solo.

Diversos trabalhos visando o estudo de índices de disponibilidade de N no solo (BREMNER, 1965b; KEENEY, 1982; STEVENSON, 1982) mostraram haver uma grande variação na capacidade de estimativa do N orgânico mineralizável entre os métodos estudados. Possíveis diferenças observadas entre os diversos métodos conhecidos estão relacionadas à extração do N de frações ou componentes nitrogenados heterogêneos no solo, de cujas naturezas químicas se têm conhecimentos limitados (CANTARELLA, 1989).

MICHRINA et al. (1982) já haviam ilustrado bem este problema ao determinarem que frações específicas da matéria orgânica do solo foram extraídas pelas soluções de CaCl_2 0,01 M a quente e NaHCO_3 0,01 M, pois, diferenças significativas acerca da natureza química dos extratos foram detectadas. A solução de CaCl_2 foi responsável pela solubilização de frações com massa molar relativamente baixa e relação C/N variável entre os solos estudados, provavelmente associadas a aminoácidos, amônia e a aminoaçúcares e seus fragmentos, enquanto que a solução de NaHCO_3 solubilizou frações com massa molar elevada e relação C/N maior que a relação C/N da matéria orgânica do solo, talvez associadas a formas protéicas como fragmentos peptídicos ligados a moléculas húmicas e, em menor proporção, a moléculas como quitina, ácido teicóico, ácidos nucléicos e fragmentos.

2.2. Amostragem do solo, manuseio e armazenamento das amostras

Há grande dificuldade em se estabelecer parâmetros para a amostragem do solo para a avaliação da disponibilidade do N às culturas, devido ao comportamento deste nutriente no solo, tanto na forma inorgânica como na forma orgânica. É necessário determinar os períodos mais propícios e a profundidade efetiva para a amostragem, que dependem do tipo de análise a ser feita, da cultura ou extensão do sistema radicular (KERBS et al., 1973; LUDWICK et al., 1977), da textura do solo, das condições de umidade ao longo do perfil, e ainda, do histórico da área (irrigação, adubação, culturas anteriores, etc.). Por exemplo, DAIGGER & SANDER (1976) demonstraram que a amostragem do solo para a determinação de N-NO_3^- para culturas como milho, trigo e beterraba açucareira poderia ser realizada até 150 cm de profundidade.

ANDERSON et al. (1972) e CARTER et al. (1976) observaram também que a profundidade da amostragem deve variar em função dos teores de N disponíveis na superfície do solo e da presença de camadas de impedimento físico e ou químico ao desenvolvimento radicular.

Outros fatores a serem considerados com relação à representatividade das amostras estão associados ao manuseio e às condições de armazenamento destas, do momento de coleta no campo até a análise, pois durante este intervalo podem ocorrer modificações nas formas e quantidades do N no solo, devido à atividade microbiana. Existem dúvidas a respeito da extensão da influência exercida por esses fatores sobre os resultados analíticos obtidos no laboratório (MACK, 1963; KEENEY & BREMNER, 1966; JENKINSON, 1968; SELMER-OLSEN et al., 1971; ØIEN et al., 1974; MELO & SUZUKI, 1976), não ocorrendo uma concordância entre os trabalhos conduzidos para avaliar o efeito do pré-tratamento e armazenamento das amostras sobre o teor do N do solo (KEENEY & NELSON, 1982).

Variações nos teores de N inorgânico ao longo do tempo de armazenamento das amostras podem ser causadas principalmente pela atividade biológica, a qual é dependente da umidade e da temperatura em que se encontram (SELMER-OLSEN et al., 1971). A possibilidade de absorção de NH_3 , dependendo do ambiente em que se encontram tais amostras, pode também ser importante fator (NELSON & BREMNER, 1972).

A secagem ou o congelamento de amostras têm o objetivo de reduzir a atividade de microorganismos ao mínimo e, conseqüentemente, os processos de

mineralização, e de prevenir a imobilização ou a volatilização do N, responsáveis por alterações verificadas nos teores de N ao longo do tempo. O problema, contudo, torna-se complexo ao considerar-se que características como pH, teor de N, composição da M.O. e umidade dos solos analisados e os tratamentos aplicados às amostras possam determinar condições específicas para que ocorram variações do N ao longo do armazenamento.

BREMNER & KEENEY (1966) observaram que o armazenamento de extratos filtrados de suspensões das amostras de solo em KCl 2 M, mantidos a 5°C, poderia preservar os teores de N inorgânico por várias meses. ROBINSON (1967), embora considerando que os extratos de solo pudessem apresentar características distintas em função dos diferentes métodos de manuseio, afirmou que um armazenamento seguro seria possível por longos períodos a temperaturas abaixo de zero. O emprego de tal procedimento visando a preservação do N inorgânico para determinações está, contudo, restrito às amostras que se encontram no laboratório, sendo muito difícil de ser executado a nível de campo.

As primeiras tentativas de se manter inalterados os teores de N nas amostras de solo foram baseadas no uso de inibidores da atividade microbiana, como tolueno, clorofórmio ou éter etílico (STORRIER, 1966; ROBINSON, 1967). O tratamento com inibidores não apresentou eficiência satisfatória quanto à preservação das amostras para a análise ao longo do tempo, causando ainda interferências nas determinações do N inorgânico (STORRIER, 1966).

Trabalhos subseqüentes estudaram a secagem ou o congelamento de amostras de solo a baixas temperaturas, procurando também reduzir a níveis mínimos a atividade microbiana, quando então processos de mineralização e imobilização do N seriam pouco significativos.

ROBINSON (1967) utilizou o resfriamento (-15 e 9,8°C) das amostras para preservação do N inorgânico, ao longo de 10 dias de armazenamento no laboratório. Este autor observou que, para alguns dos solos testados, houve oscilações nos teores de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ em intervalos superiores a 2 dias, com variações de até 6,6 mg N.kg⁻¹ com relação ao teor inicial da amostra. Os níveis de significância empregados na avaliação dos resultados de análises ao longo do tempo foram de 0,2 a 1,1 mg N.kg⁻¹, respectivamente, para N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻, os quais, embora estreitos, levaram o autor a considerar que os métodos de manuseio das amostras não foram satisfatórios para a preservação do N.

Diferentes tratamentos para amostras de dez solos, seguidos do armazenamento destas por duas semanas, foram estudados por SELMER-OLSEN et al. (1971). Os métodos de armazenamento de amostras com umidade natural de coleta à temperatura ambiente (20°C), em refrigerador (4°C) ou em freezer (-23°C), todas acondicionadas em sacos plásticos fechados, e amostras secas a 20, 35 e 100°C ou secas sob circulação forçada de ar (35°C), todas acondicionadas em caixas de papel, mostraram diferenças significativas quanto aos teores de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻. Variações superiores a 10 mg N.kg⁻¹ foram verificadas no referido trabalho, ocorrendo ainda oscilações significativas para diferentes solos avaliados num mesmo tratamento, ao longo dos intervalos de análises (SELMER-OLSEN et al., 1971). Os autores concluíram que o método mais seguro de acondicionamento de amostras úmidas foi o congelamento a -23°C por um período de catorze dias.

A possibilidade de armazenamento de amostras de solo a baixas temperaturas para a determinação do N inorgânico foi também observada por NELSON & BREMNER (1972), que obtiveram bons resultados por um período de nove meses, quando amostras foram mantidas a -50°C. Tratamentos que envolveram a secagem das amostras ao ar (22°C), em estufa (55°C) ou à temperatura ambiente em dessecador com H₂SO₄, não apresentaram o mesmo comportamento.

MELO & SUZUKI (1976) testaram diferentes métodos de armazenamento de amostras com umidade natural de coleta ou secas ao ar, mantidas à temperatura ambiente, em refrigerador ou no freezer (-20°C), com relação a variações nos teores do N inorgânico durante seis meses. As variações no teor de N nas condições de armazenamento avaliadas mostraram diferenças significativas superiores a 3,0 mg N kg⁻¹ solo para N-NH₄⁺ ou N-NO₃⁻. Os referidos autores, devido à variabilidade dos resultados obtidos para os dois solos testados, concluíram que as amostras não deveriam ser submetidas aos métodos de armazenamento estudados.

KEOGH & MAPLES (1980) avaliaram a variação do N-NO₃⁻ em amostras de oito solos, simulando o efeito do período de envio das amostras com umidade natural de coleta no campo (acondicionadas em caixas de papelão) até o laboratório durante 0,6, 1,3, 4 ou 8 dias sob temperatura ambiente, e o efeito do período entre o recebimento das amostras no laboratório (secas a 30°C) até a análise, de 1, 2 ou 3 dias. Diferenças significativas foram observadas nos teores do N-NO₃⁻ para quatro das amostras analisadas durante o primeiro armazenamento (do campo até o laboratório), havendo pequenos acréscimos ao final de oito dias. Apenas uma das amostras mostrou

grande incremento do N-NO_3^- , devido a uma aplicação prévia de amônia anidra no solo amostrado (KEOGH & MAPLES, 1980). No segundo armazenamento (do laboratório até a análise) não foram verificadas variações significativas nos teores de N ao longo do tempo, com exceção da amostra do solo adubado previamente com N, onde o processo de nitrificação continuou intenso. De acordo com os resultados obtidos, esses autores concluíram que grandes alterações na recomendação de adubação nitrogenada feita com base nos teores do N-NO_3^- não ocorreriam se as amostras fossem armazenadas por um período de três dias.

Em ensaio posterior, SELMER-OLSEN et al. (1981) verificaram que amostras armazenadas em condição de umidade natural durante trinta dias, mantidas em caixas de papelão ou em sacos plásticos a 40°C , não apresentaram variações no teor de N-NH_4^+ , enquanto que a 20°C houve um aumento no teor do N-NO_3^- e ligeira diminuição no de N-NH_4^+ , principalmente nas amostras mantidas em sacos plásticos.

BREIMER & SLANGEN (1981) armazenaram amostras de três solos sob diferentes condições (amostras com umidade natural a -20 , 4 ou 20°C ou secas a 35 ou 70°C , todas mantidas em sacos plásticos fechados). Houve pequena redução nos teores do N-NO_3^- com o aumento da temperatura para as amostras que foram secas no laboratório, num intervalo de dois a três dias de armazenamento. BREIMER & SLANGEN (1981) verificaram incrementos significativos (de 10 a 15 mg N.kg^{-1}) nos teores do N-NO_3^- em duas amostras de solos, independentemente do método de manuseio e armazenamento utilizado. Portanto, concluíram que o manuseio de amostras com umidade natural de coleta é preferível, podendo essas ser armazenadas por até três dias em congelador, refrigerador ou à temperatura ambiente.

Frente às rápidas transformações biológicas que ocorrem no solo, KEENEY & NELSON (1982) sugeriram que para a obtenção de resultados mais representativos nas análises do N inorgânico em amostras de solos, estas deveriam ser analisadas sempre que possível imediatamente após a coleta. Visto a possibilidade da demora na realização das análises, devido ao tempo gasto na amostragem e transporte até o laboratório, KEENEY & NELSON (1982) sugeriram o congelamento ou secagem ao ar à temperatura ambiente como métodos satisfatórios para a preservação adequada das amostras para análise.

Efeitos pronunciados do manuseio e armazenamento foram obtidos por LUNDELL (1987) para análises realizadas entre um e nove meses após a coleta. As amostras mantidas com umidade natural e congeladas a -20°C não apresentaram

variações nos teores do N inorgânico ao longo do tempo; o mesmo foi verificado para amostras secas ao ar com relação aos teores do N-NH₄⁺, embora tenham ocorrido incrementos da ordem de 80 a 427% nos valores de N-NO₃⁻ ao longo do tempo para amostras de diferentes solos quando comparados com os teores das amostras correspondentes congeladas.

Ainda restam dúvidas sobre a melhor maneira de se armazenar amostras de solo para a análise do N inorgânico, considerando-se que em vários estudos realizados as conclusões sobre a variabilidade dos resultados foram tiradas com base em amostras com teores baixos de N. Pequenas variações nos teores de N obtidas devido ao erro analítico ou ao acaso poderiam representar diferenças porcentualmente grandes entre os métodos estudados, embora nem sempre a interpretação para fins de recomendações de adubação com N seria afetada (KEOGH & MAPLES, 1980). Além disso, o modo de garantir a estabilidade dos teores de N inorgânico em amostras de solo adubadas recentemente não está bem definido.

Por outro lado, existem poucas informações na literatura a respeito de como o manuseio e armazenamento de amostras de solo afetam o N determinado por métodos que avaliam índices de disponibilidade desse elemento no solo, que levam em consideração frações do N orgânico mineralizável.

Os efeitos do armazenamento de amostras de solos secas ao ar sobre alguns índices de disponibilidade de N foram estudados por KEENEY & BREMNER (1966). A secagem ao ar resultou em grandes variações do N orgânico mineralizável determinado por métodos biológicos (incubação aeróbica e anaeróbica) ao longo de 24 semanas, enquanto que para os métodos químicos testados (água quente, água quente + K₂SO₄, Ba(OH)₂ 0,1 M, H₂SO₄ 0,5 N e KMnO₄ alcalino) os efeitos foram menores (KEENEY & BREMNER, 1966). Esses autores observaram um aumento do N mineralizável com o passar do tempo para os métodos testados, embora em diferentes taxas para amostras dos 25 solos estudados. Num intervalo de até oito semanas a secagem das amostras não influenciou os teores de N determinados pela água quente e água quente + K₂SO₄ (KEENEY & BREMNER, 1966).

SELMER-OLSEN et al. (1981) observaram uma redução do N na forma amoniacal liberado na hidrólise de amostras com KCl 2 M a quente, de 36,3 para 34,0 mg N.kg⁻¹ de solo seco, após quatro semanas de armazenamento em sacos plásticos fechados a 20°C, sendo que não houve alterações significativas nas amostras

armazenadas a 4°C nas mesmas condições citadas, ou ainda, quando as amostras foram armazenadas a 20°C em caixas de papelão.

O efeito do manuseio e armazenamento sobre frações de N extraído pela solução de KCl 2 M a quente foi também avaliado por GIANELLO & BREMNER (1986b). Os autores não observaram variações significativas quanto aos teores do N orgânico mineralizável ao longo de quatro semanas de avaliações (intervalos de sete dias) entre a amostra controle mantida com umidade de coleta e amostras secas ao ar, encontrando oscilações menores que 0,9 mg N.kg⁻¹ para as análises realizadas ao longo do tempo. GIANELLO & BREMNER (1986b) concluíram que a fração de N determinada na forma amoniacal após a extração com o KCl a quente não foi afetada pelo método de manuseio e armazenamento das amostras.

Em outro trabalho, GIANELLO & BREMNER (1988) testaram o efeito do manuseio e armazenamento das amostras sobre os teores do N mineralizável do solo, extraídos com a solução tampão fosfato-borato a pH 11,2. As oscilações encontradas nas determinações do N foram menores que 1,2 mg N.kg⁻¹, o que permitiu concluir também que frações de N avaliadas pelo referido método não sofreram variações ao longo do tempo.

Posteriormente, HOUBA et al. (1989) observaram que a secagem de amostras de solos a temperaturas elevadas influenciou grandemente os teores de N orgânico solúvel determinado em extratos de CaCl₂ 0,01 M. Incrementos da ordem de sete a vinte vezes nos teores do N foram notados em amostras secas a 105°C, que variaram respectivamente de 1,8 para 13,3 e de 56,0 para 108,9 mg N.kg⁻¹. Uma possível explicação para esses resultados é a forte dependência da solubilidade das frações orgânicas de N com relação à temperatura de secagem, o que sugeriu a ocorrência de pirólise parcial da matéria orgânica do solo quando as amostras foram secas a temperaturas mais elevadas (HOUBA et al., 1989).

Tendo em vista as informações às vezes conflitantes, encontradas em trabalhos nos quais são avaliados métodos de manuseio e armazenamento de amostras sobre os teores de frações de N no solo, considera-se ainda em aberto o estabelecimento de procedimentos que garantam a confiabilidade dos resultados de análise no laboratório.

2.3. Índices de disponibilidade de nitrogênio no solo

Artigos de revisões sobre índices de disponibilidade de N foram apresentados por BREMNER (1965b), KEENEY (1982), STANFORD (1982) e TEDESCO (1986). Diversos métodos para determinação do N disponível (N inorgânico e N mineralizável) no solo são discutidos nos referidos trabalhos.

2.3.1. Nitrogênio Inorgânico

A extração do N inorgânico em amostras de solo pode ser feita com água ou soluções como KCl ou NaCl. BREMNER (1965b) relatou que a solução de KCl apresenta várias características desejáveis, pois permite uma extração quantitativa, não provoca reações biológicas ou químicas que modificam as quantidades de N-NH_4^+ trocável, N-NO_3^- ou N-NO_2^- no extrato, e a solução pode ser facilmente armazenada no laboratório.

A quantificação do N inorgânico pode ser feita por métodos colorimétricos, por eletrodos seletivos, por microdifusão, por condutividade elétrica ou por destilação a vapor. A destilação a vapor, como descrita por BREMNER & KEENEY (1966), é um método bem aceito, que utiliza o MgO como reagente alcalino e a liga de Devarda como redutor na determinação, no mesmo extrato, do N-NH_4^+ e do N-NO_3^- , respectivamente.

Embora o N inorgânico apresente grande variabilidade de acordo com diversas condições de solo e clima, há indicações de que esta fração possa vir a compor um importante componente num sistema de recomendação de adubação nitrogenada através de resultados de análise de solo. BOCK (1984) verificou que, principalmente em climas mais secos, grande parte do N inorgânico residual persiste no solo, na zona radicular, até que uma cultura seja estabelecida em seguida e o utilize. A resposta das culturas ao N nestas áreas é muito correlacionada com o N inorgânico residual no solo.

A importância da análise do N inorgânico residual tem sido também demonstrada em áreas mais úmidas, sob condições de invernos secos, solos profundos e que receberam grandes adições de N (MEISINGER, 1984). Nestas condições, numa região onde o inverno apresenta precipitações inferiores a 200 mm, van der PAAUW

(1963) observou o efeito residual do N aplicado num primeiro cultivo para as culturas sucessivas.

OLSEN et al. (1970) observaram um acúmulo de N-NO_3^- em áreas cultivadas com milho após a rotação com uma gramínea, quando o uso do N excedeu a necessidade da primeira cultura. Resultados semelhantes foram observados por HERRON et al. (1971).

A produção do trigo com relação à adubação nitrogenada foi estudada por OLSON et al. (1976). Os autores verificaram que não houve resposta na produção de grãos com o aumento da aplicação de N quando o N-NO_3^- residual do solo (na profundidade de 0 a 180 cm) excedeu 135 kg ha^{-1} , enquanto que resposta positiva à adubação nitrogenada foi verificada quando o N-NO_3^- residual foi inferior a 45 kg ha^{-1} .

Dados mostrando a mesma tendência de resposta do trigo (cultivo de inverno) à adição de N em função do N inorgânico residual (na profundidade de 0 a 100 cm) foram obtidas por RIS et al. (1981), que observaram um coeficiente de correlação de -0,53 entre a dose ótima de N aplicada à cultura e o teor do N residual do solo.

KOLENBRANDER et al. (1981) demonstraram também que a determinação do N residual no início do período para o cultivo do trigo de inverno, batata e beterraba açucareira, pode ser considerado um bom fator na avaliação da dose ótima da adubação nitrogenada em sistemas comerciais de produção. BLACKMER et al. (1989) consideraram a análise da fração do N inorgânico no solo como um fator de grande potencial para um sistema de manejo da adubação na cultura do milho. Resultados preliminares de experimentos com milho e algodão no Estado de São Paulo indicaram que a determinação do N inorgânico no perfil do solo (0 a 40 cm) poderia auxiliar a prever a reposição destas culturas ao N aplicado (CANTARELLA, 1989).

Estas correlações estabelecidas podem ser mais significativas em função da profundidade do perfil do solo analisado. SOPER et al. (1971) mostraram que o coeficiente de correlação (r) entre o N absorvido pela cevada e a quantidade do N-NO_3^- no perfil do solo foi variável, de 0,32, 0,64, 0,84 e 0,82 quando a profundidade do solo amostrada era respectivamente 15, 30, 60 e 90 cm.

Existem evidências de que a importância do N mineral residual tenha sido subestimada pelas pesquisas nas regiões semi-áridas e úmidas (HERRON et al., 1971). No entanto, em condições onde a capacidade de mineralização de frações orgânicas do N é um fator importante e variável entre diferentes solos, a avaliação da

disponibilidade de N às plantas deve considerar também a contribuição da fração mineralizável do N (OLSON et al., 1976; STANFORD, 1982).

2.3.2. Nitrogênio mineralizável determinado por métodos biológicos

Os métodos biológicos de extração do N orgânico mineralizável utilizam-se da atividade microbiana para avaliar a capacidade do solo em fornecer este nutriente às plantas, através da estimativa do N mineral formado por incubação de amostras de solo durante períodos variáveis como 7, 14, 21, 28 ou 45 dias e a diferentes temperaturas (30, 35 ou 40°C) (KEENEY, 1982). STANFORD & SMITH (1972) propuseram a estimativa do N inorgânico mineralizado em vários intervalos de tempo, ao longo de mais de trinta semanas de incubação da amostra de solo, como um meio de se avaliar o N disponível ou o N potencialmente mineralizável do solo (N_0), embora o longo tempo e o custo de execução deste método dificultem seu maior emprego.

Os métodos biológicos envolvendo incubação têm sido considerados métodos que proporcionam uma estimativa do N mineralizado muito próxima da capacidade de fornecimento de N do solo, embora sejam morosos e de difícil emprego em análises de rotina (BREMNER, 1965b; JENKINSON, 1968; RODRIGUES FILHO & LANCASTER, 1984; GIANELLO & BREMNER, 1986a; OLIVEIRA, 1989). Os métodos de incubação de amostras de solo têm servido como referência na seleção de outros métodos mais rápidos, notadamente métodos químicos para a determinação dos índices de disponibilidade de N no solo (DOLMAT et al., 1980; CARLGREN, 1983; GIANELLO & BREMNER, 1986a,b).

WARING & BREMNER (1964) encontraram alta correlação entre o $N-NH_4^+$ produzido anaerobiamente (7 dias a 40°C) e o $N-(NH_4^++NO_3^-+NO_2^-)$ produzido durante incubação aeróbia. O referido trabalho estimulou o uso do método da incubação anaeróbia para avaliação do N disponível no solo, devido à maior facilidade de execução.

