

BADANIE KWASOWOŚCI CZYNNEJ ORAZ KWASOWOŚCI POTENCJALNEJ W PRÓBKACH GLEBY POBRANYCH NA TERENIE MIASTA NOWY TARG WZDŁUŻ RZEKI DUNAJEC

Anna Mizera, Maria Kaczmarczyk, Zofia Sudoł, mgr Anna Róg

I Liceum Ogólnokształcące im. Seweryna Goszczyńskiego w Nowym Targu e-mail nauczyciela: anna_rog@op.pl

Kwasowość gleb jest zależna od znajdujących się w niej kationów wodoru i glinu. Znaczenie mają zarówno jony wodorowe obecne w roztworze glebowym, tak jak i jony H^+ i Al^{3+} obecne w kompleksie sorpcyjnym gleby[1]. Wyróżniamy kwasowość czynną, wynikającą z obecności kationów wodoru w roztworach glebowych oraz kwasowość potencjalną, zależną od stężeń H^+ i Al^{3+} . Ze względu na możliwość oznaczania kwasowości potencjalnej w roztworach różnych soli można ją podzielić na kwasowość wymienną i hydrolytyczną[2]. Celem pracy było zbadanie kwasowości czynnej oraz potencjalnej pobranych próbek gleby na obszarze miasta Nowy Targ wzdłuż rzeki Dunajec. Kwasowość czynną zbadano metodą potencjometryczną w roztworze wodnym oraz w 1M roztworze KCl. Oznaczenia kwasowości wymiennej wykonano stosując metodę Kappena i Sokolowa. Oznaczono również zawartość glinu wymiennego metodą Sokolowa w badanych próbkach. Doświadczenie przeprowadzono aby na podstawie otrzymanych wyników móc określić jak nawozić glebę oraz w jaki sposób ewentualnie zmieniać jej pH, a tym samym kwasowość.

Słowa kluczowe: kwasowość gleb, kwasowość wymienna, kwasowość potencjalna, glin wymienny

The acidity of soils depends on the hydrogen and aluminum cations contained in them. Both the hydrogen ions present in the soil solution and the H^+ and Al^{3+} ions present in the soil sorption complex are of importance[1]. We distinguish active acidity resulting from the presence of hydrogen cations in soil solutions and potential acidity dependent on the concentrations of H^+ and Al^{3+} ions. Due to the possibility of determining potential acidity in solutions of various salts, it can be divided into exchangeable and hydrolytic acidity[2]. The aim of the study was to investigate the active acidity and potential acidity in soil samples which were collected in the area of Nowy Targ along the Dunajec River. The active acidity was tested with the potentiometric method in an aqueous solution and in a 1M KCl solution. The exchangeable acidity determinations were made using the Kappenn and Sokolov method. The content of exchangeable aluminum was also determined by the Sokolov method. The experiment was carried out so as to enable the determination, based on the obtained results, of how to fertilize the soil as well as how to change its pH if needed, thus modifying its acidity.

keywords: Soil acidity, Exchangeable acidity, potential acidity, exchangeable aluminum

WSTĘP TEORETYCZNY

Gleba (pedosfera) jest naturalnie wytwarzana w wyniku działania czynników glebotwórczych na wierzchnie warstwy skorupy ziemskiej. Do najważniejszych funkcji gleby zaliczamy: udział w produkcji biomasy, uczestnictwo w mineralizacji martwej materii organicznej, a także bierze udział w przepływie energii oraz obiegu wody i pierwiastków biogenicznych.

Odczynem gleb nazywane jest stężenie jonów wodorowych w roztworze glebowym [mol/l]. Odczyn wyraża stosunek jonów wodorowych $[H^+]$ do jonów wodorotlenowych $[OH^-]$.

Właściwości kwasowo-zasadowe mają wpływ na przebieg procesów glebowych oraz rozwój roślin i mikroorganizmów. Kwasowością gleb nazywany jest taki stan odczynu roztworu, w którym stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ jest wyższe od stężenia jonów hydroksylowych $[OH^-]$ [1].

Wyróżniamy dwa rodzaje kwasowości gleb:

- czynną - wywołaną przez kationy wodorowe obecne w roztworze glebowym
- potencjalną - wywołaną adsorpcją kationów wodoru i glinu przez kompleksy sorpcyjne gleby

Ze względu na możliwość oznaczania kwasowości potencjalnej w roztworach różnych soli można ją podzielić na kwasowość wymienną i hydrolytyczną[2].

Kwasowość wymienna ujawnia się podczas traktowania gleb kwaśnych roztworami soli obojętnych, np. chlorkiem potasu. Kationy potasu wypierają kationy wodoru. W ten sposób do roztworu glebowego przechodzi pewna ilość jonów wodoru, będących słabiej związanymi z kompleksem sorpcyjnym gleby.

Kwasowość hydrolytyczną oznacza się w roztworach glebowych w wyniku reakcji z roztworami soli hydrolyzujących zasadowo. Wyparte zostają wszystkie jony wodorowe, zarówno te słabo jak i mocno związane. Wraz ze spadkiem pH wzrasta zawartość glinu wymiennego w glebie. Glin wymienny oznaczany jest w poziomach glebowych o pH_{KCl} poniżej 5,5, gdyż w tych warunkach występują wolne jony glinu.

Odczyn	Wartość pH w 1M KCl	Wartość pH w wodzie
Silnie kwaśny	<4,5	<5
Kwaśny	4,5 - 5,5	5,0 - 6,0
Lekko kwaśny	5,6 - 6,5	6,1 - 6,7
Obojętny	6,6-7,2	6,8 - 7,4
Zasadowy	>7,3	>7,2