KEENEY & BREMNER (1966) observaram que o N amoniacal liberado após incubação anaeróbia (40°C por 7 dias) apresentou melhor correlação com o N absorvido pelo centeio ($r = 0,82$) do que o $N-NH_4^+$ produzido aerobiamente pela incubação durante 14 dias a 30°C ($r = 0,63$).

Num estudo com trinta e cinco amostras de solo, BAERUG et al. (1973) verificaram que as correlações entre os teores de N determinados pelos métodos da incubação anaeróbia e aeróbia (ambos a 30°C por 14 dias) e o N absorvido por plantas de azevém foram significativas (respectivamente $r = 0,47$ e $0,68$), embora não tenham considerado tais resultados muito adequados para uso com segurança. Correlações mais alta ($r = 0,93$) foi obtida por GASSER & KALEMBASA (1976) ao avaliarem o N mineralizado anaerobiamente (40°C por 7 dias) com o N absorvido pelo azevém.

Considerando a produção de arroz obtida em amostras de superfície de trinta e um solos, DOLMAT et al. (1980) determinaram correlações com o N do solo avaliado por seis métodos químicos e dois biológicos, verificando que o maior coeficiente ($r = 0,62$) foi associado à incubação anaeróbia (30°C por 14 dias).

Em alguns poucos casos o N liberado por incubação de solos não se mostrou um bom índice de disponibilidade desse nutriente. FOX & PIEKIELEK (1984) observaram que as quantidades de N mineralizadas por incubação anaeróbia (40°C por 7 dias) em amostras de sessenta solos foram pouco correlacionadas com a medida da disponibilidade de N no solo determinada através da absorção de N pelo milho ($r = 0,31$).

Nota-se que a incubação aeróbia apresenta maiores dificuldades técnicas de execução em relação à anaeróbia, tais como a necessidade de pré-tratamento das amostras e a manutenção das condições de umidade favoráveis à mineralização do N orgânico e à nitrificação (KEENEY, 1982).

O longo tempo de incubação (normalmente maior que sete dias) em que as amostras de solo devem ser submetidas para a avaliação da disponibilidade do N pelos métodos citados anteriormente dificulta o seu uso em rotina. Assim, uma maior atenção dos pesquisadores tem sido voltada para a elaboração ou adaptação de métodos químicos mais rápidos.

2.3.3. N mineralizável determinado por métodos químicos

Os métodos químicos que avaliam a disponibilidade do N no solo têm sido classificados de acordo com a intensidade de extração, variando desde métodos que determinam os teores totais de N, até aqueles que fazem uso de soluções fracas ou

poucos concentradas para extrair pequenas frações do N orgânico presente nos solos (STANFORD, 1982).

a) Extratores fortes

Os extratores fortes estão relacionados a métodos que normalmente extraem mais de 30% do N total do solo.

Com o aumento da intensidade de extração do nitrogênio, ocorre maior correlação entre o N quantificado pelo método e o teor total deste elemento no solo (STANFORD, 1982). Os tratamentos de extração intensa tendem a remover completamente a fração orgânica do solo suscetível à mineralização (STANFORD, 1968).

Soluções extratoras de NaOH, HCl, K₂Cr₂O₇ e KMnO₄ têm sido utilizadas em várias combinações de altas concentrações e diferentes temperaturas, desde a temperatura ambiente até aquelas que levam o extrato à fervura.

Correlações relativamente baixas têm sido obtidas entre os teores de nitrogênio determinados por estes métodos e a resposta de diferentes culturas. STANFORD (1982) questionou o uso dos índices de disponibilidade de N que se baseiam nos métodos de extração intensa, por removerem quantidades de N maiores do que aquelas que realmente possam vir a ser mineralizadas. Há, portanto, uma necessidade de se avaliar as frações orgânicas que possam fornecer N às plantas a curto prazo, durante o ciclo da cultura.

b) Extratores médios e fracos

STANFORD (1982) citou que é impossível desenvolver um procedimento de extração química que simule a ação dos microorganismos em liberar formas disponíveis de nitrogênio no solo para as plantas. Entretanto, alguns métodos de menor intensidade de extração têm sido sugeridos, os quais extraem frações de nitrogênio que podem ser derivadas da fração biologicamente ativa da matéria orgânica do solo.

Entre os diferentes métodos de extração propostos, identificam-se procedimentos envolvendo o uso de ácidos e bases diluídos (como HCl, H₂SO₄,

Ba(OH)₂, NaHCO₃, BaOH), oxidantes (H₂O₂, KMnO₄, Na₂CrO₄), soluções de sais (como KCl, K₂SO₄, CaCl₂), quelantes (Na₄P₂O₇) e água (KEENEY, 1982).

Os índices de disponibilidade de N envolvendo extratores médios, à temperatura ambiente ou a quente, com ácidos diluídos (concentrações de 1 a 0,1 N) têm apresentado resultados discrepantes (FOX & PIEKIELEK, 1978). Outros métodos de extração através de hidrólise alcalina, utilizando extratores médios, em condições de temperatura semelhantes às anteriores, e com diferentes concentrações de bases (1 a 0,1 N), têm apresentado correlações também variáveis com a disponibilidade de N (KEENEY & BREMNER, 1966; STANFORD, 1978; STANFORD, 1982).

KEENEY (1982) destacou no artigo de revisão sobre índices de disponibilidade de N, que maior atenção tem sido voltada para extratores como água quente ou soluções salinas a quente, por apresentarem resultados mais satisfatórios para a avaliação do N no solo, recomendando o método de extração com a solução de CaCl₂.2H₂O 0,01 M em autoclave.

Mais recentemente, GIANELLO & BREMNER (1986a) compararam doze métodos químicos e cinco biológicos para a determinação do nitrogênio disponível em trinta amostras de solos. O N extraído por uma solução de KCl 2 M a 100°C por 4 horas e por uma solução tampão fosfato-borato a pH 11,2 apresentaram altos coeficientes de correlação com os métodos de incubação. O N extraído por uma solução de CaCl₂ em autoclave, também avaliado, correlacionou-se bem com os métodos de incubação, embora não seja um procedimento simples e rápido em comparação com os anteriores.

OLIVEIRA (1989) estudou dezoito métodos químicos e dois biológicos para avaliar a disponibilidade de N em diferentes solos. Os melhores resultados foram obtidos com a solução de KCl 2 M a 100°C por 4 horas, com a solução tampão fosfato-borato a pH 11,2 e com a extração por H₂O₂/MnO₂, os quais apresentaram estreitas correlações com o N mineralizado por incubação e com o N absorvido pelo trigo, sendo métodos práticos para uso em análises de rotina. Trabalhando com métodos de avaliação da disponibilidade de N, REICHMANN SOBRINHO (1989) observou altos coeficientes de correlação entre o N extraído pelos métodos do KCl 2 M a 100°C por 4 horas, da solução tampão fosfato-borato a pH 11,2 e do KCl 2 M a 95°C por 16 horas, e o N absorvido por plantas de milho, em vinte diferentes solos do Rio Grande do Sul que receberam tratamento com calcário. Os valores de r obtidos foram respectivamente 0,82, 0,81 e 0,86.

Outro estudo desenvolvido (BRANDÃO, 1990) com a finalidade de avaliar a disponibilidade do N em seis solos da Bahia, por meio de métodos químicos, tomando por referência a absorção deste nutriente pelo algodoeiro, mostrou bons resultados com alguns métodos. O autor obteve valores de r de 0,98 e 0,94, respectivamente, para os métodos de extração com CaCl_2 em ebulição e Mehlich 1, sendo que resultado não muito expressivo foi obtido com a extração por KCl 2 M a 100°C por 4 horas, possivelmente por dificuldades na execução do mesmo.

SERNA & POMARES (1992) determinaram num ensaio de casa de vegetação, que o N extraído pela solução de CaCl_2 0,01 M em autoclave e por HCl 6 N a 110°C por 12 h previram relativamente bem a disponibilidade de N para o milho, encontrando coeficientes de correlação com a absorção de N pelas plantas de 0,57 e 0,70, respectivamente.

Os resultados de GIANELLO & BREMNER (1986a), OLIVEIRA (1987), REICHMANN SOBRINHO (1989) e BRANDÃO (1990) obtidos com solos brasileiros sugerem a possibilidade de que os métodos testados possam ser úteis em um sistema de recomendação de nitrogênio que considere a contribuição da análises do solo.

2.4. Reação do solo e determinação do N disponível no solo

O pH do solo determina o tipo, o número e a intensidade de atividade dos microorganismos envolvidos nas transformações da matéria orgânica do solo (ALEXANDER, 1980). Por exemplo, EDMÉADES et al. (1981) verificaram que a calagem aplicada em amostras de dois solos resultou em uma taxa de mineralização de 2,3 a 3 vezes maior em relação às amostras não corrigidas, devido provavelmente aos efeitos sobre a população e atividade dos microorganismos do solo.

A mineralização do N orgânico no solo e conseqüente disponibilidade desse nutriente às plantas ocorre de uma forma lenta em solos com baixo pH, devido à influência observada sobre os processos biológicos de amonificação e nitrificação (FOY, 1984). A amonificação do N ocorre numa faixa ampla de pH, enquanto que a nitrificação é mais sensível à acidez do solo (SCHIMIDT, 1982).

NYBORG & HOYT (1978) incubaram quarenta solos ácidos de superfície, corrigidos ou não com calcário, e encontraram que nos solos corrigidos ao pH aproximadamente 6,7 a quantidade de N mineralizado foi cerca de duas vezes maior em

relação aos solos que não receberam tal tratamento. SAHA & MUKHOPADHYAY (1985) observaram que o aumento do pH do solo devido à prática da calagem determinou um aumento nos teores do N inorgânico (NH_4^+ fixado e trocável, e NO_3^- solúvel) no solo e uma redução do N orgânico hidrolisável, durante o processo de mineralização estudado em condições de laboratório. Em trabalho posterior, considerando a calagem de amostras de solo em casa de vegetação, BRANDÃO (1990) apresentou resultados que concordam com a referida observação.

LYNGSTAD (1992) verificou que a correção de amostras de solo (a $\text{pH} > 7,0$) num experimento em vasos aumentou significativamente a concentração de N nos grãos e a absorção de N pela aveia durante quatro anos, o que também indicou o efeito da calagem sobre a mineralização do N do solo.

Se índices de disponibilidade forem incluídos nas análises de rotina para fins de fertilidade, eles estarão sendo determinados, muitas vezes, em amostras de solos ácidos. Pouco se sabe a respeito de como os resultados analíticos obtidos antes da calagem, por métodos que medem tais índices de disponibilidade de N usados para a recomendação de adubação, se correlacionarão com a absorção de N por plantas cultivadas em diferentes solos corrigidos com calcário. REICHMANN SOBRINHO (1989) encontrou correlações mais altas entre o N absorvido pelo milho ou aveia e os teores de N extraídos do solo por diversos métodos químicos, quando considerou as análises realizadas em amostras que receberam calcário. Tais dados sugerem que a interpretação de resultados de análise de terra para N pode ser afetada pela alteração do pH do solo.

3. OBJETIVOS

As recomendações de N são feitas com um certo nível de incertezas devido às dificuldades de se estimar a disponibilidade desse elemento no solo. No entanto, tem havido referências na literatura recente a métodos promissores. Alguns estão relacionados a índices de disponibilidade do N orgânico (GIANELLO & BREMNER, 1986b; OLIVEIRA, 1989) e outros ao N inorgânico residual (MEISINGER, 1984). Permanecem, porém, muitas dúvidas a respeito dos procedimentos mais adequados de amostragem do solo e ainda do processamento e armazenamento dessas amostras antes da análise, para que elas reflitam com fidelidade a situação do solo. Além disso, como as alterações na reação do solo geralmente afetam a mineralização do N orgânico, não se sabe como a correção da acidez realizada antes do plantio pode afetar os índices de disponibilidade de N determinados em amostras enviadas para o laboratório para a obtenção de pareceres de adubação e calagem.

A resposta para essas questões é de fundamental importância para o desenvolvimento e operacionalização de um sistema de recomendação de adubação nitrogenada que leve em conta a contribuição do N do solo. Frente ao exposto, foi realizado o presente trabalho em duas partes:

A primeira parte teve por objetivo estudar o efeito do manuseio e armazenamento de amostras de solo sobre os valores de N inorgânico e de frações de N do solo determinadas por métodos que avaliam índices de disponibilidade de N.

A segunda parte teve como objetivos: a) comparar um método de extração de N no solo, desenvolvido a partir de uma modificação do método do KCl a quente proposto por GIANELLO & BREMNER (1986b), com outros métodos apontados na literatura como promissores, para avaliações da disponibilidade de N no solo; b) estudar como a calagem, aplicada antes da semeadura em diferentes solos, afeta a correlação do N inorgânico e dos índices de disponibilidade de N no solo, com a absorção de N pela planta do milho, cultivado em casa de vegetação.

PARTE I: MANUSEIO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLO

4. MATERIAL E MÉTODOS

- 4.1. Experimento I:** Avaliação do manuseio e armazenamento a longo prazo de amostras de solo sobre a determinação do N inorgânico e de índices de disponibilidade de N no solo.

4.1.1. Descrição do experimento

Foi conduzido um ensaio em laboratório com amostras de cinco solos, onde se estudou o efeito de cinco métodos de manuseio e armazenamento por diferentes períodos, sobre o teor de nitrogênio determinado por quatro métodos.

Os métodos de manuseio e armazenamento constaram de: amostras com umidade natural de coleta, acondicionadas em sacos plásticos fechados (1) mantidas a 5°C em geladeira (NAT.GEL), ou, (2) mantidas a -15°C em congelador (NAT.CONG); amostras secas ao ar, (3) acondicionadas em sacos plásticos fechados e mantidas a 5°C em geladeira (SA.GEL), ou, (4) acondicionadas em caixas de papelão à temperatura

ambiente (SA.TA.CX), ou, (5) acondicionadas em sacos plásticos fechados, também à temperatura ambiente (SA.TA.SP).

Os intervalos de tempo para as análises de N foram 0, 7, 21, 49, 79, 109, 169, 229, 289 e 349 dias após a amostragem dos solos. Para cada método de manuseio e armazenamento as amostras de solo foram analisadas em triplicata para N inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-), com exceção para o tratamento 5, e para os índices de disponibilidade de N determinados pelos métodos descritos no item 4.1.3. Nota-se que para este último tratamento (SA.TA.SP) não foram realizadas as análises para o N inorgânico ao longo dos intervalos de armazenamento.

Foram coletadas amostras superficiais (camada de 0 a 20 cm de profundidade) de cinco solos cujas características físicas (CAMARGO et al., 1986) e químicas (RAIJ et al., 1987) são apresentados na Tabela 1.

Resumidamente, os solos amostrados eram os seguintes: (1) Latossolo Roxo (LR) textura argilosa, cultivado anteriormente com milho, Campinas-SP; (2) Latossolo Vermelho Escuro (LE) textura argilosa, cultivado anteriormente com crotalaria, Campinas-SP; (3) Glei Húmico distrófico (GH), textura argilosa, cultivado anteriormente com arroz, Campinas-SP; (4) Latossolo Roxo eutrófico (LR- mata) textura argilosa, sob mata, Campinas-SP; (5) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LV), textura média, sob gramíneas, Campinas-SP;

Após a coleta no campo, as amostras foram peneiradas (partículas < 2 mm) e homogeneizadas com umidade natural. As parcelas das amostras para preservação com umidade natural foram imediatamente acondicionadas em sacos plásticos contendo aproximadamente 150 g de terra e colocadas em geladeira (5°C) ou congelador (-15°C). Para os tratamentos com amostras secas ao ar, as terras foram espalhadas sobre bandejas à temperatura ambiente e arejadas com um ventilador, de modo que a secagem ocorresse rapidamente (intervalo menor que 8 h), e, em seguida foram novamente homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos ou em caixas de papelão.

No dia da amostragem os teores de N do solo foram determinados somente nas amostras com umidade natural, logo após a coleta no campo, os quais foram tomados como referência no estudo da variabilidade das determinações ao longo do tempo.

Tabela 1. Resultados da análise química e física dos solos utilizados no Experimento I.

n°	Solo	Utilização	M.O.	P res	pH CaCl ₂ 0,01M	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	Argila	cmol _c dm ⁻³	
														%	mg dm ⁻³
1	LR	milho	2,2	43	5,6	0,87	3,1	1,4	2,5	5,4	7,9	68	46		
2	LE	crotalária	2,6	119	6,7	0,22	6,1	3,0	1,5	9,3	10,8	86	45		
3	GH	arroz	11,1	36	4,6	0,17	4,2	1,7	11,0	6,1	17,1	36	37		
4	LR	mata	5,3	30	5,9	0,25	10,4	1,7	2,5	12,4	14,9	83	48		
5	LV	gramíneas	2,7	8	3,9	0,15	0,4	0,2	7,2	0,8	8,0	9	32		

Foram ainda realizadas determinações adicionais de N inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-) a fim de detectar alterações que pudessem ocorrer em intervalos de tempo mais curtos. Para tanto, foram feitas determinações também aos 1, 3, 14 e 35 dias após a coleta, para amostras submetidas aos seguintes métodos de manuseio e armazenamento: NAT.GEL, NAT.CONG, SA.GEL e SA.TA.CX.

Os resultados das análises realizadas durante o armazenamento das amostras foram avaliados com base em intervalos de confiança definido como: $\text{IC} = x \pm 2s_m$, onde:

IC = intervalo de confiança (mg N kg^{-1} solo);

x = teor médio de N da amostra com umidade natural analisada no dia da amostragem do solo, em mg N kg^{-1} solo;

s_m = desvio padrão médio no experimento, calculado para cada solo e método de análise de N, obtido para determinações realizadas em triplicata ao longo do tempo; (mg N kg^{-1} solo).

Para valores de s_m menores que 0,5, o intervalo de confiança foi tomado como $x \pm 1 \text{ mg N kg}^{-1}$ de solo, considerando que a precisão da determinação de N inorgânico por destilação a vapor dificilmente é inferior a 1 mg N kg^{-1} de solo.

Optou-se por não utilizar o intervalo de confiança associado a uma probabilidade estatística ($\text{IC} = x \pm t.s_x$) (STEEL & TORRIE, 1960) pois, com o número de repetições usado no experimento para a amostra inicial, o valor de t, obtido em tabelas, produziria um intervalo de confiança muito amplo, com pouco poder de discriminar resultados díspares.

4.1.2. Métodos de análise de N no solo

Para a determinação do N pelos vários métodos, as amostras de solo foram pesadas úmidas ou secas, conforme o caso, os resultados corrigidos de acordo com a umidade encontrada a cada intervalo de tempo e expressos com base na massa de terra seca a 105°C por 24 h, em estufa de circulação forçada de ar.

4.1.2.1. N inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-)

O N inorgânico foi determinado segundo BREMNER & KEENEY (1966): 5 g de amostra de solo foram agitados com 50 ml de solução de KCl 2 M por 30 min. O extrato obtido foi decantado por 30 min e uma alíquota de 25 ml do líquido sobrenadante foi submetida à destilação a vapor, em destilador de vidro, após a adição de aproximadamente 0,2 g de MgO. Aproximadamente 30 ml do destilado foram recolhidos em frasco com 5 ml de solução de H_3BO_3 a 2% contendo uma mistura de indicadores, para a determinação do N- NH_4^+ . Ao mesmo extrato adicionou-se 0,2 g de liga de Devarda, para reduzir o NO_3^- a NH_4^+ , e prosseguiu-se a destilação recolhendo-se aproximadamente 30 ml do destilado em outro frasco contendo 5 ml de H_3BO_3 -indicador para a determinação de N-($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$).

Os teores de N- NH_4^+ e N-($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) foram determinados através da titulação dos destilados com uma solução com 0,0025 M de H_2SO_4 , descontando-se o valor da prova em branco.

Considerou-se que a concentração do N- NO_2^- presente nas amostras dos solos estudados era desprezível, sendo então os teores do N-($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) determinados neste trabalho expressos unicamente na forma de N- NO_3^- .

4.1.2.2. Índices de disponibilidade de N no solo

Os índices de disponibilidade de N no solo foram calculados pela diferença entre o teor de N- NH_4^+ extraído pelos métodos descritos abaixo e o N- NH_4^+ obtido na análise do N inorgânico, descontando-se também o valor da prova em branco para cada método testado.

a) **N orgânico mineralizado em incubação anaeróbia (WARING & BREMNER, 1964):** 5,0 g de terra foram adicionados a um tubo de ensaio (16 x 150 mm) com aproximadamente 12,5 ml de água. O tubo foi tampado e mantido em incubadora por 7 dias a 40°C. Após este período, transferiu-se o conteúdo do tubo de ensaio para o frasco de destilação, com 12 a 15 ml de KCl 4 M e acrescentou-se 0,2 g de MgO. Determinou-se o N- NH_4^+ por destilação a vapor como em 4.1.3.1.

b) **N extraído com solução KCl 2 M, a 100°C por 4 h (GIANELLO & BREMNER, 1986b):** Colocaram-se 3,0 g de terra e 20 ml de KCl 2 M em tubo de digestão,

tampando-o com rolha de borracha. Aqueceu-se o tubo em bloco digestor a 100°C por 4 h, e resfriou-se rapidamente em seguida. Transferiram-se os conteúdos dos tubos para frascos de destilação e determinou-se o N-NH₄⁺ com a adição de MgO, como em 4.1.3.1.

c) **N extraído com H₂O₂/MnO₂ (OLIVEIRA, 1989):** Em frasco de 50 ml adicionaram-se 2 ml de H₂O₂ a 30% em 2,0 g de terra, deixando a amostra repousar por 10 min. Em seguida, adicionou-se 0,1 g de MnO₂ e após a efervescência do extrato, 15 ml de água. Transferiu-se o extrato para frascos de destilação e determinou-se o N-NH₄⁺ após a adição de MgO, como em 4.1.3.1.

4.2. Experimento II: Avaliação do efeito do manuseio e armazenamento a curto prazo sobre a determinação do N inorgânico no solo.

Em função dos resultados promissores do experimento I desenvolveu-se um novo experimento visando o estudo detalhado, com um intervalo máximo de armazenamento de 35 dias, do efeito do manuseio e armazenamento de amostras de solos sobre os teores de N inorgânico (NH₄⁺ e NO₃⁻), de outras cinco amostras de solo, três das quais foram previamente adubadas no campo com NH₄NO₃ e Ca(NO₃)₂.

4.2.1. Descrição do experimento

O ensaio foi conduzido de modo similar ao anterior, com cinco métodos de manuseio e armazenamento de amostras de cinco solos, exceto que foram realizadas apenas as determinações de N inorgânico (NH₄⁺ e NO₃⁻). A avaliação dos resultados obtidos foi feita de acordo com intervalos de confiança como descrito no item 4.1.1.

Os quatro primeiros métodos de manuseio e armazenamento das amostras foram os mesmos do experimento I, e o quinto método foi substituído pelo seguinte: (5) as amostras de solo foram secas em estufa a 70°C por 5 h, armazenadas em caixas de papelão e mantidas à temperatura ambiente (SE.TA.CX).

Os intervalos de tempo para as análises de N foram 0, 1, 3, 7, 14, 21 e 35 dias após a amostragem dos solos.

As amostras foram coletadas na camada superficial (0 a 20 cm) de cinco diferentes solos, descritos a seguir e caracterizados na Tabela 2: (1) Latossolo Húmico, distrófico (LH), textura argilosa, sob cerrado, Campinas - SP; (2) Podzólico Vermelho Amarelo (PV), textura média, sob vegetação de gramíneas, Campinas - SP; (3) Latossolo Vermelho Amarelo, distrófico (LV), textura média, sob vegetação de gramíneas, Campinas - SP; (4) Latossolo Vermelho Escuro, fase muito ácida (LEma), textura muito argilosa, sob vegetação de samambaias, Limeira - SP; (5) Terra Roxa Estruturada (TE), textura argilosa, na entrelinha de citros, Limeira - SP.

Os solos LH, PV e LV receberam uma aplicação de N, 20 dias antes da coleta das amostras, período este reservado para tentar estabelecer algum grau de equilíbrio do N no solo.

Foram marcadas parcelas de 4 m² nos referidos solos, eliminando-se plantas e restos vegetais do local. Quantidades equivalentes a 50, 100 e 100 kg N ha⁻¹, respectivamente para os solos LH, PV e LV, foram aplicadas, 1/3 do N total na forma de NH₄⁺ e 2/3 na forma de NO₃⁻, utilizando como fontes o NH₄NO₃ e o Ca(NO₃)₂. Foram utilizados reagentes analíticos diluídos em água e distribuídos uniformemente sobre a superfície do solo, em quantidades adequadas para promover a incorporação do N numa camada de aproximadamente 15 cm de profundidade.

Após a coleta no campo, as amostras foram preparadas e armazenadas de maneira semelhante ao experimento I.

Para o tempo 0 (no dia da amostragem), os teores de N do solo foram analisados somente nas amostras com umidade natural, logo após a coleta, os quais foram tomados como referência no estudo da variação dos resultados ao longo do tempo.

4.2.2. Métodos de análise de N no solo

As determinações dos teores de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ foram realizadas conforme descrito no item 4.1.2.1., em amostras úmidas ou secas, conforme o método de manuseio e armazenamento, e os resultados expressos com base em terra seca em estufa a 105°C, por 24 h.

Tabela 2. Resultado da análise química e física dos solos utilizados no Experimento II.

n°	Solo	Utilização	M.O.	P res	pH CaCl ₂ 0,01M	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	Argila
1	LH	cerrado	2,9	6	3,9	0,09	0,3	0,1	8,0	0,5	8,5	6	48
2	PV	gramíneas	2,3	7	3,9	0,18	0,3	0,4	6,5	0,9	7,4	12	34
3	LV	gramíneas	2,0	13	5,1	0,20	3,0	1,0	2,8	4,2	7,0	60	23
4	LE	samambaia	4,4	8	4,3	0,15	1,1	0,7	8,0	2,0	9,9	20	64
5	TE	entrelinha de citros	2,9	10	5,2	0,47	3,3	1,6	3,8	5,4	9,2	59	56

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Nitrogênio inorgânico

Os teores de N determinados pelos vários procedimentos em função dos métodos de manuseio e armazenamento de amostras de solo após a coleta em campo são apresentados nas Figuras 1 a 6.

As Figuras 1 e 2 mostram os resultados da determinação do N-NH_4^+ em dez amostras de solo de dois experimentos, realizados em curtos intervalos de tempo, até 35 dias após a coleta das amostras no campo. Dos cinco solos do primeiro experimento, apenas um continha mais que 15 mg kg^{-1} de N-NH_4^+ . As variações nos resultados durante o período foram relativamente pequenas ($< 3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de N-NH_4^+) em todos os tipos de armazenamento, embora alguns resultados tenham ficado fora dos limites de confiança estabelecidos (Figura 1). As maiores variações observadas ($> 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de N-NH_4^+) ocorreram nos solos GH, LR-mata e LV, cujas amostras, mesmo depois de secas ao ar, ainda continham 13, 6 e 6% de umidade, respectivamente, ou seja, não ficaram totalmente secas (Tabela 3).

No segundo experimento, as variações nos resultados das determinações do N-NH_4^+ foram maiores que no primeiro ensaio e não apresentaram uma tendência homogênea em função dos métodos de armazenamento das amostras (Figura 2).

No solo LE (Figura 8), todos os métodos de armazenamento das amostras se mostraram inadequados, exceto o congelamento das amostras com umidade natural. No entanto, esse solo, mesmo depois de seco ao ar, apresentava 24% de umidade (Tabela 3), o que coloca em dúvida a validade dos tratamentos que envolveram a secagem, nesse caso.

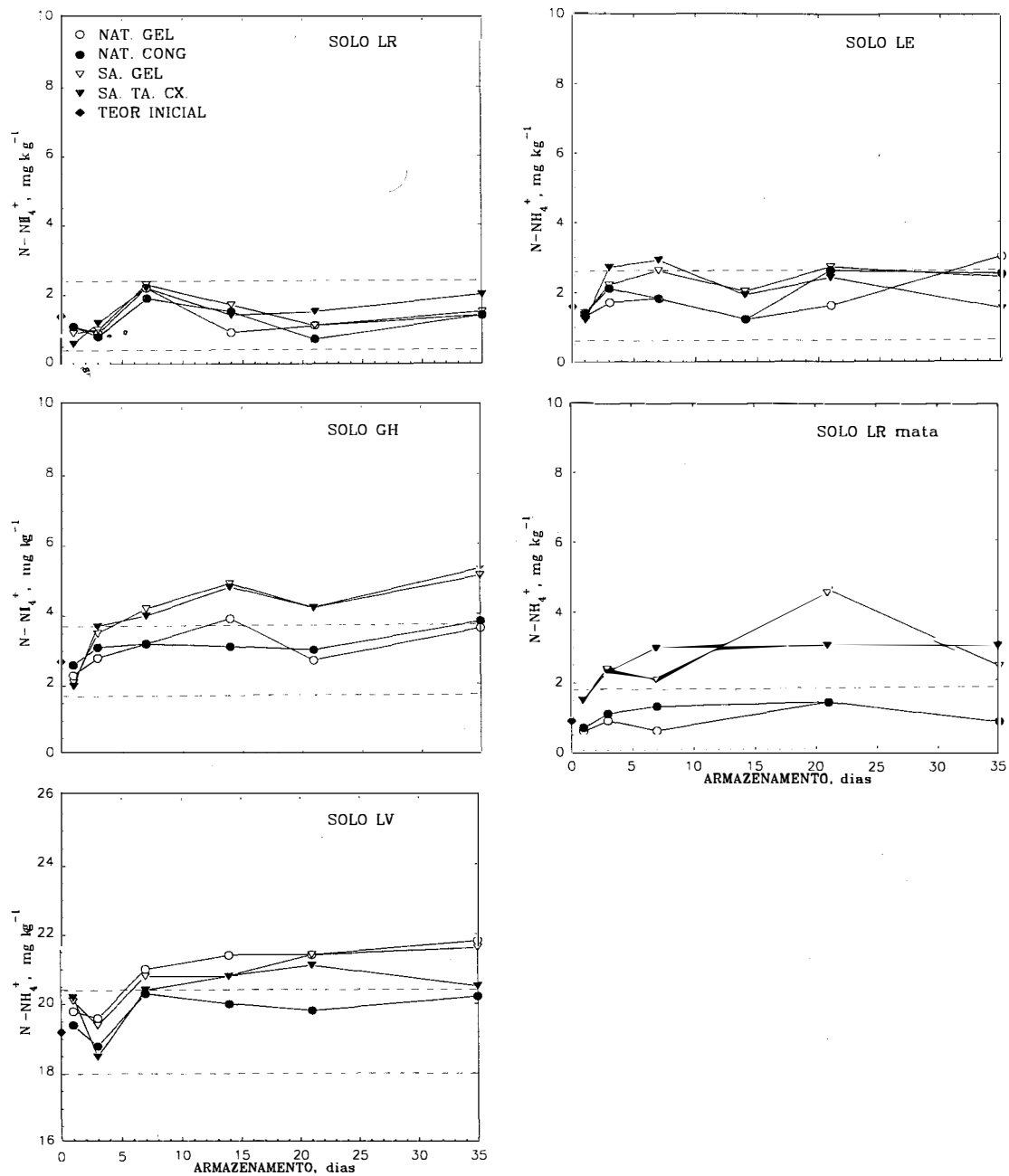


Figura 1. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 35 dias sobre os teores de $N-NH_4^+$ (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

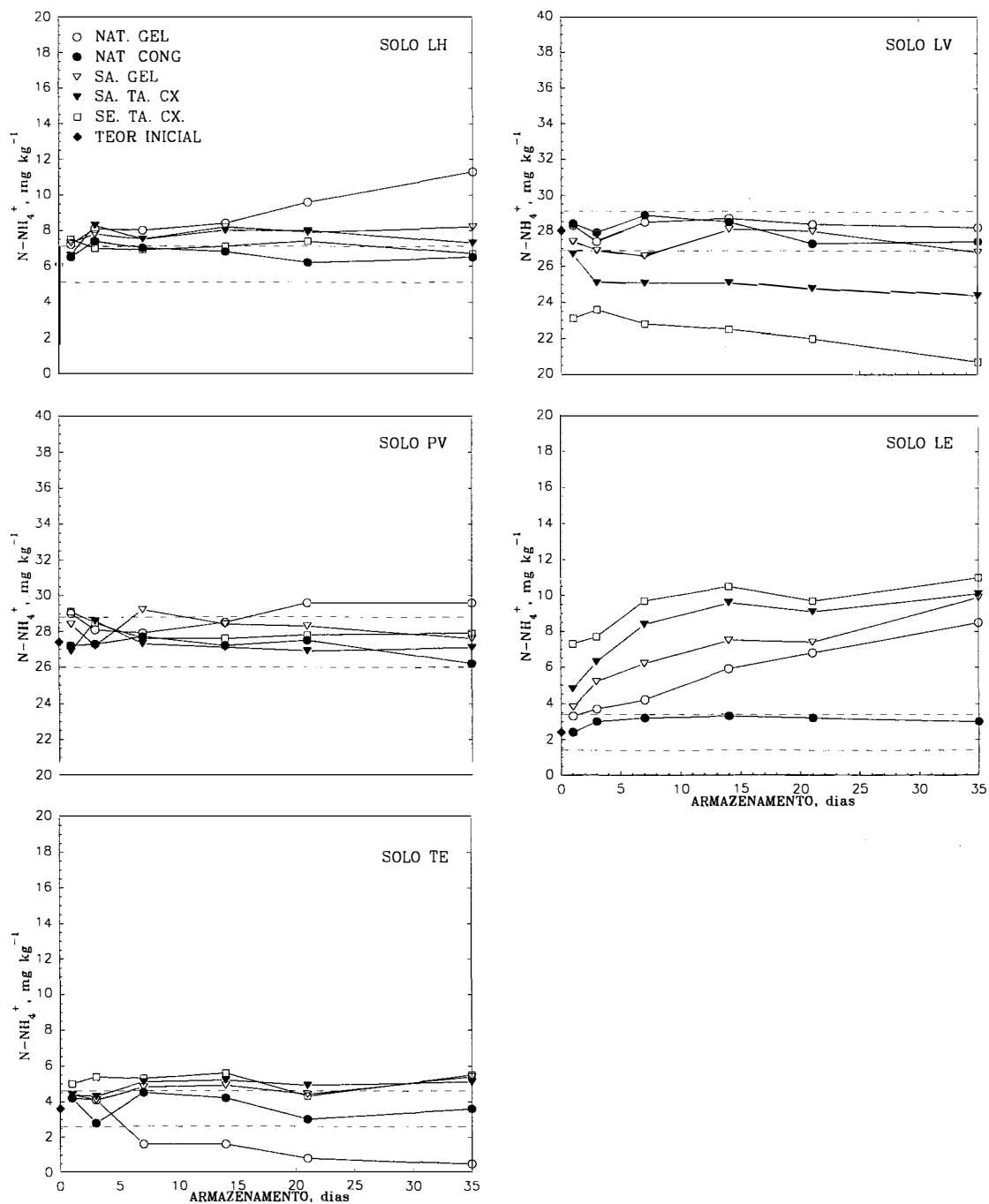


Figura 2. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 35 dias sobre os teores de $N-NH_4^+$ (experimento II). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

Tabela 3. Umidade das amostras de solo utilizadas no estudo do manuseio e armazenamento (experimentos I e II).

Solo	Amostra		
	Natural	Seca ao ar	Seca a 70°C
	Umidade, % ⁽¹⁾		
	Experimento I		
LR	16,8	2,6	--
LE	12,1	4,2	--
GH	40,9	13,1	--
LRmata	21,0	6,0	--
LV	21,0	6,0	--
	Experimento II		
LH	20,0	7,5	2,0
PV	9,8	4,3	0,5
LV	11,0	3,0	0,5
LE	35,0	24,0	15,0
TE	19,2	13,7	2,8

(1) Umidade calculada com base na massa da amostra seca a 105°C por 24 horas.

A manutenção das amostras de solo com umidade natural em congelador foi bastante eficiente para preservar o teor de $N-NH_4^+$ em todas as amostras (Figuras 1 e 2), o que está de acordo com os resultados de SELMER-OLSEN et al. (1971) e WESTFALL et al. (1978), que não verificaram variações do N inorgânico em intervalos de sete ou quatorze dias para amostras mantidas a -7 ou $-23^{\circ}C$. Contudo, a estocagem em geladeira mostrou variações significativas na concentração desse íon após alguns dias, observando-se um aumento no teor de N amoniacal de $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ após 21 dias no solo LH e valores ainda maiores no solo LE, ou ainda um decréscimo de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo TE após 35 dias (Figura 2). SELMER-OLSEN et al. (1971) encontraram também variações significativas no teor de $N-NH_4^+$ nas amostras armazenadas sob condições semelhantes (amostras úmidas e mantidas no refrigerador), observando reduções de até $13,0 \text{ mg kg}^{-1}$ após quatorze dias.

Nota-se que as variações no $N-NH_4^+$ das amostras mantidas em geladeira ou congelador foram relativamente pequenas nos primeiros dias (Figuras 1 e 2), concordando com os resultados de BREIMER & SLANGEN (1971), os quais sugeriram que o armazenamento destas amostras é viável por três dias.

A secagem ao ar ou em estufa, especialmente se seguida de armazenamento em caixas de papel, mostrou uma eficiência limitada para preservar as amostras de solo para determinações de $N-NH_4^+$ (Figuras 1 e 2). As amostras secas ao ar, em alguns casos, apresentaram teores de $N-NH_4^+$ fora dos limites de confiança, embora as variações máximas observadas foram da ordem de $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$, que são baixas para análise de solo visando a recomendação da adubação nitrogenada (KEOGH & MAPLES, 1980). A secagem em estufa provocou reduções de até 7 mg kg^{-1} de $N-NH_4^+$ após 35 dias (Figura 2).

O efeito de métodos de armazenamento de amostras de solo por um período de até 35 dias sobre os teores de $N-NO_3^-$ são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Do mesmo modo que ocorreu com a análise de solos para $N-NH_4^+$, a manutenção das amostras de solo com umidade natural em congelador mostrou-se bastante eficiente para preservar os teores de $N-NO_3^-$ (Figuras 3 e 4).

A secagem ao ar também mostrou-se relativamente eficiente para esse fim. Amostras secas ao ar e guardadas em geladeira mostraram um aumento máximo de 3 mg kg^{-1} de $N-NO_3^-$. Esse caso aconteceu com o solo GH que, embora seco ao ar, ainda continha 13% de umidade (Figura 3).

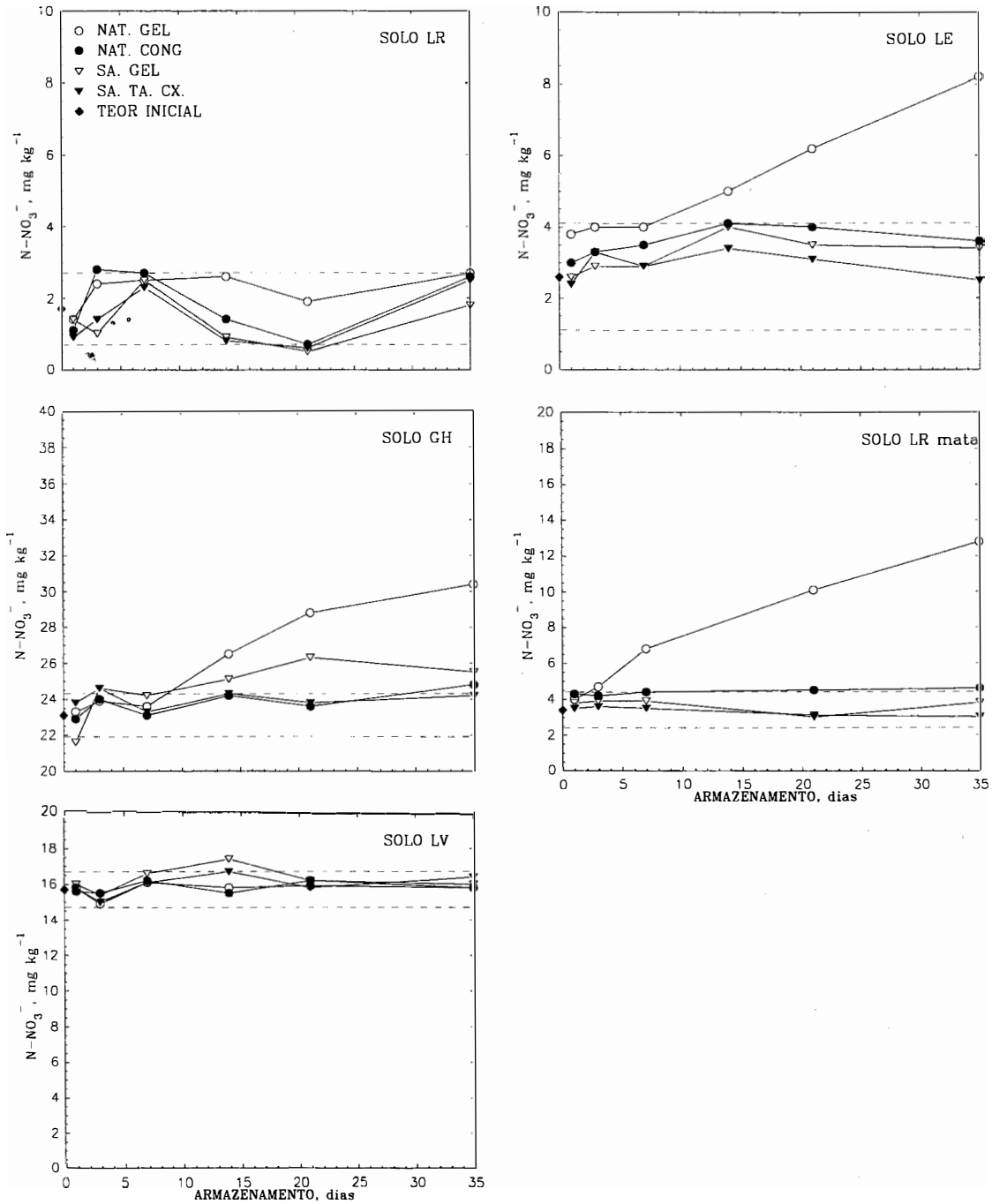


Figura 3. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 35 dias sobre os teores de N-NO_3^- (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

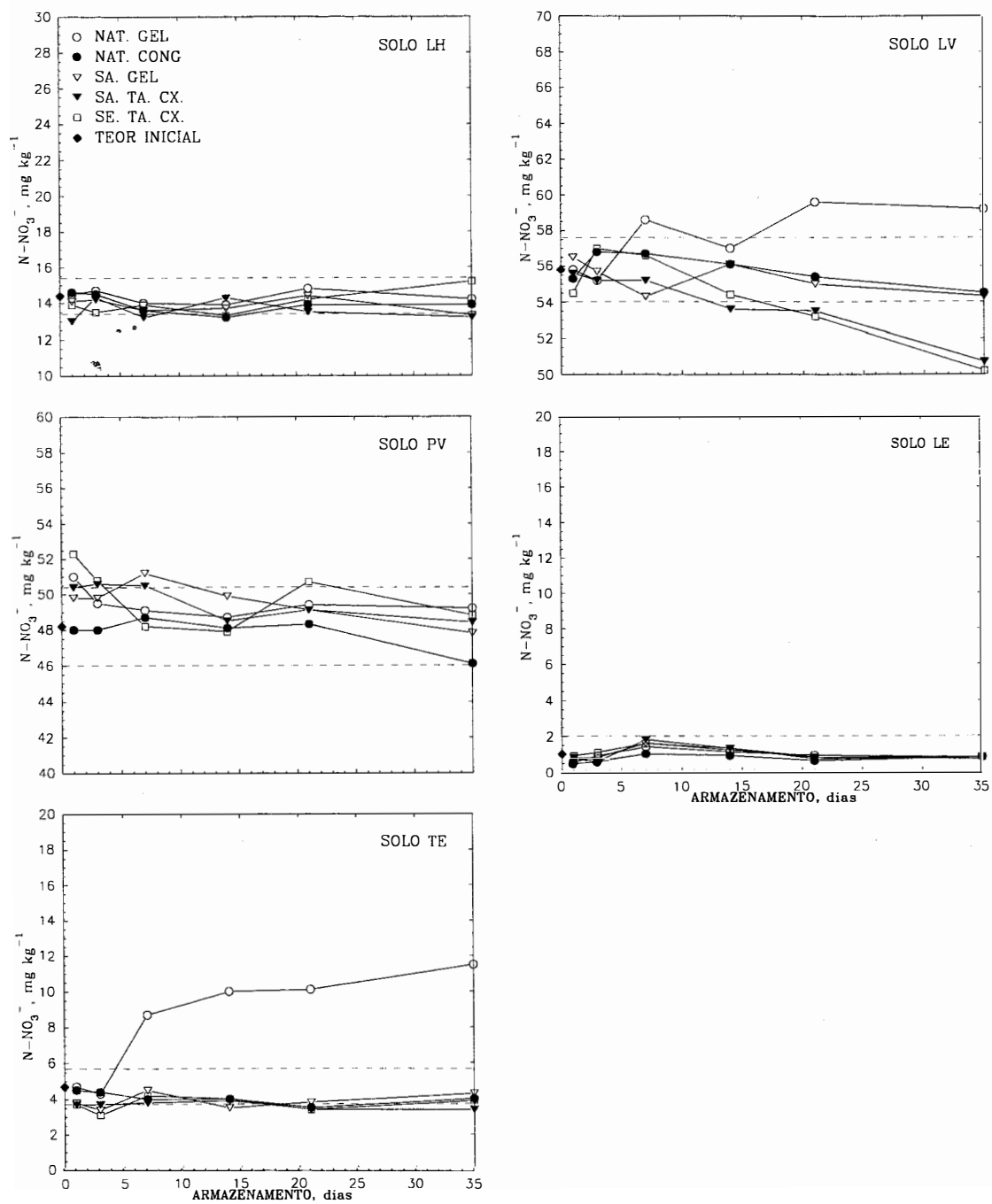


Figura 4. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 35 dias sobre os teores de $N-NO_3^-$ (experimento II). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

Outra exceção observada quanto a eficiência da secagem das amostras para prevenir alterações nos teores de N nítrico ocorreu com o solo LV no experimento II. A secagem ao ar e em estufa, seguida de armazenamento em caixas de papelão, provocou um decréscimo de cerca de 7 mg kg⁻¹ de N-NO₃⁻ após 35 dias (Figura 4). Variações nos teores do N-NO₃⁻ para amostras de solos secas em estufa (55°C por 24 h) foram também observadas por NELSON & BREMNER (1972), embora os autores relataram aumentos de 4 mg kg⁻¹ num ensaio de armazenamento a longo prazo.

Nos demais solos, os métodos de estocagem de amostras secas evitaram alterações nos teores de N nítrico. O solo LE, do experimento II, apesar da alta umidade residual após "secagem ao ar", não apresentou alterações nas concentrações de nitrato durante os 35 dias, embora tenha havido sensível elevação nos teores de amônio nas amostras secas ao ar, em estufa ou mantidas com umidade natural em geladeira (Figuras 2 e 4). Isso provavelmente se deveu à acidez desse solo (coberto com samambaia e sapé), pois o efeito da acidez é mais pronunciado sobre os microorganismos nitrificadores que sobre os amonificadores (SCHIMIDT, 1982).

A temperatura de cerca de 5°C do refrigerador parece não ser eficiente para prevenir a mineralização da matéria orgânica do solo. Amostras de cinco solos, com umidade natural, guardadas em geladeira, mostraram aumentos de 4 a 9 mg kg⁻¹ de N-NO₃⁻ no período de 35 dias, indicando que esse tipo de armazenamento não é adequado para a preservação de solos para a determinação do N inorgânico (Figuras 3 e 4).

A adição de fertilizantes nitrogenados vinte dias antes da amostragem de três solos do experimento II (solos LH, LV e PV) aparentemente não afetou as respostas obtidas para os vários métodos de armazenamento das amostras (Figuras 2 e 4). Porém, ela foi útil para o estudo com solos com teores elevados de N inorgânico, possíveis de ocorrer em áreas adubadas. O mesmo resultado não foi observado por KEOGH & MAPLES (1980), que verificaram um aumento acentuado da nitrificação em amostras de solos recentemente adubados, o que levou os autores a afirmarem que sob tais condições as amostras não devem ser armazenadas.

As amostras de solo do experimento I foram analisadas periodicamente até cerca de um ano, para N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻. Os resultados encontram-se nas Figuras 5 e 6. Nesse estudo de longo prazo, as variações nos teores de N dos solos, especialmente do N amoniacal, foram maiores que as observadas nos estudos envolvendo o armazenamento até 35 dias.

As amostras de solo mantidas com umidade natural no congelador preservaram relativamente bem os teores de N inorgânico. A variação máxima na concentração de N-NH_4^+ foi de $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5) e no teor de N-NO_3^- foi de $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 6), ambas no solo LV.

Somente nesse solo e a partir do 50^o dia, os teores de N-NH_4^+ nas amostras mantidas no congelador ficaram fora do limite de confiança (bastante rigoroso) estabelecido; mesmo assim, as variações foram relativamente pequenas - máximo de $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de N-NH_4^+ em um solo com cerca de 20 mg kg^{-1} de N-NH_4^+ - e estão dentro de um limite de erro razoável para análise de N no solo e, provavelmente, não afetam a interpretação dos resultados (Figura 5).

Em outras situações em que os teores de N-NH_4^+ das amostras mantidas no congelador ficaram ocasionalmente fora do limite de confiança estabelecido, as variações foram de menor amplitude que as observadas no solo LV (Figura 5). No caso do N-NO_3^- , os desvios foram ainda menores.

Verificou-se, portanto, que o armazenamento de amostras de solo com umidade natural a -15°C é satisfatório para a determinação do N inorgânico concordando com resultados de SELMER-OLSEN et al. (1971) e de NELSON & BREMNER (1982), mesmo em intervalos mais longos. Resultados contrários foram obtidos por MELO & SUZUKI (1976), que durante intervalos de até 180 dias de avaliação do N inorgânico, observaram variações significativas na ordem de 3 a 11 mg N kg^{-1} para as amostras de dois solos estudados.

Os demais métodos de preservação das amostras não se mostraram eficientes a longo prazo para a determinação de N-NH_4^+ . Nenhum deles foi capaz de conter a elevação nos teores de N-NH_4^+ com o tempo (Figura 5). Os maiores incrementos aconteceram nos solos GH, LR-mata e LV, cujos teores de umidade após a secagem ao ar eram superiores a 6%.

Aparentemente, a amonificação nos solos "secos ao ar" e mantidos a temperatura ambiente ou em geladeira pode se dar a níveis relativamente baixos de umidade, confirmando a observação de CORNFIELD (1952). Esse autor relatou que a secagem de amostras reduziu a atividade de microorganismos nitrificadores, enquanto que os amonificadores pareceram não ser afetados, embora LUNDELL (1987) tenha

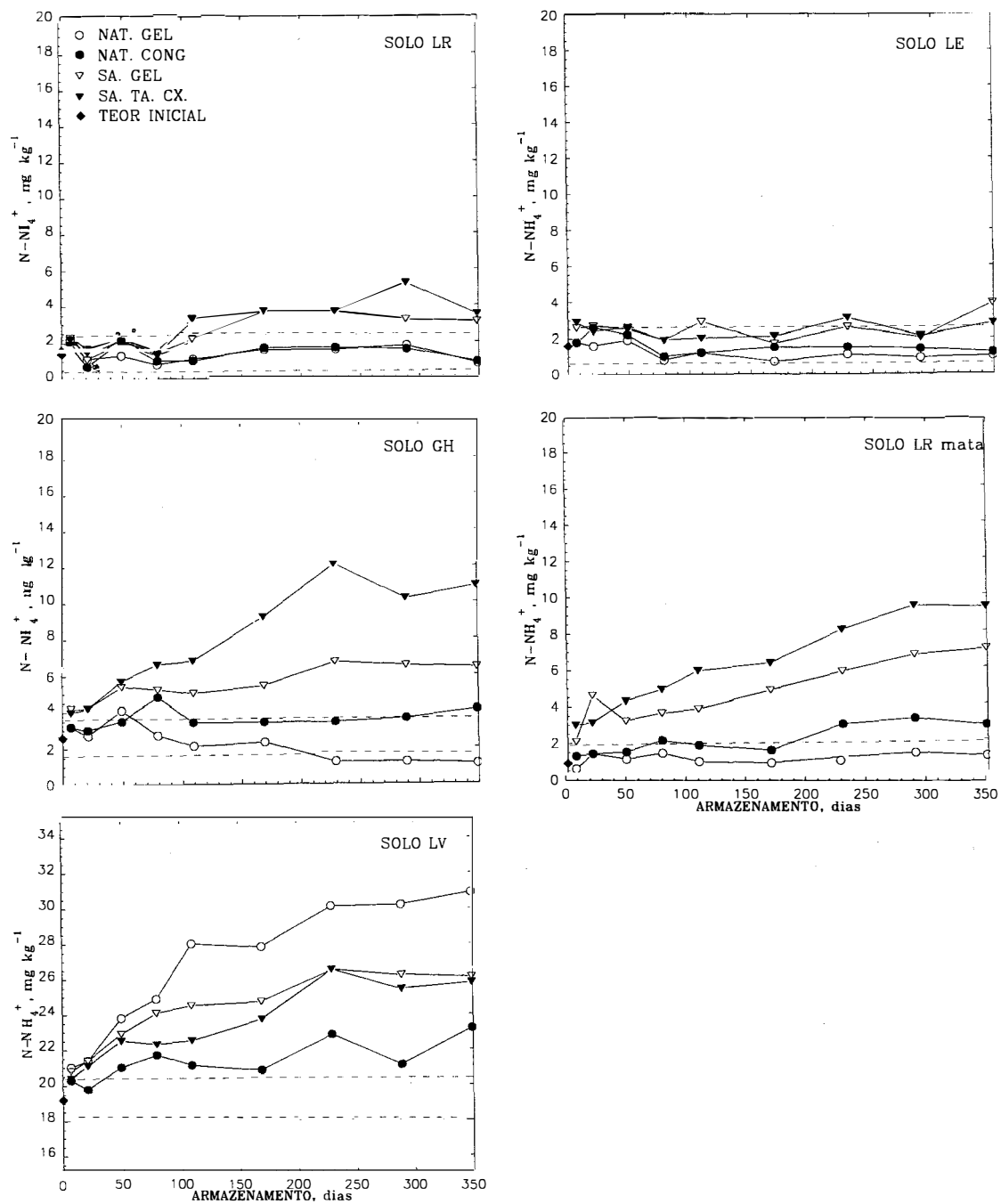


Figura 5. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 349 dias sobre os teores de $N-NH_4^+$ (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

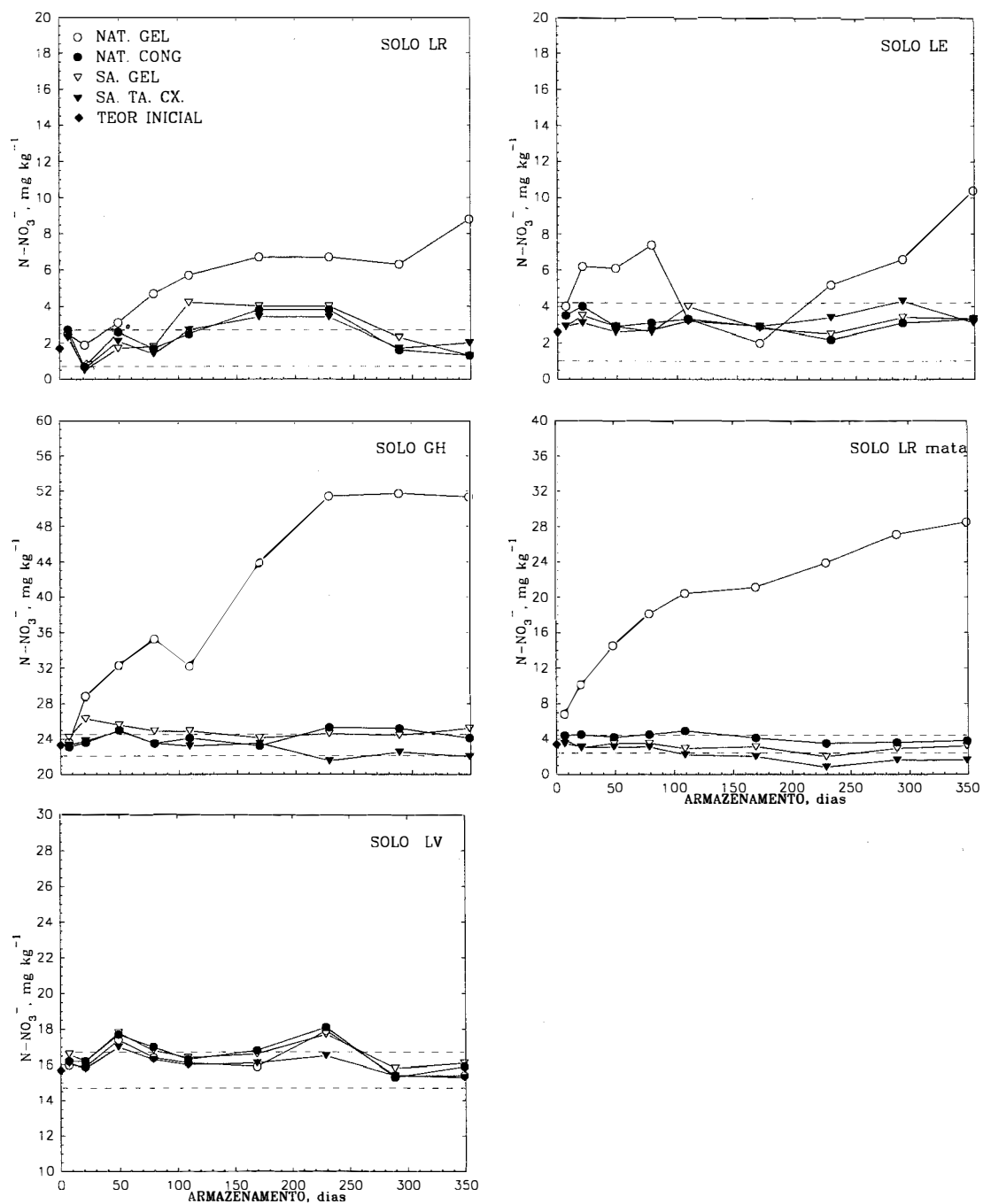


Figura 6. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 349 dias sobre os teores de $N-NO_3^-$ (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

observado teores de N-NH_4^+ praticamente inalterados por quatro meses para amostras mantidas sob condições semelhantes.

Mesmo assim, deve-se ressaltar que, até 50 dias, as variações máximas nos teores de N-NH_4^+ observadas nas amostras secas ao ar e armazenadas em geladeira ou à temperatura ambiente, foram de cerca de 4 mg kg^{-1} (Figura 5).

A mesma tendência de aumento no N-NH_4^+ das amostras secas ao ar (22°C) e mantidas em caixas de papelão ou sacos plásticos fechados foi encontrada por NELSON & BREMNER (1972). Esses autores relataram a ocorrência de variações de até 8 mg N kg^{-1} após o armazenamento das amostras por nove meses.

É interessante notar que as amostras secas ao ar, mesmo aquelas que sofreram um incremento nos teores de N-NH_4^+ , mostraram pouca variação nos teores de N-NO_3^- (máximo de $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$) ao longo de quase um ano de armazenamento (Figura 6). Isso indica que a secagem ao ar foi eficiente para preservar o teor de N-NO_3^- nessas amostras de solo. Exceção aconteceu com o solo LV no estudo de armazenamento a curto prazo (experimento II), onde a amostra seca ao ar, armazenada em caixa de papelão, apresentou um decréscimo de cerca de $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em um período de 35 dias (Figura 4). As amostras secas ao ar mantidas em geladeira não apresentaram tal variação.

Os dados das Figuras 1 a 6 indicam que as amostras de solo podem ser preservadas por até um ano, com umidade natural em congelador, para a análise de N inorgânico. Por outro lado, o armazenamento de amostras úmidas em refrigerador não é recomendada por provocar alterações substanciais nos teores de N-NO_3^- após cerca de uma semana.

Amostras de solo secas ao ar, especialmente se mantidas em geladeira, foram relativamente eficientes para preservar os teores de N-NO_3^- mas não para os de N-NH_4^+ . Para esse último íon, variações inferiores a 4 mg kg^{-1} foram observadas somente até 50 dias de armazenamento de amostras secas ao ar mantidas em geladeira ou em caixas de papelão à temperatura ambiente, desde que a secagem ao ar tenha sido efetiva, o que exclui o solo LE do experimento II (Figura 2).

Se se admitir como aceitável uma variação de até 3 mg kg^{-1} de N-NH_4^+ , parece seguro preservar amostras secas ao ar armazenadas em geladeira, por até 15 ou 20 dias, e amostras secas ao ar mantidas em caixas de papelão fora da geladeira, por cerca de 7 dias. Caso apenas o resultado do N-NO_3^- seja de interesse, o armazenamento em geladeira da amostra seca ao ar pode ser feito por alguns meses, pois

os dados obtidos mostraram pouca variação nos teores do N-NO_3^- em amostras armazenadas desse modo por cerca de 349 dias.

Os métodos de preservação de amostras acima podem ficar comprometidos se a secagem ao ar não for bem feita, pois, amostras armazenadas úmidas podem provocar aumentos significativos principalmente no teor de N-NH_4^+ .

Não está claro qual deve ser a umidade mínima (ou a tensão de água no solo) para preservação adequada da amostra de solo.

5.2. Índices de disponibilidade de N orgânico

Os resultados das determinações de N amoniacal nos solos, produzidos após incubação anaeróbia, aquecimento com uma solução de KCl 2 M e extração com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$, em função dos diversos métodos de armazenamento das amostras de solo, são apresentados nas Figura 7 a 9. Foram observadas variações muito maiores nos resultados obtidos através desses métodos que avaliam a disponibilidade de N orgânico, do que naqueles que expressam somente o N inorgânico.

O armazenamento das amostras de solo com a umidade natural em geladeira foi o único que apresentou resultados relativamente satisfatórios para a preservação das amostras visando a determinação do N produzido após incubação anaeróbia (Figura 7). Embora os resultados analíticos, com frequência, tenham ficado fora dos limites de confiança, eles, de modo geral, oscilaram em torno da determinação realizada no dia da amostragem do solo no campo. A variação máxima observada no período de um ano foi de 12 mg N kg^{-1} , no solo LR-mata, o qual apresentou um teor médio de N-NH_4^+ produzido por incubação anaeróbia de 45 mg kg^{-1} .

Todos os métodos de armazenamento que envolveram secagem ao ar ou congelamento das amostras provocaram grandes aumentos nos teores de N produzidos por incubação anaeróbia, sendo, portanto, desaconselhados (Figura 7). Esses resultados concordam com as observações de KEENEY & BREMNER (1966), que relataram que a secagem ao ar das amostras de solo resultou em um aumento considerável do N mineralizável determinado por esse método, principalmente no período de 0 a 8 semanas.

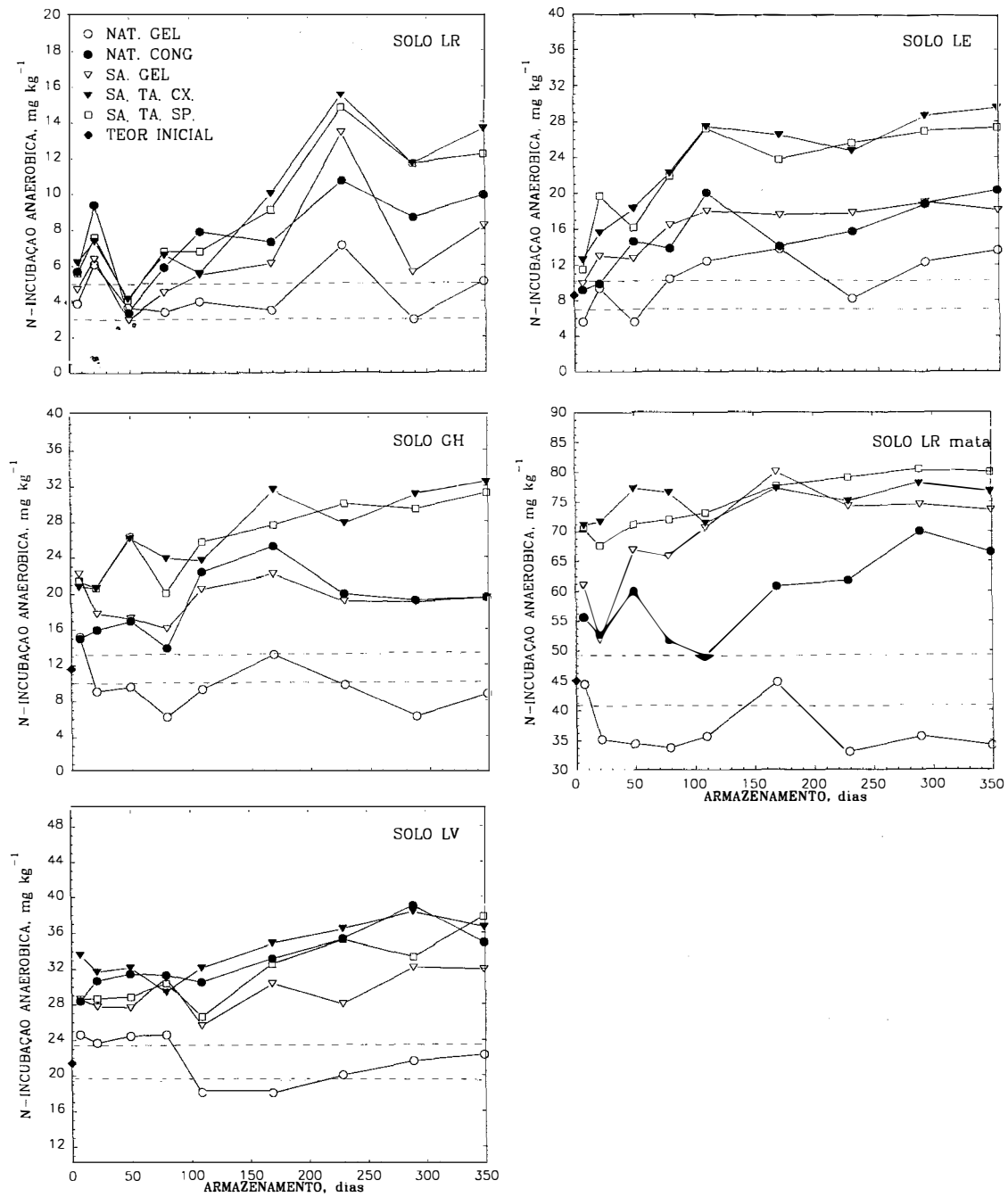


Figura 7. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 349 dias sobre os teores de $N-NH_4^+$ produzidos por incubação anaeróbia (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

É difícil estabelecer um prazo em que seja seguro armazenar as amostras de solo para determinar o N liberado por incubação anaeróbia pois as variações observadas nos resultados, aparentemente, não aumentaram com o tempo, ou seja, já eram grandes após alguns dias de armazenamento. No solo LR-mata, no qual houve a maior variação nos teores de N (cerca de 12 mg N kg⁻¹) os dados sugerem que haveria alguma segurança apenas para armazenamento até o 7^o dia. O método de preservação das amostras indicado para essa análise de N é o armazenamento do solo com a umidade natural, em geladeira. No entanto, esse método resultou em grandes aumentos nos teores de N-NO₃⁻ no solo em prazos relativamente curtos, indicando a ocorrência de mineralização do N orgânico nas amostras armazenadas em geladeira (Figuras 5 e 6), embora essa mineralização, aparentemente, não tenha afetado o N determinado por incubação nas amostras dos cinco solos testados. Porém, pode-se supor que, em alguns casos, a mineralização poderá provocar uma diminuição do N medido por esse índice de avaliação do N potencialmente disponível. Essa é mais uma razão para supor que o período de armazenamento para essa determinação seja curto. No entanto, os dados obtidos não permitem conclusões seguras.

Os resultados das determinações do N-NH₄⁺ extraído com KCl a quente foram bastante erráticos, com grandes variações ao longo do tempo. É interessante notar que os resultados muitas vezes ficaram totalmente fora do limite de confiança traçado em torno da análise realizada no dia da coleta da amostra (Figura 8). Também chama a atenção o fato das variações dos resultados de um dia para o outro serem maiores que as obtidas com os diferentes métodos de armazenamento. Aliás, as oscilações dos resultados das análises, observadas para as amostras preservadas pelos vários métodos, seguiram linhas paralelas. Isso sugere que o método não é muito preciso, ou seja, não reproduz adequadamente os resultados em dias diferentes. A estreita faixa dos limites de confiança indica que as variações para repetições feitas em um mesmo dia são pequenas.

A determinação envolve o aquecimento das amostras de solo com uma solução de KCl por 4 horas, em um bloco digestor. O controle e uniformidade da temperatura do bloco podem não ser suficientes para garantir a necessária reprodutibilidade dos resultados (o bloco digestor usado foi da marca SARGE, produzido em Piracicaba, SP). Durante o experimento, a escala do controlador de temperatura era periodicamente aferida mergulhando-se um termômetro em um tubo de digestão contendo KCl 2 M.

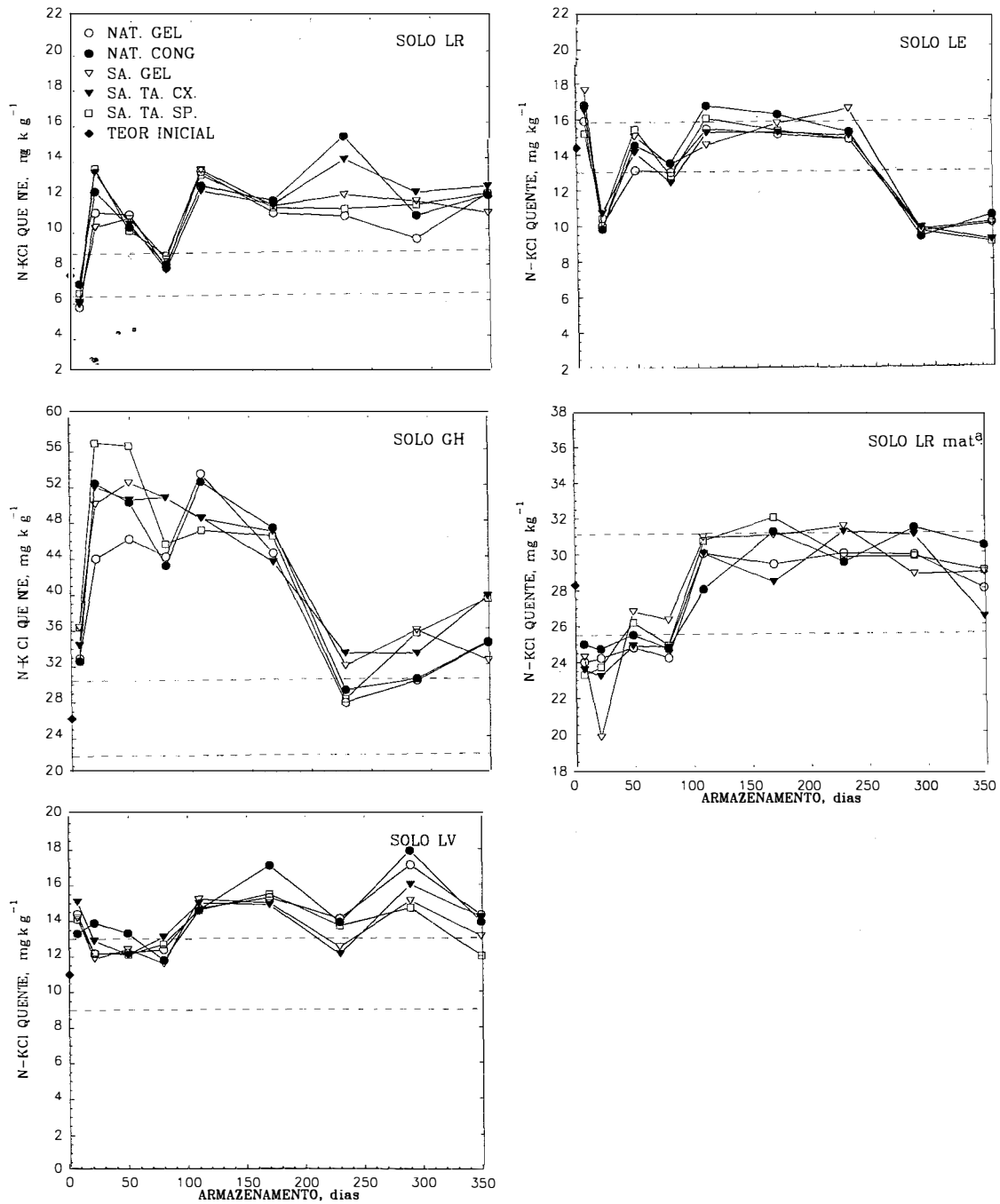


Figura 8. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 349 dias sobre os teores da fração orgânica extraída pelo método do KCl a quente (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

Essas alterações nos teores de N diferem de alguns resultados da literatura. ØIEN & SELMER-OLSEN (1980) e SELMER-OLSEN et al. (1981) observaram que a estocagem de solos sem secagem prévia, pelo período de um mês, em caixas de papelão a 20°C ou em sacos plásticos a 4°C, não afetou significativamente o N-NH₄⁺ liberado por hidrólise com KCl a 80°C por 20 horas. GIANELLO & BREMNER (1986b), utilizando o mesmo método do presente estudo, verificaram que, para amostras úmidas ou secas ao ar, armazenadas por 4 semanas, as variações no teor de N no solo foram menores que 0,9 mg kg⁻¹ de N, o que levou aqueles autores a concluir que o método do KCl a quente não foi afetado pelo manuseio e armazenamento das amostras. GIANELLO & BREMNER (1986b) destilavam o solo, após o aquecimento, diretamente no tubo digestor, ao passo que neste estudo o conteúdo do tubo era transferido quantitativamente para um frasco de destilação, no entanto, é pouco provável que essa diferença de procedimento seja responsável pela variabilidade dos resultados obtidos em dias diferentes. É mais plausível supor que o equipamento utilizado por aqueles autores permita um aquecimento mais uniforme, pois é difícil atribuir as diferenças observadas a outro fator.

Vários trabalhos têm mostrado que o N extraído pelo método do KCl a quente correlaciona-se bem com o N liberado por incubação anaeróbia (GIANELLO & BREMNER, 1986b; ILA'AVA & WARING, 1992) ou com o N absorvido por plantas (REICHMANN SOBRINHO, 1989; parte II desse trabalho). Nesses estudos, a determinação do N é normalmente realizada simultaneamente em todas as amostras, ou seja, o erro devido às variações de um dia para outro é constante para todos os solos e não afeta os resultados das correlações com o N absorvido pelas plantas ou com outro parâmetro utilizado para a avaliação do método. No entanto, para uso em rotina, o método deve ser reprodutível. Assim, é necessário verificar se, com o uso de blocos digestores com melhor controle de temperatura, é possível melhorar a precisão do método.

A variabilidade dos resultados das análises do N extraído pelo método da H₂O₂/MnO₂ foi menor que a dos outros dois métodos usados para avaliar índices de disponibilidade de N orgânico no solo. As maiores oscilações ocorreram no solo Glei Húmico (GH), que também apresentou os maiores teores de N (Figura 9).

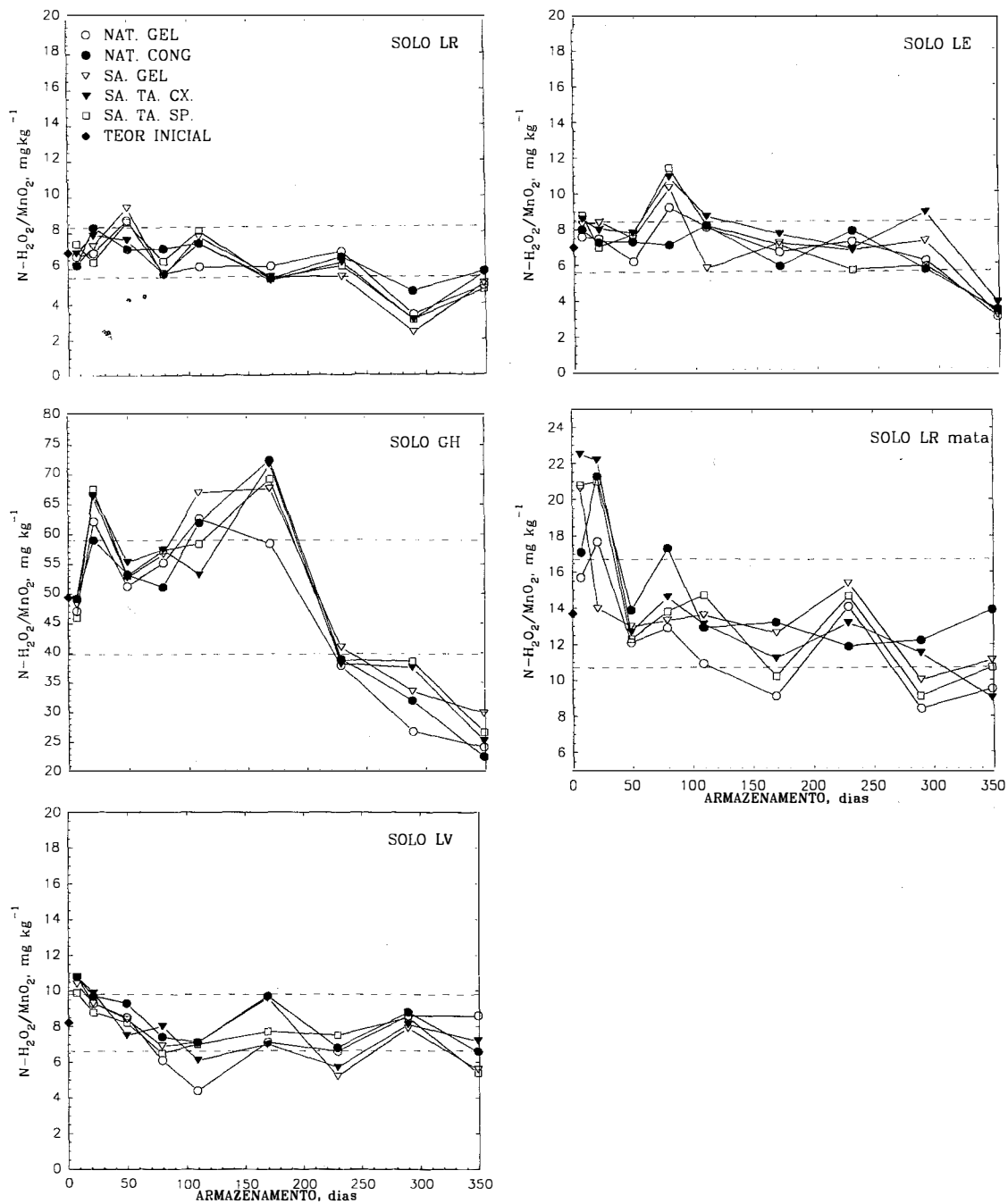


Figura 9. Efeito de formas de armazenamento de amostras de solo ao longo de 349 dias sobre os teores da fração orgânica extraída pelo método do H_2O_2/MnO_2 (experimento I). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança em torno do resultado da análise no dia da coleta.

A variação dos resultados analíticos, à semelhança do que ocorreu com os dados obtidos pelo método do KCl a quente, foi maior em função das determinações terem sido realizadas em dias diferentes do que em função do processo de armazenamento. O sincronismo das oscilações dos resultados analíticos obtidos com as amostras preservadas pelos diversos métodos de armazenamento sugere a ocorrência de problemas com a reprodutibilidade desse método. Isso pode ser corroborado pelos dados da Figura 10, que mostra que os resultados analíticos obtidos com os métodos do KCl a quente e do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$, em amostras armazenadas por dois métodos bastante diferentes (amostra com umidade natural mantida em geladeira x amostra seca ao ar, guardada em caixa de papelão à temperatura ambiente) tiveram variações mais ou menos paralelas. Por exemplo, para o solo GH, o N determinado após extração com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ variou de 23 a 72 mg kg^{-1} mas os resultados aumentaram ou diminuíram simultaneamente nas amostras preservadas pelos dois métodos, sem seguir uma tendência definida ao longo do tempo (Figuras 8 e 9). No caso do N determinado após a incubação anaeróbia, esse paralelismo não foi tão pronunciado (Figuras 7 e 9). Essa foi uma das razões para se indicar, para esse método analítico, a manutenção das amostras com a umidade natural em geladeira, como o melhor procedimento de armazenamento.

De modo geral, as amostras de solo mantidas em geladeira, com a umidade natural, parecem ter apresentado menores variações nos resultados de análise do N extraído pelo KCl a quente e pelo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$. Porém, a rigor, os dados obtidos não permitem definir um procedimento para preservação das amostras para essas análises.

Antes de definir tal procedimento, será preciso verificar o problema da reprodutibilidade dos métodos analíticos, pois o N determinado por eles apresenta um bom potencial como índice de disponibilidade de N do solo (GIANELLO & BREMNER, 1986b; OLIVEIRA, 1989).

Pode-se tentar melhorar a precisão desses métodos por meio de um melhor controle de equipamentos e reagentes. No caso da extração do N com KCl a quente, o ponto crucial parece ser a uniformidade da temperatura do bloco digestor durante o aquecimento, como foi discutido acima.

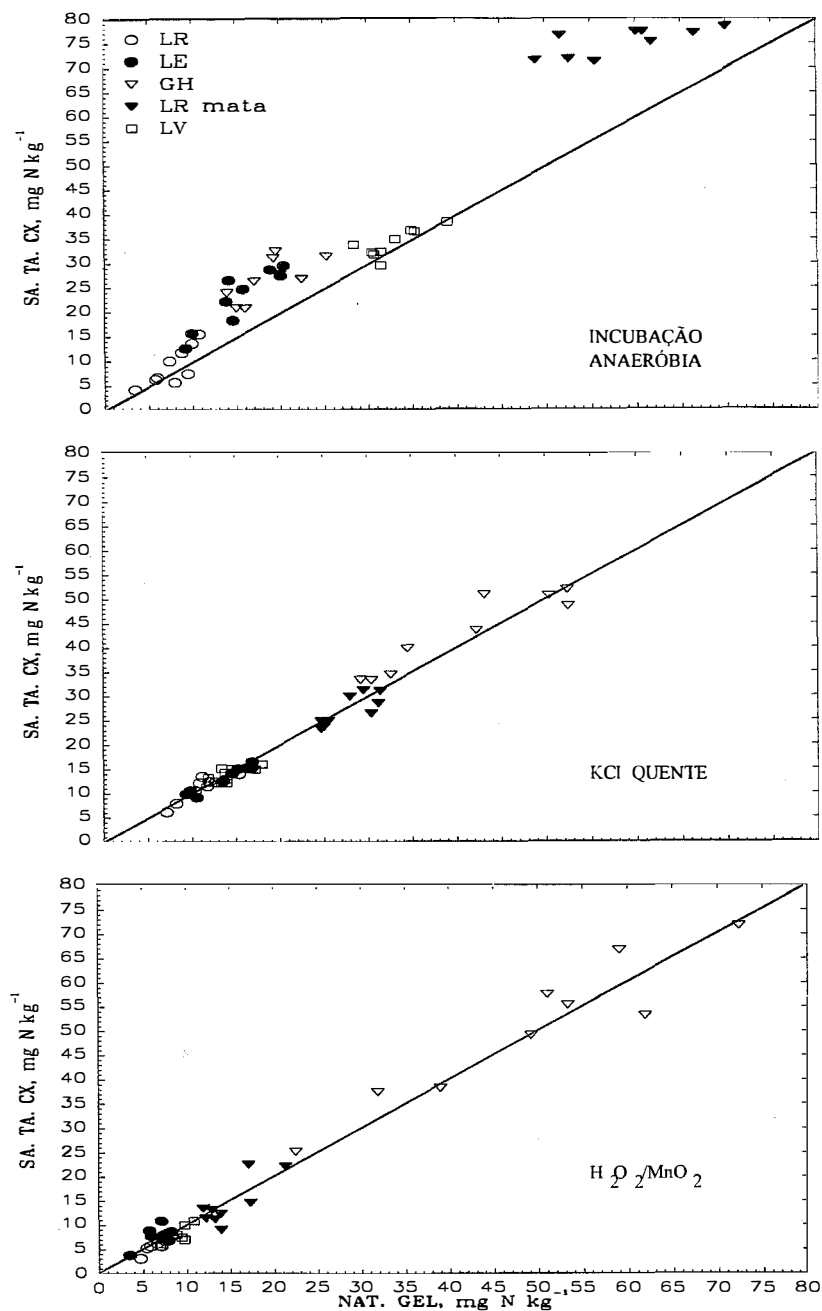


Figura 10. Relação entre os teores de N orgânico mineralizável extraídos após incubação anaeróbia, pelo KCl a quente e por H₂O₂/MnO₂, em amostras armazenadas secas ao ar, à temperatura ambiente em caixas de papel (SA. TA. CX.), ou mantidas com a umidade natural em geladeira (NAT. GEL). As determinações foram realizadas em cinco solos, em nove intervalos, variando de 7 a 349 dias de armazenamento.

Para a extração com o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$, a qualidade desses reagentes é importante. Além disso, o H_2O_2 pode, com o tempo, perder a capacidade oxidante, o que, certamente, afetará os resultados do método. Em alguns solos o H_2O_2 adicionado para atacar o N orgânico do solo pode ser consumido parcialmente pelo Mn presente. Isso pode ocorrer em solos como o Latossolo Roxo, nos quais se observou um intenso borbulhamento após a adição do H_2O_2 , o que talvez seja uma limitação do método.

6. CONCLUSÕES

Os dados obtidos mostraram que o armazenamento em congelador (-15°C) de amostras de solo com umidade natural foi eficiente para preservar inalterados os teores de N-NO₃⁻ e relativamente bem os teores de N-NH₄⁺ por um período de até um ano.

O armazenamento de amostras úmidas em geladeira (5°C) provocou alterações significativas, em uma ou duas semanas, nos teores de amônio e, principalmente, de nitrato.

A secagem ao ar, especialmente quando as amostras foram mantidas em geladeira, mostrou-se eficiente para prevenir alterações, por vários meses, no N-NO₃⁻ mas não no N-NH₄⁺. Porém, as amostras secas ao ar apresentaram variações menores que 3 mg N-NH₄⁺.kg⁻¹ por cerca de 15 ou 20 dias quando armazenadas em sacos plásticos fechados, em geladeira (5°C), e por cerca de 7 dias em caixas de papelão à temperatura ambiente.

O melhor método de preservação das amostras de solo para análise de N produzido por incubação anaeróbia foi o armazenamento em geladeira das amostras com a umidade natural; mesmo assim, o período parece não ser superior a 7 dias. A variabilidade dos resultados foi maior do que a observada para o N inorgânico. Não foi possível definir um método adequado para a preservação das amostras para a determinação do N-NH₄⁺ extraído pelo método do KCl a quente e pelo método do H₂O₂/MnO₂, nas condições estudadas.

PARTE II: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE N

7. MATERIAL E MÉTODOS

7.1. Experimento III: Avaliação do efeito da calagem aplicada antes da semeadura, sobre a correlação do N inorgânico e índices de disponibilidade de N no solo, com a absorção de N pela planta do milho

7.1.1. Delineamento experimental e análises estatísticas

O experimento foi montado em vasos, em casa de vegetação, no período de fevereiro a março de 1991.

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com três repetições, num esquema fatorial com 20 solos e dois níveis de acidez (sem ou com calagem), resultando num total de 120 vasos definidos cada um como unidade experimental.

Para cada tratamento as variáveis analisadas foram os teores de N nas amostras dos solos coletadas na época da semeadura do milho (N inorgânico e N extraído por métodos que estimam índices de disponibilidade do elemento no solo) e parâmetros de desenvolvimento das plantas cultivadas nos vasos (produção de matéria seca e N absorvido).

Os dados obtidos foram avaliados estatisticamente por análise de correlações múltiplas e ajuste de regressão linear passo a passo da quantidade de N absorvida pelo milho em função do N no solo, determinado por diferentes métodos. As análises estatísticas foram realizadas com o programa SANEST (Sistema de Análise Estatística para microcomputadores, Piracicaba, SP).

7.1.2. Montagem e condução do ensaio em casa de vegetação

Para a condução deste estudo foram utilizadas 20 amostras de solos representativos do Estado de São Paulo, coletadas em áreas sob diferentes condições de uso, pois a vegetação e o manejo do solo afetam significativamente a dinâmica do N mineral no solo (BAERUG et al., 1973).

Assim, foi possível trabalhar com amostras de solos que apresentam uma grande variabilidade das características físicas e químicas que foram determinadas de acordo com CAMARGO et al. (1986) e RAIJ et al. (1987), respectivamente.

A classificação e os locais de coleta dos solos usados são listados a seguir: (1) Gleí Húmico eutrófico (GH) textura argilosa, Mococa-SP; (2) Podzólico Vermelho Escuro eutrófico (PE), textura média, Mococa-SP; (3) Latossolo Vermelho Amarelo álico (LV), textura argilosa, Santa Cruz da Conceição-SP; (4) Latossolo Vermelho Escuro (LE), textura argilosa, Campinas-SP; (5) Latossolo Vermelho Escuro distrófico (LE), textura argilosa, Limeira-SP; (6) Latossolo Vermelho Escuro fase muito ácida (LEma), textura muito argilosa, Limeira-SP; (7) e (8) Podzólico Vermelho Amarelo eutrófico (PV), textura arenosa, Pindorama-SP; (9) Latossolo Húmico distrófico (LH), textura argilosa, Campinas-SP; (10) Terra Roxa Estruturada distrófica (TE), textura argilosa, Campinas-SP; (11) Gleí Húmico distrófico (GH), textura argilosa, Campinas-SP; (12) Latossolo Roxo distrófico, textura argilosa (LR), Campinas-SP; (13) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LV), textura média, Campinas-SP; (14) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LV), textura média, Campinas-SP; (15) e (16)

Podzólico Vermelho Amarelo (PV), textura argilosa, Jaguariúna-SP; (17) Podzólico Vermelho Amarelo orto (PV), textura média, Monte Alegre do Sul-SP; (18) Podzólico Vermelho Amarelo húmico (PV), textura argilosa, Monte Alegre do Sul-SP; (19) Latossolo Roxo distrófico (LR), textura média, Jaguariúna-SP; e (20) Latossolo Vermelho Escuro álico (LE), textura média, Matão-SP.

Na metade da amostra de cada solo (seca ao ar, peneirada para passar em malha de 2 mm e homogeneizada) foi realizada a correção da acidez, de acordo com a análise de terra (Tabela 4), para elevar a porcentagem de saturação de bases a 70%. O corretivo utilizado foi uma mistura de CaCO_3 e MgCO_3 p.a. na proporção de 3+1.

Após a aplicação do corretivo, as amostras de solos foram umedecidas com água destilada, para atingir 60% do limite de liquidez (SOWERS, 1965), e incubadas em sacos plásticos abertos por 45 dias. A outra metade das amostras, nas quais não se aplicou o corretivo, foi umedecida e incubada do mesmo modo.

Foram utilizados vasos com capacidade para 3 kg de terra, forrados com sacos de material plástico para evitar o escoamento da água de irrigação, prevenindo-se, assim, perdas de N do sistema por lixiviação. Os vasos foram preenchidos com 3 kg de terra seca, colocada em camadas sucessivas, as quais foram ligeiramente compactadas e cortadas com espátula por várias vezes em sentido perpendicular, para a obtenção de um substrato melhor estruturado.

A adubação básica para todos os tratamentos, aplicada em duas ocasiões (Tabela 5), foi estabelecida de maneira que apenas o N fosse o nutriente limitante para as plantas.

Utilizou-se como planta teste na casa de vegetação o milho híbrido Cargill C525, tolerante ao alumínio, a fim de proporcionar adequado desenvolvimento das raízes nos solos mais ácidos.

Cada vaso recebeu nove sementes e, dez dias após a germinação, foi feito o desbaste, deixando-se cinco plantas por vaso. A irrigação foi feita com água destilada em quantidades determinadas através de pesagens diárias dos vasos, procurando-se manter a umidade próxima de 80% do limite de liquidez de cada solo. Os vasos foram colocados sobre plataformas móveis e permaneceram a pleno sol, fora da casa de vegetação, durante o dia.

Tabela 4. Resultados das análises químicas e físicas dos solos utilizados no experimento II.

Nº	Solo	Utilização	M.O.	P res	pH CaCl ₂ 0,01M	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V		Argila
												%	%	
						mg/dm ⁻³			cmol _c dm ⁻³			%		
01	GH	arroz	1,9	17	4,2	0,36	1,5	0,4	7,2	2,3	9,5	24	38	
02	PE	pasto	3,5	5	5,0	0,36	3,4	1,1	4,3	4,9	9,2	53	33	
03	LV	milho	3,0	9	4,3	0,47	1,9	0,6	6,5	3,0	9,5	32	56	
04	LE	algodão	2,3	27	4,8	0,28	2,2	0,6	3,8	3,1	6,9	45	44	
05	LE	citros	3,8	7	4,0	0,17	0,6	0,3	9,9	1,1	11,0	10	60	
06	LE	samambaia	3,6	13	4,3	0,11	0,8	0,5	8,0	1,4	9,4	15	63	
07	PV	milho	1,8	29	4,0	0,24	0,6	0,4	4,7	1,2	5,9	20	14	
08	PV	mata	2,1	30	4,6	0,43	1,8	0,9	3,4	3,1	6,5	48	07	
09	LH	cerrado	2,8	1	4,2	0,05	0,6	0,3	7,2	1,0	8,2	12	50	
10	TR	milho	3,4	23	4,7	0,37	2,4	1,2	4,7	4,0	8,7	46	57	
11	GH	arroz	8,5	61	4,9	0,08	4,7	1,9	8,9	6,7	15,6	43	37	
12	LR	mata	4,5	6	4,6	0,34	3,7	1,2	6,5	5,2	11,7	44	46	
13	LV	gramíneas	1,9	2	4,1	0,08	0,7	0,2	5,2	1,0	6,2	16	32	
14	LV	cerrado	2,3	4	3,7	0,16	0,2	0,2	8,0	0,6	8,6	7	28	
15	PV	cana	2,3	9	4,4	0,28	2,2	1,3	5,2	3,8	9,0	42	44	
16	PV	eucalipto	3,9	3	4,1	0,17	1,8	1,1	9,9	3,1	13,0	24	44	
17	PV	café	1,3	6	4,4	0,24	1,4	0,4	3,1	2,0	5,1	40	14	
18	PV	gramíneas	2,5	3	3,8	0,07	0,4	0,2	15,0	0,7	15,7	4	53	
19	LR	pasto	1,9	4	3,8	0,11	0,1	0,1	5,8	0,2	6,0	5	21	
20	LE	pasto	2,0	4	4,2	0,39	0,7	0,6	4,7	1,7	6,4	26	12	

Tabela 5. Adubação básica para os tratamentos do experimento III.

Ocasão da adubação	Nutriente	Forma	Dose do Elemento	Observação
			— mg/vaso —	
na montagem dos vasos	P	Ca (H ₂ PO ₄) 2 · H ₂ O	500	sólido
	K	K ₂ SO ₄	500	solução
	Mg	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	180	
	Zn	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	10	
	Mn	MnSO ₄ · H ₂ O	10	
	Cu	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	3	
	B	Na ₂ B ₂ O ₇ · 10 H ₂ O	1.3	
27 dias após germinação	P	KH ₂ PO ₄	238	solução
	K		500	

O ensaio foi conduzido por 36 dias após a germinação das sementes, após o que as plantas de vários tratamentos começavam a demonstrar um amarelecimento típico da deficiência de N. As plantas foram cortadas rente à terra e, em seguida, os vasos foram desmontados para a coleta das raízes.

7.1.3. Preparo das amostras e determinações analíticas realizadas nos solos, folhas e raízes

Por ocasião da montagem dos vasos na instalação do ensaio na casa de vegetação, retirou-se uma amostra de terra de cada tratamento (20 solos, sem ou com calagem), antes da adubação de semeadura. Determinou-se logo em seguida nas amostras secas ao ar, com três repetições, os teores de N inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-) (BREMNER & KEENEY, 1966) e os índices de disponibilidade de N pelos métodos da incubação anaeróbia a 40°C por 7 dias (WARING & BREMNER, 1964), extração com KCl 2 M a 100°C por 4 h (GIANELLO & BREMNER, 1986b) e com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ (OLIVEIRA, 1989), descritos no item 4.1.2.2.

O nitrogênio foi também extraído segundo um procedimento desenvolvido a partir de uma modificação do método do KCl a quente de GIANELLO & BREMNER (1986b). Este novo método (KCl/NaOH) envolveu o aquecimento em bloco digestor a 100°C por 4 h, de 3 g de amostra de solo com 20 ml de KCl 2 M, em tubos de digestão de 100 ml, tampados com rolha de borracha. Em seguida, os tubos foram agitados, manualmente por cerca de 1 minuto e o conteúdo decantado por 30 min. Uma alíquota de 10 ml do líquido sobrenadante foi transferida para um frasco de destilação e tratada com 10 ml de NaOH 5M em substituição ao MgO para alcalinizar o meio, para determinação do N amoniacal.

A amônia destilada foi recolhida em 5 ml de solução contendo ácido bórico e indicador e titulada com ácido sulfúrico padronizado (BREMNER & KEENEY, 1966). O resultado apresentado é a diferença entre o N- NH_4^+ extraído pelo processo descrito acima e o N- NH_4^+ com KCl a frio e determinado por destilação a vapor (BREMNER & KEENEY, 1966).

O método proposto difere do descrito por GIANELO & BREMNER (1986b) pois o N- NH_4^+ é determinado em uma alíquota do sobrenadante, com a

adição de uma solução de NaOH, enquanto no método original o conteúdo total do tubo de digestão é destilado com 0,2 g de MgO.

A utilização da solução de NaOH na destilação a vapor teve o propósito de promover maior hidrólise alcalina de compostos nitrogenados presentes no extrato de KCl a 100°C, pois os trabalhos de Stanford e colaboradores mostraram que a fração obtida pela destilação com NaOH de extratos de água quente ou soluções salinas mostrou boa correlação com o N mineralizável (STANFORD, 1968; 1969; STANFORD & DEMAR, 1970 e SMITH & STANFORD, 1971).

O teor de N total no solo foi determinado pelo método descrito por BURESH et al. (1982). O procedimento é basicamente uma modificação do método Kjeldahl, e consistiu da digestão, em tubos de vidro colocados em bloco digestor, de 1,0 g de amostra finamente moída (partículas < 320 mesh) com H₂SO₄ concentrado, sais catalisadores (Se e Cu), 1 ml de KMnO₄ a 5% e 0,5 g de Fe reduzido, para obter uma recuperação quantitativa do N-NO₃⁻. Em seguida o N foi determinado por destilação a vapor, após a adição de uma solução de NaOH 10 N, recolhendo o destilado em H₃BO₃ 2%, e titulando a solução com H₂SO₄ 0,7 M.

O C orgânico foi determinado pelo método de Walkley-Black (RAIJ et al., 1987) em 1,0 g de amostra finamente moída (partículas < 320 mesh) através de oxidação da matéria orgânica com uma solução de K₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ concentrado e posterior titulação do excesso de íons Cr⁺⁶ com Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O 0,4 N.

A parte aérea e raízes das plantas de milho coletadas no final do ensaio foram secas em estufa, sob circulação de ar a 60°C, pesadas e moídas (tamanho de partícula < 1 mm) para a determinação dos teores de N total no tecido vegetal, segundo BATAGLIA et al. (1983). O método consiste da digestão sulfúrica com sais catalisadores (Se e Cu) e posterior determinação do N amoniacal, por destilação a vapor e posterior titulação com H₂SO₄ padronizado.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de N determinados pelos diferentes métodos testados, nas amostras dos 20 solos sem ou com calcário do ensaio de casa de vegetação, são apresentados na Tabela 6.

Apenas uma pequena fração do N total das amostras foi extraída pelos referidos métodos (Tabela 6). O N-NO_3^- foi a fração predominante devido à mineralização do N do solo, ocorrida durante os 45 dias anteriores à montagem do experimento, em que as amostras dos solos foram incubadas a fim de promover uma adequada reação dos corretivos. Neste período (durante os meses de dezembro de 1990 e janeiro de 1991), as temperaturas elevadas e a umidade em que as amostras se encontravam devem ter favorecido a mineralização do N do solo, o que estaria de acordo com os dados obtidos por GIROX & SEN TRAN (1987), num trabalho também conduzido em casa de vegetação, onde as amostras foram incubadas de maneira semelhante.

Os teores médios das frações de N extraídas pelo método do KCl a quente foram da mesma ordem daqueles obtidos em outros trabalhos (GIANELLO & BREMNER, 1986b; HONG et al., 1990), porém, o N produzido, pela incubação anaeróbia foi inferior aqueles reportados por GIANELLO & BREMNER (1986b) e por FOX & PIEKIELEK (1984). As amplas faixas de resultados e altos coeficientes de variação apresentados na Tabela 6 indicam que os solos utilizados no presente ensaio apresentaram diferentes capacidades de fornecimento de N para as plantas.

Avaliando-se os teores médios das frações do N inorgânico verificou-se que a correção dos solos promoveu maior mineralização do N em relação às amostras que não foram corrigidas (Tabela 6), isto é, houve um incremento médio de cerca de 30% no teor do $\text{N-(NH}_4^{++}\text{NO}_3^-)$ (de 50,0 para 65,7 mg N kg^{-1}) devido ao aumento do pH dos solos. Resultado semelhante foi obtido por CORNFIELD (1952) com solos que apresentavam pH entre 4,37 e 8,13, nos quais a adição de 1% de

Tabela 6. Tores mínimo, máximo e médio do N extraído por diferentes métodos e do C orgânico de amostras de vinte solos corrigidas ou não com calcário.

Métodos	mínimo	máximo	média	CV
	————— mg kg ⁻¹ —————			%
	sem calagem			
N-NH ₄ ⁺	0,4	48,3	5,4	210,0
N-NO ₃ ⁻	8,0	121,5	44,6	60,6
N-(NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻)	8,7	126,2	50,0	55,7
N-Inc.anaeróbia	2,7	22,4	9,7	56,7
N-KCl quente	8,0	31,2	16,3	50,9
N-H ₂ O ₂ /MnO ₂	6,7	54,5	19,5	63,9
N-KCl/NaOH	15,0	66,3	31,9	50,4
N total	553	3383	1156	55,0
C orgânico	6700	73100	19105	74,4
	com calagem			
N-NH ₄ ⁺	0,5	55,7	4,5	284,5
N-NO ₃ ⁻	13,9	137,9	61,2	49,0
N-NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	32,9	139,1	65,7	42,8
N-Inc.anaeróbia	2,8	22,1	8,1	63,8
N-KCl quente	10,0	49,6	21,3	51,2
N-H ₂ O ₂ /MnO ₂	3,3	53,6	18,2	70,6
N-KCl/NaOH	16,6	58,0	28,6	50,0
N total	543	3403	1143	56,6
C orgânico	6200	73300	18533	77,6

CaCO₃ resultou num aumento do N inorgânico, sendo que maiores incrementos foram obtidos em solos com pH original mais baixos, ocorrendo pouco efeito num pH acima de 6,5. NYBORG & HOYT (1978) observaram ainda um teor médio de N inorgânico de 72 mg N kg⁻¹ em amostras de solos que receberam corretivo para elevar o pH a 6,7, sendo este valor duas vezes superior ao dos solos não corrigidos.

EDMEADES & SARATHCHANDRA (1981) verificaram também que a calagem promoveu um aumento da taxa de mineralização do N e que o N-NO₃⁻ foi a forma predominante nas parcelas que receberam o corretivo, o que evidencia o efeito da calagem sobre a nitrificação, como observado na Tabela 6.

As amostras de solo corrigidas com calcário apresentaram tendência de diminuição do N-NH₄⁺ médio extraído pela incubação anaeróbia, pelo KCl/NaOH e pelo H₂O₂/MnO₂, e ainda um aumento do N-NH₄⁺ extraído pelo KCl a quente (Tabela 6). Tais resultados não apresentam claramente a mesma relação encontrada por SAHA & MUKHOPADHYAY (1983), que relataram que a calagem aplicada a amostras de solos ácidos promoveu um decréscimo das formas orgânicas hidrolisáveis do solo, paralelamente ao incremento do teor do N inorgânico. Assim, os dados apresentados na Tabela 6 mostraram que o efeito da calagem sobre os teores de N obtidos pelos índices de disponibilidade testados foi relativamente pequeno, sugerindo que tais métodos apresentaram pouca influência das variações de pH do solo.

O N inorgânico (NH₄⁺+NO₃⁻) apresentou correlações satisfatórias ($r > 0,64$) com o N determinado pelos métodos que avaliaram o N mineralizável dos solos (incubação anaeróbia, KCl a quente e KCl/NaOH) com exceção para o H₂O₂/MnO₂ (Tabela 7). Os resultados obtidos indicam que os métodos que mostraram boa correlação com o N inorgânico podem estar, pelo menos em parte, avaliando frações orgânicas susceptíveis à mineralização.

O N determinado após a incubação anaeróbia correlacionou-se significativamente com o N extraído pelo KCl a quente ($r = 0,73$ e $0,68$, respectivamente para amostras sem e com calcário) (Tabela 7). Embora os coeficientes de correlação encontrados tenham sido menores que aquele observado por GIANELLO & BREMNER (1986b) ($r = 0,95$), foram mais próximos daquele relatado por ILA'AVA & WARING (1992) ($r = 0,86$). Uma possível explicação para tais resultados estaria relacionada ao fato de que no presente estudo utilizaram-se solos com históricos de cultivo muito diferentes e ainda solos que não apresentavam uso

Tabela 7. Matriz de correlações para os teores de N avaliados por diferentes métodos e do C orgânico, em amostras de vinte solos tratados ou não com calcário.

Métodos	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Incub. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total solo	C org.
sem calagem								
N-NH ₄ ⁺	-0,14	0,28	0,63**	0,32	-0,13	0,10	0,07	0,05
N-NO ₃ ⁻	-	0,91**	0,39	0,65**	0,58**	0,66**	0,61**	0,41
N-(NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻)	-	-	0,64**	0,76**	0,51*	0,67**	0,60**	0,42
N-Inc. anaer.	-	-	-	0,73**	0,12	0,55*	0,38	0,27
N-KCl quente	-	-	-	-	0,49*	0,76**	0,64**	0,73**
N-H ₂ O ₂ /MnO ₂	-	-	-	-	-	0,48*	0,66**	0,60**
N-KCl/NaOH.	-	-	-	-	-	-	0,77**	0,66**
N total	-	-	-	-	-	-	-	0,97**
com calagem								
N-NH ₄ ⁺	-0,35	0,08	0,66**	0,33	-0,12	0,08	0,07	0,05
N-NO ₃ ⁻	-	0,91**	0,32	0,50*	0,48*	0,68**	0,51*	0,33
N-(NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻)	-	-	0,64**	0,68**	0,45*	0,76**	0,58**	0,41
N-Inc. anaer.	-	-	-	0,68**	0,25	0,54*	0,41	0,31
N-KCl quente	-	-	-	-	0,70**	0,89**	0,92**	0,85**
N-H ₂ O ₂ /MnO ₂	-	-	-	-	-	0,71**	0,73**	0,66**
N-KCl/NaOH.	-	-	-	-	-	-	0,87**	0,74**
N total	-	-	-	-	-	-	-	0,96**

* , ** : significativos ao nível de 5 e 1%, respectivamente.

agrícola. Correlações menores foram obtidas entre o N avaliado pela incubação anaeróbia e os métodos do KCl/NaOH e do H₂O₂/MnO₂ (Tabela 7).

Ainda com relação à Tabela 7, verificou-se alto coeficiente de correlação entre o C orgânico e o N total do solo ($r > 0,96$) o que decorre da maior parte do N dos solos estar relacionado à matéria orgânica (BREMNER, 1965a).

Uma análise de correlação linear entre os teores do N determinados pelos diferentes métodos, nas amostras sem ou com calcário, e os parâmetros de desenvolvimento do milho (absorção de N e produção de matéria seca total das plantas, das folhas ou das raízes) é apresentada na Tabela 8.

As correlações entre o N extraído pelos vários métodos testados e a absorção de N pelo milho foram maiores que aquelas observadas com relação à produção de matéria seca (Tabela 8). Assim, a absorção de N deve ser considerada como um fator mais seguro para a avaliação da disponibilidade de N do que a matéria seca produzida, porque este último está sujeito a maiores efeitos das propriedades do solo e da disponibilidade de outros nutrientes.

É interessante notar que o N absorvido pela planta inteira ou o N contido na parte aérea correlacionaram-se melhor com o N inorgânico do solo que o N contido nas raízes do milho, enquanto que ocorreu o inverso com os métodos que avaliam o N orgânico mineralizável (Tabela 8).

Com relação a esta observação, McLEAN (1957) e MAIZLISH et al. (1980) mostraram que em soluções nutritivas com baixa disponibilidade de N houve maior acúmulo relativo de matéria seca nas raízes de plantas de milho. Nessa condição, o maior consumo de N ou de assimilados estaria ocorrendo preferencialmente nas raízes, onde a taxa de alongação axial seria maior que a alongação lateral, fato este que, segundo LUNGLEY (1973), estaria relacionado ao aprofundamento das raízes para a exploração de nutrientes em novas camadas do solo.

Visto que as plantas de milho do presente ensaio foram coletadas em sua maioria com sintomas de deficiência de N, pode-se especular que, quando o N inorgânico prontamente disponível se esgotou, as plantas podem ter favorecido o crescimento de raízes. Nesse estágio final o N menos disponível, estimado pelos métodos testados, pode ter desempenhado um papel relevante, o que explicaria os maiores coeficientes de correlação obtidos entre os índices e o N contido nas raízes (Tabela 8). Se isso é verdadeiro, pode ser importante se levar em consideração o

Tabela 8. Coeficientes de correlação entre o N absorvido ou produção de matéria seca (MS) do milho e teores de N do solo determinados por diferentes métodos ou do C orgânico, para amostras de vinte solos corrigidas ou não com calcário.

	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Incub. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total	C org.
	sem calagem							
N total absorv.	0,88**	0,98**	0,69**	0,75**	0,47*	0,67**	0,54*	0,35
N absorv.folhas	0,89**	0,98**	0,67**	0,71**	0,45*	0,65**	0,50*	0,30
N absorv.raízes	0,81**	0,95**	0,75**	0,82**	0,54*	0,74**	0,66**	0,50*
MS total	0,80**	0,89**	0,55*	0,61**	0,46*	0,44**	0,37	0,19
MS folhas	0,79**	0,86**	0,50*	0,55*	0,42	0,39	0,31	0,13
MS raízes	0,77**	0,90**	0,67**	0,74**	0,53*	0,57**	0,50*	0,34
	com calagem							
N total absorv.	0,87**	0,98**	0,66**	0,72**	0,56**	0,76**	0,59**	0,42
N absorv.folhas	0,89**	0,98**	0,64**	0,67**	0,51*	0,73**	0,54*	0,37
N absorv.raízes	0,68**	0,84**	0,70**	0,87**	0,75**	0,84**	0,77**	0,66**
MS total	0,74**	0,70**	0,24	0,34	0,56**	0,47*	0,31	0,15
MS folhas	0,75**	0,70**	0,20	0,26	0,48*	0,41	0,22	0,05
MS raízes	0,63**	0,66**	0,34	0,56**	0,75**	0,60**	0,54*	0,42

*, **: significativos ao nível de 5 e 1%, respectivamente.

conteúdo de N das raízes nesse tipo de estudo, especialmente se apenas um ciclo de crescimento de plantas for empregado para avaliar a disponibilidade de N do solo.

A maior contribuição para o N absorvido e a produção de matéria seca das plantas foi devida à fração inorgânica do solo ($\text{NH}_4^++\text{NO}_3^-$) que apresentou correlação de 0,98 com o N total absorvido (Tabela 8). O N mineralizável, avaliado pelos índices de disponibilidade, mostrou coeficientes de correlação com o N contido na planta toda menores que aqueles obtidos para o N inorgânico ($r < 0,76$), nos dois níveis de correção das amostras (Tabela 8). Baseados em altas correlações obtidas para o N inorgânico, como no presente ensaio (Tabela 8), vários autores (RIS et al., 1980; BLACKMER et al., 1989; FOX et al., 1989; MAGDOFF et al., 1990; MEISINGER et al., 1992) têm procurado desenvolver testes de avaliação do N-NO_3^- do solo, para recomendação da adubação nitrogenada.

O N extraído dos solos por três dos métodos que avaliam a disponibilidade do N mostraram boas correlações com o N absorvido pelo milho (Tabela 8), independentemente da calagem, mostrando coeficientes, respectivamente, para as amostras sem e com calcário como segue: KCl a quente, 0,75 e 0,72; KCl/NaOH, 0,67 e 0,76; e, incubação anaeróbia, 0,69 e 0,66. Os resultados obtidos para o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ foram pouco satisfatórios, mostrando valores menores que os métodos anteriormente citados ($r = 0,47$ e $0,56$, respectivamente para solos sem e com calcário).

As correlações obtidas para os métodos envolvendo extração de N do solo com solução de KCl a 100°C (Tabela 8) estão de acordo com aquelas observadas por REICHMANN SOBRINHO (1989), que obteve valores de r de 0,71, 0,58 e 0,81, respectivamente para três cultivos sucessivos do milho em microparcelas a campo, quando as amostras de solos foram corrigidas com calcário.

Embora tenham sido obtidos resultados satisfatórios com a solução de KCl a 100°C , em casa de vegetação, HONG et al. (1990) observaram menor correlação entre o N absorvido pelo milho e a capacidade de suprimento de N pelo solo determinado por esse método em ensaios conduzidos no campo ($r = 0,48$), sugerindo que outros fatores podem estar envolvidos.

Os dados verificados para a incubação anaeróbia (Tabela 8) mostraram-se de acordo com as observações de outros autores (WARING & BREMNER, 1966; DOLMAT et al., 1980; REICHMANN SOBRINHO, 1989; BRANDÃO, 1990) que consideraram este método adequado à avaliação do N disponível do solo.

A disponibilidade do N avaliada pelo C orgânico do solo apresentou correlação pouco satisfatória com os teores totais do N absorvido pelas plantas ($r < 0,42$, Tabela 8). O N total do solo mostrou correlações significativas pouco maiores ($r > 0,54$). Quando um solo de várzea com alto teor de matéria orgânica (cerca de 8,5%) foi excluído para novo cálculo de correlações, os coeficientes obtidos entre o N total do solo e o N absorvido pelo milho aumentaram significativamente ($r = 0,77$ para solos sem calcário e 0,81 para solos com calcário).

Os valores de r obtidos no presente ensaio para as correlações com o N total do solo diferem muito daquele encontrado por BAERUG et al. (1973) ($r = 0,26$), porém, estão muito próximos do valor relatado por WHITEHEAD (1981) ($r = 0,72$) e SELMER-OLSEN et al. (1981) ($r = 0,77$). Em recente trabalho de revisão, KEENEY (1982) mostrou que vários experimentos conduzidos para a avaliação da disponibilidade de N no solo têm apresentado correlações significativas para o N total do solo e ainda para o C orgânico.

As correlações verificadas para o método do H_2O_2/MnO_2 entre os teores do N mineralizável do solo e o N contido nas plantas (Tabela 8) foram menores que a obtida por OLIVEIRA (1989) ($r = 0,81$) num ensaio de avaliação de índices de disponibilidade no solo e a absorção de N pelo trigo. BRANDÃO (1990) observou correlações ainda maiores entre os teores de N avaliados pelo referido método em amostras de seis solos que receberam ou não tratamento com calcário e o N absorvido pelo algodão ($r = 0,92$), embora o fato de tal relação ter sido avaliada com um número pequeno de solos (6) pode ter superestimado a capacidade de predição do N mineralizável pelo H_2O_2/MnO_2 .

Quando os dados obtidos para os solos sem e com calcário foram analisados conjuntamente, as correlações entre os vários índices de disponibilidade do N e a absorção de N pelo milho não sofreram alterações significativas (Tabela 9) com relação aqueles encontrados para os dois níveis de calagem considerados.

Agrupando os solos de acordo com classes de teores de argila observou-se um aumento dos coeficientes de correlação entre o N avaliado pelos métodos da incubação ($r = 0,69$) e do H_2O_2/MnO_2 ($r = 0,81$) e o N contido nas plantas, para solos com teores de argila superiores a 45% (Tabela 9). Os valores de r foram também maiores, nos solos argilosos, para os demais métodos que estimam o N

Tabela 9. Coeficientes de correlação (r) entre o N absorvido pelo milho e o N do solo determinado por diferentes métodos ou o C orgânico, para amostras de vinte solos agrupados de acordo com o teor de argila (1).

Parâmetros	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Incub. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total	C org.
Todos os solos (40)							
N total absorv.	0,98**	0,60**	0,74**	0,47**	0,64**	0,54**	0,36*
N absorv. raízes	0,89**	0,69**	0,82**	0,61**	0,75**	0,70**	0,57**
Solos < 25% argila (10)							
N total absorv.	0,85**	0,78**	0,74*	0,74*	0,54	0,66*	-0,03
N absorv. raízes	0,66*	0,83**	0,68*	0,81**	0,53	0,71*	0,09
Solos 25-45% argila (16)							
N total absorv.	0,99**	0,45	0,50*	0,29	0,48*	0,38	0,28
N absorv. raízes	0,85**	0,47	0,75**	0,64**	0,76**	0,74**	0,66**
Solos >45% argila (14)							
N total absorv.	0,99**	0,69*	0,89**	0,81**	0,71**	0,92**	0,84**
N absorv. raízes	0,93**	0,82**	0,87**	0,77**	0,73**	0,90**	0,91**

* ** : significativo ao nível de 5 e 1%, respectivamente.

(1) parênteses indicam o número de solos computados para cada classe.

orgânico mineralizável e, principalmente, para o N total ($r = 0,92$) e o C orgânico ($r = 0,84$) determinados (Tabela 9), o que sugere que tais procedimentos apresentam melhor capacidade de predição da disponibilidade do N em solos com grande reserva de N orgânico.

No entanto, esses resultados não confirmam as observações de SERNA & POMARES (1992) que encontraram menores correlações entre métodos biológicos de avaliação da disponibilidade e índices químicos para solos argilosos, embora estes autores tenham utilizado métodos diferentes daqueles estudados no presente trabalho.

As correlações relativamente baixas entre a absorção de N pelas plantas de milho e o N avaliado pelos diferentes métodos nos solos com argila entre 25 e 45% (Tabela 9) não puderam ser explicadas, mas, é provável que outras características de solo, não relacionadas com a textura, possam estar envolvidas.

Uma análise de regressão múltipla passo a passo foi realizada para selecionar os métodos que melhor previram a absorção de N pelas plantas de milho durante o período de condução do ensaio em casa de vegetação (Tabela 10). A referida análise foi executada para duas situações diferentes, uma delas envolvendo os teores de N do solo determinados por todos os métodos testados no ensaio e o N contido nas plantas e uma segunda situação, em que o N inorgânico do solo foi excluído do conjunto de dados analisados.

A maior contribuição para o modelo matemático foi devida ao N inorgânico ($\text{NH}_4^{++}\text{NO}_3^-$), o qual respondeu por mais de 97% da variação da regressão. Contribuições adicionais, menores porém significativas, foram devidas ao N avaliado pela incubação anaeróbia e ao teor de argila para os solos sem calcário, e ao N avaliado pelo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$, ao seu teor total do solo e ao extraído por KCl a quente para os solos com calcário (Tabela 10).

Quando a análise de regressão foi realizada excluindo os teores do N inorgânico do solo, os coeficientes de determinação das equações foram menores que os obtidos com o N- $(\text{NH}_4^{++}\text{NO}_3^-)$, porém significativos (Tabela 10). As maiores contribuições para as equações de regressão foram devidas ao N avaliado pelo KCl a quente (56% da variação do modelo para solos sem calcário) e ao N avaliado pelo KCl/NaOH (58% da variação do modelo para solos com calcário). Observou-se, ainda que, os coeficientes de determinação das equações para os tratamentos sem e com

Tabela 10. Equações estimadas para o N absorvido pelo milho em função do N do solo avaliado por diferentes métodos (amostras de vinte solos tratados ou não com calcário), calculadas por regressão linear passo a passo.

Equação (1)	Coefficiente de determinação (r ²)	Significância do parâmetro incluído
$Y = 14,6 + 2,73x_1$ sem calcário	0,97**	0,01
$Y = 9,3 + 2,53x_1 + 1,56x_2$	0,97**	0,05
$Y = 19,8 + 2,47x_1 + 2,40x_2 - 0,41x_3$ com calcário	0,98**	0,05
$Y = 16,0 + 2,73x_1$	0,96**	0,01
$Y = 12,0 + 2,55x_1 + 0,89x_4$	0,97**	0,01
$Y = 13,8 + 2,65x_1 + 1,31x_4 - 0,01x_5$	0,98**	0,05
$Y = 13,5 + 2,52x_1 + 1,25x_4 + 1,46x_6 - 0,03x_5$ sem calcário - excluindo N inorgânico	0,98**	0,05
$Y = 23,0 + 7,86x_6$	0,56**	0,01
$Y = 48,1 + 9,25x_6 - 1,27x_3$	0,62**	0,11
$Y = 50,8 + 6,33x_6 + 6,06x_2 - 1,63x_3$	0,70**	0,05
$Y = 58,7 + 8,53x_2 + 2,73x_7 - 2,06x_3$ com calcário - excluindo N inorgânico	0,74**	0,05
$Y = 70,3 + 4,39x_7$	0,58**	0,01
$Y = 58,3 + 3,28x_7 + 5,40x_2$	0,67**	0,05
$Y = 83,2 + 3,54x_7 + 7,36x_2 - 1,28x_3$	0,72**	0,10

** : significativo ao nível de 1% de probabilidade;

(1) : $y = N$ absorvido pelo milho (mg/vaso);

$x_1 = N$ inorgânico ($NH_4^+ + NO_3^-$) (mg kg^{-1});

$x_2 = N$ liberado pela incubação anaeróbia (mg kg^{-1});

$x_3 =$ teor de argila (g kg^{-1});

$x_4 = N$ extraído pelo H_2O_2/MnO_2 (mg kg^{-1});

$x_5 = N$ total (g kg^{-1});

$x_6 = N$ extraído pelo KCl a quente (mg kg^{-1});

$x_7 = N$ extraído pelo KCl/NaOH (mg kg^{-1}).

calcário foram maiores quando incluiu-se o teor de argila do solo e o N avaliado pela incubação anaeróbia.

Para verificar como a calagem aplicada antes da semeadura do milho afetou o desempenho dos índices de disponibilidade de N, os dados de produção de matéria seca e absorção de N pelas plantas obtidos para amostras corrigidas com calcário foram correlacionados com os teores de N determinados em amostras de solo não corrigidas (Tabela 11).

Os coeficientes de correlação obtidos não foram muito diferentes daqueles mostrados na Tabela 8, onde os dados de N determinados em solos sem ou com calcário foram calculados separadamente. Este resultado pode ser explicado pelo fato dos métodos que avaliaram a disponibilidade de N no solo mostrarem pouca sensibilidade às variações de pH do solo (Tabela 6).

REICHMANN SOBRINHO (1989) encontrou que o N absorvido por plantas de milho e trigo em ensaio de microparcels a campo mostrou maior correlação com os teores de N avaliados pela incubação anaeróbia e pela solução KCl a quente em amostras de solos que receberam a aplicação de calcário. O autor afirmou que o uso de solos ácidos (que não receberam calcário) para a seleção de índices de disponibilidade de N pode levar a resultados errôneos. Esse não foi o caso do presente trabalho, pois, o milho híbrido utilizado como planta teste é relativamente tolerante à acidez do solo.

Portanto, se a resposta esperada para o crescimento das plantas em função da calagem não for muito grande, os métodos da incubação anaeróbia, do KCl/NaOH e principalmente do KCl a quente podem ser empregados para a avaliação do N mineralizável disponível às plantas, pois, esses métodos parecem pouco sensíveis a variações do pH do solo e mostraram boas correlações com o N absorvido pelo milho.

Os resultados obtidos no presente trabalho concordam com aqueles encontrados por outros autores, que o N orgânico mineralizável do solo avaliado pela incubação anaeróbia ou extraído por solução KCl a quente é útil para prever a disponibilidade do N às plantas (WARING & BREMNER, 1964; GIANELLO & BREMNER, 1986b; OLIVEIRA, 1989; REICHMANN SOBRINHO, 1989; ILA'AVA & WARING, 1992). O N total do solo pode eventualmente ser usado, enquanto que o H₂O₂/MnO₂ e o C orgânico do solo não mostraram resultados tão consistentes. Os métodos envolvendo a extração com KCl a quente são mais simples e adequados para uso em laboratórios de rotina que o método da incubação ou do que a determinação do

Tabela 11. Coeficientes de correlação (r) entre teores de N extraídos por diferentes métodos ou C orgânico nas amostras de vinte solos não corrigidas com calcário e a matéria seca (MS) ou o N total absorvido pelas plantas de milho cultivadas em solos corrigidos com calcário.

	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Inc. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total	C org.
N total absorv.	0,79**	0,90**	0,75**	0,77**	0,43	0,63**	0,57**	0,42
N absorv.folhas	0,78**	0,89**	0,73**	0,73**	0,37	0,59**	0,51*	0,36
N absorv.raízes	0,75**	0,88**	0,76**	0,88**	0,63**	0,74**	0,78**	0,66**
MS total	0,76**	0,80**	0,41	0,47*	0,40	0,27	0,31	0,15
MS folhas	0,73**	0,76**	0,38	0,41	0,32	0,21	0,22	0,06
MS raízes	0,76**	0,83**	0,45*	0,60**	0,59**	0,43	0,56**	0,43

* **, significativos ao nível de 5 e 1%, respectivamente.

N total. O método do KCl a quente apresentou correlações mais estreitas com a absorção de N pelo milho que o procedimento com KCl/NaOH e pode ser o preferido. No entanto, esse último foi também altamente correlacionado com o N absorvido e tem a vantagem de extrair mais N e apresentar uma faixa de valores analíticos mais ampla que o primeiro e, portanto, também merece atenção.

Testes devem ser feitos para verificar a efetividade desses métodos em condições de campo. FOX & PIEKIELEK (1984) e HONG et al. (1990) observaram que a incubação anaeróbia e o KCl a quente não apresentaram bons resultados como preditores da capacidade dos solos de suprir N para o milho em condições de campo. No entanto, esses métodos avaliam apenas o N orgânico potencialmente mineralizável. É provável que uma estimativa do N inorgânico prontamente disponível, especialmente o $N-NO_3^-$, também será necessária, principalmente em regiões onde pode ocorrer lixiviação antes ou durante a estação de crescimento das culturas. De fato, HONG et al. (1990) observaram que a determinação do N extraído pelo KCl a quente melhorou ligeiramente a capacidade de prever a disponibilidade de N do solo do método baseado na análise do $N-NO_3^-$. A combinação da determinação do $N-NO_3^-$ e de um índice de mineralização mostrou boa capacidade de prever a disponibilidade de N em condições de campo (WHITEHEAD et al., 1981; SAINT-FORT et al., 1990; GELDERMAN et al., 1988).

9. CONCLUSÕES

Dentre os índices de disponibilidade estudados, o N inorgânico do solo foi o que apresentou a maior correlação com o N absorvido pelo milho.

Dentre os métodos que avaliaram o N mineralizável do solo, o KCl a quente, o KCl/NaOH, a incubação anaeróbia e o N total do solo apresentaram boa capacidade de predição da disponibilidade de N, especialmente em solos argilosos. A análise de regressão múltipla mostrou que, entre os métodos testados para avaliar a disponibilidade de N orgânico do solo, os métodos baseados na extração com KCl a quente responderam pela maior parte da variação da absorção de N pelas plantas de milho.

A calagem do solo pouco influenciou os métodos testados para a avaliação da disponibilidade do N orgânico do solo.

Melhores correlações foram obtidas entre o N mineralizável do solo avaliado por diferentes métodos e o N contido nas raízes, em comparação com o N contido nas folhas ou na planta toda do milho.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADERIKHIN, P.G. & SHCHERBAKOV, P.A. Forms of nitrogen in soils of the Central Black Earth Areas of the USSR. **Int. Congr. Soil Sci.**, Trans. 10th, Aberdeen, **III**: 83-89, 1974.
- ALEXANDER, M. Effects of acidity on microorganisms and microbial processes in soils. In: HUTCHINSON, T. & HAVAS, M. (ed.) **Effect of acid precipitation of terrestrial ecosystems**. Plenum Pub. Corp., New York. 1980. p. 363-364.
- ANDERSON, F.N.; PETERSON, G.A. & OLSON, R.A. Uptake patterns of N¹⁵ tagged nitrate by sugar beets as related to soil nitrate level and time. **J. Am. Soc. Sugar Beet Technol.**, Fort Collins, **17**:42-48, 1972.
- BAERUG, R.; LYGSTAD, I.; SELMER-OLSEN, A.R. & ØIEN, A. Studies on soil nitrogen. I. An evaluation of laboratory methods for available nitrogen in soils from arable and ley-arable rotations. **Acta Agric. Scand.**, Estocolmo, **23**:173-181, 1973.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R. & GALLO, J.R. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas, Instituto Agrônômico, 1983. 48p. (Boletim Técnico, 78).
- BLACKMER, A.M.; POTTKER, D.; CERRATO, M.E. & WEBB, J. Correlations between soil nitrate concentrations in late spring and corn yields in Iowa. **J. Prod. Agric.**, Madison, **2**:103-109, 1989.
- BOCK, B.R. Efficient use of nitrogen in crop systems. In: HAUCK, R.D. (ed.) **Nitrogen in crop production**. Am. Soc. of Agron., Madison, 1984. p. 273-294.

- BRANDÃO, R.P. Relação do nitrogênio disponível no solo com o crescimento e absorção do nitrogênio pelo algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.). Lavras, 1990. 89p. (Dissertação de Mestrado, ESAL).
- BREIMER, T. & SLANGEN, J.H.G. Pretreatment of soil samples before NO₃-N analysis. **Neth. J. Agric. Sci.**, Meppel, **29**:15-22. 1981.
- BREMNER, J.M. Organic nitrogen in soils. In: BARTHOLOMEW, M.V. & CLARCK, F.E. (ed.) **Soil nitrogen**. Am. Soc. of Agron., Madison, 1965a, p. 93-149.
- BREMNER, J.M. Nitrogen availability indexes. In: BLACK, C.A. (ed.). **Methods of soil analysis**. Part 2. Madison, Amer. Soc. of Agron., 1965b. p. 1324-1345.
- BREMNER, J.M. & KENNEY, D.A. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils 3. Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by extraction-distillation methods. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, Madison, **30**:577-582, 1966.
- BUNYAKYNA, R.F. Fractional composition of nitrogen and transformation of nitrogen fertilizers in the leached Chernozem of the Kuban region (based on pot experiments with N¹⁵). **Sov. Soil Sci.**, Silver Spring, **8**:438-442, 1976.
- BURESH, R.J.; AUSTIN, E.R. & CRASWELL, E.T. Analytical methods in ¹⁵N research. **Fert. Research**, Dordrecht, **3**:37-62. 1982.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A & VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico**. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106).
- CANTARELLA, H. Matéria orgânica e nitrogênio do solo. In: BÜLL, L.T. & ROSOLEM, C. A. (ed.) **Interpretação de análise química do solo e planta para fins de adubação**. Botucatu, FEPAF, 1989. p.37-74.
- CARLGREN, K. **The usability of some methods for estimation of nitrogen mineralization in arable soils from south and middle Sweden**. Adv. for Vaxtnaringslara, Sverijes landbruksuniversit, n^o 150, Uppsala, Sweden, 1983. 119p.

- CARTER, J.N.; JENSEN, M.E. & BOSMA, S.M. Determining nitrogen fertilizer needs for sugar beets from residual nitrate and mineralizable nitrogen. **Agron. J.**, Madison, **66**:319-329, 1974.
- CARTER, J.N.; WESTERMANN, D.T. & JENSEN, M.E. Sugar beet yield and quality as affected by nitrogen level. **Agron. J.**, Madison, **68**:49-55, 1976.
- CORNFIELD, A.H. The mineralization of the nitrogen of soils during incubation: influence of pH, total nitrogen and organic carbon contents. **J. Sci. Food Agric.** Cambridge, **3**:343-349, 1952.
- DAHNIKE, W.C. & VASEY, E.H. Testing soils for nitrogen. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.P. (ed.). **Soil testing and plant analysis**. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1973. p. 97-114.
- DAIGGER, L.A. & SANDER, D.H. Nitrogen availability to wheat as affected by depth of nitrogen placement. **Agron. J.**, Madison, **68**:524-526, 1976.
- DOLMAT, M.T.; PATRICK, W.H., JR. & PETERSON, F.J. Relation of available soil nitrogen to rice yield. **Soil Sci.**, Baltimore, **129**:229-237, 1980.
- DREW, M.C. & SAKER, L.R. Nutrient supply and growth of seminal root system in barley. II. Localized, compensatory increases in lateral root growth and rates of nitrate uptake when nitrate supply is restricted to only part of the root system. **J. Exp. Bot.**, Oxford, **26**:79-90, 1975.
- EDMEADES, D.C.; JUDD, M. & SARATHCHANDRA, S.U. The effect of lime on nitrogen mineralization as measured by grass growth. **Plant and Soil**, The Hague, **60**:177-186, 1981.
- FOX, R.H. & PIEKIELEK, W.P. Field testing of several nitrogen availability indexes. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, **42**:747-750, 1978.
- FOX, R.H. & PIEKIELEK, W.P. Relationship among anaerobically mineralized nitrogen, chemical indexes and nitrogen availability to corn. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, **48**:1087-1090, 1984.

- FOX, R.H.; ROTH, G.W.; IVERSEN, K.V. & PIEKIELEK, W.P. Soil and tissue nitrate tests compared for predicting soil nitrogen availability to corn. **Agron J.**, Madison, **81**:971-974, 1989.
- FOY, C.D. Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soil. In: ADAMS, F. (ed.) **Soil acidity and liming**. Madison, Amer. Sci. Agron., 1984. p. 57-97.
- GASSER, J.K.R. & KALEMBASA, S.J. Soil Nitrogen. IX. The effects of leys and organic manures on the available-N in clay and sand soils. **J. Soil Sci.**, Oxford, **27**:237-249, 1976.
- GELDERMAN, R.H.; DAHNKE, W.C. & SWENSON, L. Correlation of several soil N indexes for wheat. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **19**:755-772, 1988.
- GIANELLO, C. & BREMNER, J.M. Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **17**:215-236, 1986a.
- GIANELLO, G. & BREMNER, J. M. A simple chemical method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **17**:195-214, 1986b.
- GIANELLO, C. & BREMNER, J.M. A rapid steam distillation method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **19**:1551-1568, 1988.
- GIROX, M. & SEN TRAN, T. Comparaison de differentes méthodes d'analyse du azote du sol en relation avec sa disponibilité pour les plants. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, **67**:521-531, 1987.
- GOYAL, S.S. & HUFACKER, R.C. Nitrogen toxicity to plants. In: HAUCK, R.D. (ed.) **Nitrogen in crop production**. Madison, 1984. p. 97-118.

- HARDY, R.W.F.; FILNER, P. & HAGEMAN, R.H. Nitrogen input. In: BROWN, A.W.A.; BYLEY, T.C.; GIBS, M. & PIETRO San, A. (ed.) **Crop productivity research imperatives**. East Lansing, Agric. Exp. Station, 1975. p. 133-136.
- HERRON, G.M.; DREIER, A.F.; FLOWERDAY, A.D.; COLVILLE, W.L. & OLSON, R.A. Residual mineral N acumulation in soil and its utilization by irrigated corn (*Zea mays* L.). **Agron. J.**, Madison, **63**:322-327, 1971.
- HONG, S.Đ.; FOX, R.H. & PIEKIELEK, W.P. Field evaluation of several chemical indexes of soil nitrogen availability. **Plant and Soil**, The Hague, **123**:83-88, 1990.
- HOUBA, V.J.G.; NOVOZAMSKY, I. & van der LEE, J.J. Some aspects of nitrogen fractions in soil extracts. **Verband Cent. Land. Und. Fors. (VDLUFF)**, Shriftenreihe, **30**:305-312, 1989.
- ILA'AVA, V.P. & WARING, S. Comparison of two chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soils. **Commum. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **23**:157-164. 1992.
- JENKINSON, D.S. Chemical tests for potentially available nitrogen in soil. **J. Sci. Food Agric.**, London, **19**:160-168, 1968.
- KEENEY, D.R. Nitrogen - Availability indexes. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. (ed.) **Methods of soil analisys**. Part 2 - Chemical and microb. properties. 2nd ed. Am. Soc. of Agron., Madison, 1982. p. 711-733.
- KEENEY, D.R. & BREMNER, J.M. Comparison and evaluation of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. **Agron. J.**, Madison, **58**:498-503, 1966.
- KEENEY, D.R. & NELSON, D.W. Nitrogen - Inorganic forms. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. (ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2 - Chemical and microb. properties. 2^o ed., Madison, Amer. Soc. Agron., 1982. p. 643-698.
- KEOGH, J.L. & MAPLES, R. Nitrate changes in processing soil samples in Eastern Arkansas. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **11**:557-569, 1980.

- KERBS, L.D.; JONES, J.P.; THIESSEN, W.L. & PARKS, F.P. Correlation of soil test nitrogen with potato yields. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **4**:269-278, 1973.
- KOLENBRANDER, G.J.; NEETESON, J.J. & WIJNEN, G. Investigations in the Netherlands of optimal nitrogen fertilization on the basis of amount of Nmin in the soil profile. **Pedologie**, Ghent, **31**:365-377, 1981.
- LUDWICK, A.E.; SOLTANPOUR, P.N. & REUSS, J.O. Nitrate distribution and variability in irrigated fields of northeastern Colorado. **Agron. J.**, Madison, **69**:710-713, 1977.
- LUNDELL, Y. Nutrient variation in forest soil samples due to time of sampling and method of storage. **Plant and Soil**, The Hague, **98**:363-375, 1987.
- LUNGLEY, D.R. The growth of root systems - a numerical computer simulation model. **Plant and Soil**, The Hague, **38**:145-159, 1973.
- LYNGSTAD, I. Effect of liming on mineralization of soil nitrogen as measured by plant uptake and nitrogen released during incubation. **Plant and Soil**, The Hague, **144**:247-253, 1992.
- MACK, A.R. Biological activity and mineralization of nitrogen in soils as induced by freezing and drying. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, **43**:316-324, 1963.
- MAGDOFF, F.R.; JOKELA, W.E.; FOX, R.J. & GRIFFIN, G.F. A soil testing for nitrogen availability in the north eastern United States. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **21**:1103-1115, 1990.
- MAIZLISH, N.A.; FRITTON, D.D. & KENDALL, W.A. Root morphology and early development of maize at varying levels of nitrogen. **Agron. J.**, Madison. **72**:25-31, 1980.
- McLEAN, E.O. Plant growth and uptake of nutrients as influenced by levels of nitrogen. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, Madison, **21**:219-222, 1957.

- MEISINGER, J.J. Evaluating plant-available nitrogen in soil crop systems. In: HAUCK, R.D. (ed.). **Nitrogen in crop production**. Madison, Amer. Soc. of Agron., 1984. p. 391-416.
- MEISINGER, J.J.; BANDEL, V.A.; ANGLE, J.S. & O'KEEFE, B.E. Presidedress soil test evaluation in Maryland. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, **56**:1527-1532, 1992.
- MELO, W.J. & SUZUKI, J. Efeito da secagem e do armazenamento de amostras de solo sobre o teor de N amoniacal trocável e N nítrico. **Científica**, Jaboticabal, **4**:124-131, 1976.
- MICHRINA, B.P.; FOX, R.H. & PIEKIELEK, W.P. Chemical characterization of two extracts used in the determination of available soil nitrogen. **Plant and Soil**, The Hague, **64**:331-341, 1982.
- NELSON, D.W. & BREMNER, J.M. Preservation of soil samples for inorganic nitrogen analysis. **Agron. J.**, Madison, **64**:196-199, 1972.
- NYBORG, M. & HOYT, P.B. Effects of soil acidity and liming on mineralization of soil nitrogen. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, **58**:331-338, 1978.
- ØIEN, A. & SELMER-OLSEN, A.R. A laboratory method of evaluation of available nitrogen in soil. **Acta Agric. Scand.**, Estocolmo, **30**:149-156, 1980.
- ØIEN, A.; SELMER-OLSEN, A.R.; BAERUG, R. & LYGSTAD, I. Studies on soil nitrogen. III. Effects of drying, deep freezing and storage of moist soil on nitrogen mineralization. **Acta Agric. Scand.**, Estocolmo, **24**:222-226, 1974.
- OLIVEIRA, S.A. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio no solo. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, **24**:131-148, 1989.
- OLSEN, R.J.; HENSLER, R.H.; ATTOE, O.J.; WITZEL, S.A. & PETERSON, L.A. Fertilizer nitrogen and crop rotation in relation to movement of nitrate-nitrogen through soil profiles. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, **34**:448-452, 1970.

- OLSON, R.A.; FRANK, K.D.; DEIBERT, E.J.; SANDER, D.H. & JOHNSON, V.A. Impact of residual N in soil on grain protein yields of winter wheat and corn. **Agron. J.**, Madison, **68**:769-772, 1976.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. **Análises químicas para fins de fertilidade**. Campinas. Fund. Cargill, 1987. 170 p.
- REICHMANN SOBRINHO, E. Seleção de métodos de laboratório para avaliação do nitrogênio orgânico do solo potencialmente disponível para as plantas. Porto Alegre, 1989. 107 p. (Dissertação de Mestrado, UFRGS).
- RIS, J.; SMILDE, K.W. & WIJNEN, G. Nitrogen fertilizer recommendation for arable crops as based on soil analysis. **Fert. Res.**, Dordrecht, **2**:21-32, 1981.
- ROBINSON, J.B.D. The critical relationship between soil moisture content in the region of wilting point and the mineralization of natural soil nitrogen. **J. Agric. Sci.**, London, **49**:100-105, 1967.
- ROBINSON, D. & RORISON, I.H. Relationship between root morphology and nitrogen availability in a recent theoretical model describing nitrogen uptake from soil. **Plant Cell Env.**, Oxford, **6**:641-647. 1983.
- RODRIGUES FILHO, F. S. O. & LANCASTER, J. D. Avaliação de métodos químicos para predizer a disponibilidade de nitrogênio orgânico no solo. **Bragantia**, Campinas, **43**:313-325, 1984.
- ROSS, D.J.; BRIDGER; B.A.; CAIRNS, A. & SEARLE, P.L. Influence of extraction and storage procedures, and soil sieving, on the mineral nitrogen content of soils from tussock grasslands. **New Zeland J. of Sci.**, Wellington, **22**:143-149. 1979.
- SAHA, D. & MUKHOPADHYAY, A.K. Liming soils of acid reactions on changes in the amount of different organic and inorganic forms of nitrogen including NH_4^+ fixed. **Agrochimica**, Pisa, **29**:490-496, 1985.

- SAINT-FORT, R.; FRANCK, K.D. & SCHEPERS, J.S. Role of nitrogen mineralization in fertilizer recommendations. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **21**:1945-1958, 1990.
- SCHIMIDT, E.L. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F.J. (ed.) **Nitrogen in agricultural soils**. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 1982. p.253-288.
- SELMER-OLSEN, A.R.; ØIEN, A.; BAERUG, B. & LYGSTAD, I. Pretreatment and storage of soil samples prior to mineral nitrogen determination. **Acta Agric. Scand.**, Estocolmo, **21**:57-63, 1971.
- SELMER-OLSEN, A.R.; ØIEN, A.; BAERUG, B. & LYGSTAD, I. Evaluation of a KCl-hydrolyzing method for available N in soil by pot experiment. **Acta Agric. Scand.**, Estocolmo, **31**:251-255, 1981.
- SERNA, M.D. & POMARES, F. Evaluation of chemical indexes of soil organic nitrogen availability in calcareous soils **Soil Sci. Soc. of Am. J.**, Madison, **56**:1486-1491, 1992.
- SING, B.R. & KANEHIRO, Y. Changes in available nitrogen content of soils during storage. **J. Sci. Food Agric.**, London, **21**:489-491, 1970.
- SOPER, R.J.; RACZ, G.J. & FEHR, P.I. Nitrate nitrogen in the soil as means of predicting response of barley to fertilizer nitrogen. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, **51**:45-49, 1971.
- SOWERS, G.F. Consistency. In: BLACK, C.A. (ed.) **Methods of soil analysis - Part I - Physical and mineralogical properties**. Madison, Amer. Soc. Agron., 1965. p.391-399.
- STANFORD, G. Effect of partial removal of soil organic nitrogen with sodium pyrophosphate or sulfuric acid solutions on subsequent mineralization of nitrogen. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, **32**:679-682, 1968.

- STANFORD, G. Extraction of soil organic nitrogen by auto daving in water. 2. A kinetic approach to estimating the NaOH-distillable fraction. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, **107**:323-328, 1969.
- STANFORD, G & DEMAR, W.H. Extraction of soil organic nitrogen by autoclaving in water. 3. Diffusible ammonia, an index of soil nitrogen availability. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Baltimore, **109**:190-196, 1970.
- STANFORD, G. Evaluation of ammonium released by alkaline permanganate extraction as a index of soil nitrogen availability. **Soil Sci.**, Madison, **126**:244-253, 1978.
- STANFORD, G. Assesment of soil nitrogen availability. In: STEVENSON, F.J. **Nitrogen in agricultural soils**. Madison, Soil Sci. Soc. Amer., 1982. p. 651-688.
- STANFORD & SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potentials of soils. **Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.**, Madison, 36:465-472, 1972.
- STEEL, R.G.D. & TORRIE, J.H. **Principles and procedures of statistics**. New York, McGraw-Hill, 1960. 481p.
- STEVENSON, F.J. Origen and distribution of nitrogen in soil. In: STEVENSON, F.J. (ed.) **Nitrogen in agricultural soils**. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1982. p. 1-42.
- STORRIER, R.R. The pre-treatment and storage of soil samples for nitrogen analysis. **J. Aust. Inst. Agric. Sci.**, Melbourne, **32**:106-113, 1966.
- STTELMAKER, B.; KLOTZ, F. & MARSCHNER, H. Influence of the nitrogen level on root growth and morphology of two potato varieties differing in nitrogen aquisition. **Plant and Soil**. The Hague, **123**:131-137. 1990.
- TEDESCO, M.J. Perspectivas de uso de métodos de diagnose na recomendação de fertilizantes nitrogenados no Brasil. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo. 16, Ilhéus, 1985. **Adubação nitrogenada no Brasil**. Ilhéus, CEPLAC, SBCS, 1986. p.243-273.

- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. & BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**, 4th ed. New York, McMillan Pub. Co., 1984. 754p.
- TROUG, E. Test for available soil nitrogen. **Commerc. Fert.**, Atlanta, **88**(4):72, 1954.
- van der PAAUW, F. Residual effect of nitrogen fertilizer on succeeding crops in a moderate marine climate. **Plant and Soil**, The Hague, **19**:324-331, 1963.
- WARING, S.A. & BREMNER, J.M. Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability. **Nature**, London, **201**:951-952, 1964.
- WARREN, G.P. & WHITEHEAD, D.C. Available soil nitrogen in relation to fractions of soil nitrogen and other soil properties. **Plant and Soil**, The Hague, **112**:155-165, 1988.
- WESTFALL, D.G.; HENSON, M.A. & EVANS, E.P. The effect of soil sample handling between collection and drying on nitrate concentration. **Commum. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, **9**:169-185, 1978.
- WHITEHEAD, D.C. An improved chemical extraction method for predicting the supply of available soil nitrogen. **J. Sci. Food Agric.**, Cambridge, **32**:359-365, 1981.
- YOUNG, J.L. & ALDAG, R.W. Inorganic forms of nitrogen in soil. In: STEVENSON, F.J. (ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1982. p. 43-66.

APÊNDICE

APÊNDICE 1. Produção de matéria seca (MS) e absorção de N pelas plantas do milho, crescidas em vasos com 3 kg de terra não corrigidas com calcário (experimento III).

Solo	g MS/vaso ⁽¹⁾			mg N absorvido/vaso ⁽¹⁾		
	folhas	raízes	total	folhas	raízes	total
1	8,0	4,3	12,3	84,9	33,4	118,3
2	16,8	6,3	23,1	227,6	61,2	288,8
3	9,5	4,6	14,1	133,3	46,0	179,3
4	6,3	3,1	9,4	51,7	20,4	72,1
5	8,9	4,7	13,6	117,0	47,1	164,1
6	11,3	6,3	17,6	171,7	65,9	237,6
7	9,7	4,3	14,0	93,9	34,2	128,1
8	13,8	5,6	19,4	126,0	42,8	168,8
9	7,0	4,0	11,0	58,7	29,9	88,6
10	10,6	4,8	15,4	120,0	42,4	162,4
11	10,8	5,6	16,4	135,5	60,1	195,6
12	17,2	7,1	24,3	265,4	74,8	340,2
13	12,9	5,5	18,4	129,4	42,3	171,7
14	12,3	5,0	17,3	137,6	44,1	181,7
15	6,4	3,0	9,4	47,1	19,3	66,4
16	8,2	4,0	12,2	103,1	35,4	138,5
17	11,0	4,4	15,4	97,8	33,9	131,7
18	2,3	1,6	3,9	19,3	10,9	30,2
19	4,8	2,4	7,2	32,6	16,8	49,4
20	10,5	4,3	14,8	72,6	32,4	105,0

(1) Médias de 3 repetições.

APÊNDICE 2. Produção de matéria seca (MS) e absorção de N pelas plantas de milho, crescidas em vasos com 3 kg de terra corrigidas com calcário (experimento III).

Solo	g MS/vaso ⁽¹⁾			mg N absorvido/vaso ⁽¹⁾		
	folhas	raízes	total	folhas	raízes	total
1	10,4	4,2	14,6	120,8	36,9	157,7
2	19,1	6,8	25,9	216,3	55,4	271,7
3	10,3	4,3	14,6	143,5	40,2	183,7
4	8,5	3,8	12,3	89,4	32,0	121,4
5	10,9	4,3	15,2	219,1	57,6	276,7
6	10,7	5,3	16,0	206,5	66,6	273,1
7	11,1	4,5	15,6	108,7	36,8	145,5
8	15,3	6,3	21,6	143,5	50,2	193,7
9	9,9	4,6	14,5	94,8	38,2	133,0
10	12,4	4,9	17,3	142,0	43,0	185,0
11	12,3	6,7	19,0	175,9	71,0	246,9
12	17,6	6,9	24,5	326,3	75,4	401,7
13	15,8	5,4	21,2	178,9	41,2	220,1
14	16,1	6,0	22,1	207,7	49,4	257,1
15	8,0	3,7	11,7	77,1	29,0	106,1
16	11,8	4,1	15,9	212,2	43,2	255,4
17	10,8	4,7	15,5	106,6	35,7	142,3
18	6,7	3,7	10,4	59,2	26,2	85,4
19	10,7	4,0	14,7	94,5	26,4	120,9
20	12,6	4,9	17,5	105,1	30,9	136,0

(1) Médias de 3 repetições.

APÊNDICE 3. Teores para frações de N determinadas por diferentes métodos ou do C orgânico nas amostras de solos não corrigidas com calcário (Experimento III).

Solo	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Incub. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total	C org.
1	2,5	117,4	119,9	18,9	38,6	124,6	59,4	2706	38,3
2	6,4	294,4	300,8	31,7	52,9	80,9	109,5	4336	51,0
3	2,6	158,6	161,2	29,7	46,9	36,5	199,0	3998	58,7
4	3,0	71,5	74,5	14,5	34,1	26,4	60,6	2398	35,6
5	1,1	144,4	145,5	58,5	74,8	51,3	133,0	4182	73,8
6	144,9	86,9	231,6	67,2	85,8	60,1	147,1	4705	81,9
7	6,2	115,6	121,8	19,7	23,9	46,5	61,4	1876	26,3
8	2,9	141,2	144,1	26,8	52,8	126,9	94,9	2768	32,7
9	2,5	85,5	88,0	27,0	36,7	58,1	78,6	3044	60,0
10	2,6	161,1	163,7	41,7	66,4	38,2	112,8	3967	62,4
11	2,2	223,0	225,2	25,3	83,3	163,5	178,3	10148	219,3
12	14,1	364,6	378,7	51,9	93,7	111,8	184,4	5597	82,5
13	22,8	136,8	159,6	25,5	66,4	24,3	63,4	2460	38,3
14	71,1	103,7	174,8	49,5	35,7	20,1	48,1	2706	40,0
15	2,0	78,8	80,8	11,9	37,5	30,9	57,4	2522	41,0
16	3,0	131,6	134,6	19,6	34,1	57,8	91,2	3814	66,9
17	2,9	118,6	121,5	17,7	29,4	52,7	65,2	1753	20,1
18	2,1	24,0	26,1	16,7	30,5	21,4	69,6	2798	54,3
19	2,9	57,4	60,2	8,2	27,4	28,8	57,3	1660	27,9
20	26,8	60,7	87,5	17,0	25,8	27,6	44,9	1907	29,9
Média	16,2	133,8	150,0	29,0	53,0	59,4	95,8	3467	57,0

(1) Médias de 3 repetições.

APÊNDICE 4. Teores para frações de N determinadas por diferentes métodos ou do C orgânico nas amostras de solos corrigidas com calcário (Experimento III).

Solo	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻	Incub. anaer.	KCl quente	H ₂ O ₂ /MnO ₂	KCl/NaOH	N total	C org.
1	2,9	141,7	144,6	10,3	45,8	65,9	91,2	2675	39,6
2	2,5	298,3	300,8	26,3	70,4	73,4	142,7	4398	55,5
3	2,1	180,0	182,1	21,9	71,8	30,5	108,0	3783	58,1
4	2,5	111,5	114,0	8,3	47,3	39,7	76,0	2368	36,0
5	3,7	292,8	296,5	44,3	78,9	42,7	118,0	4859	73,2
6	167,1	90,6	257,7	66,4	116,1	48,8	108,9	4248	81,3
7	2,9	132,2	135,1	13,3	29,9	45,7	45,7	1630	24,5
8	1,5	139,9	141,4	24,9	55,0	120,5	61,8	2461	26,7
9	1,5	125,5	127,0	21,5	38,5	39,1	50,7	2430	56,9
10	2,1	189,3	191,4	32,1	85,2	52,4	94,3	3998	60,3
11	2,2	240,9	243,1	20,3	148,7	160,9	173,9	10210	219,9
12	3,7	413,6	417,3	55,6	126,3	124,1	176,7	5720	80,7
13	2,5	218,5	221,0	13,4	40,5	32,2	57,6	2399	33,5
14	2,0	269,2	271,2	16,1	47,5	31,5	59,6	2645	38,4
15	2,5	109,5	112,0	10,7	44,6	21,1	57,7	2736	42,2
16	2,0	267,1	269,1	24,8	74,0	51,3	84,2	3752	64,2
17	2,9	131,0	133,9	13,4	35,4	44,9	55,8	1815	18,6
18	56,9	41,8	98,7	30,5	49,2	9,8	53,2	2768	52,3
19	2,4	127,6	130,0	12,0	34,3	26,1	47,6	1672	23,9
20	2,4	154,0	156,4	18,2	41,0	28,1	49,8	2030	26,3
Média	13,4	183,8	197,2	24,2	64,0	54,4	85,7	3430	55,6

(1) Médias de 3 repetições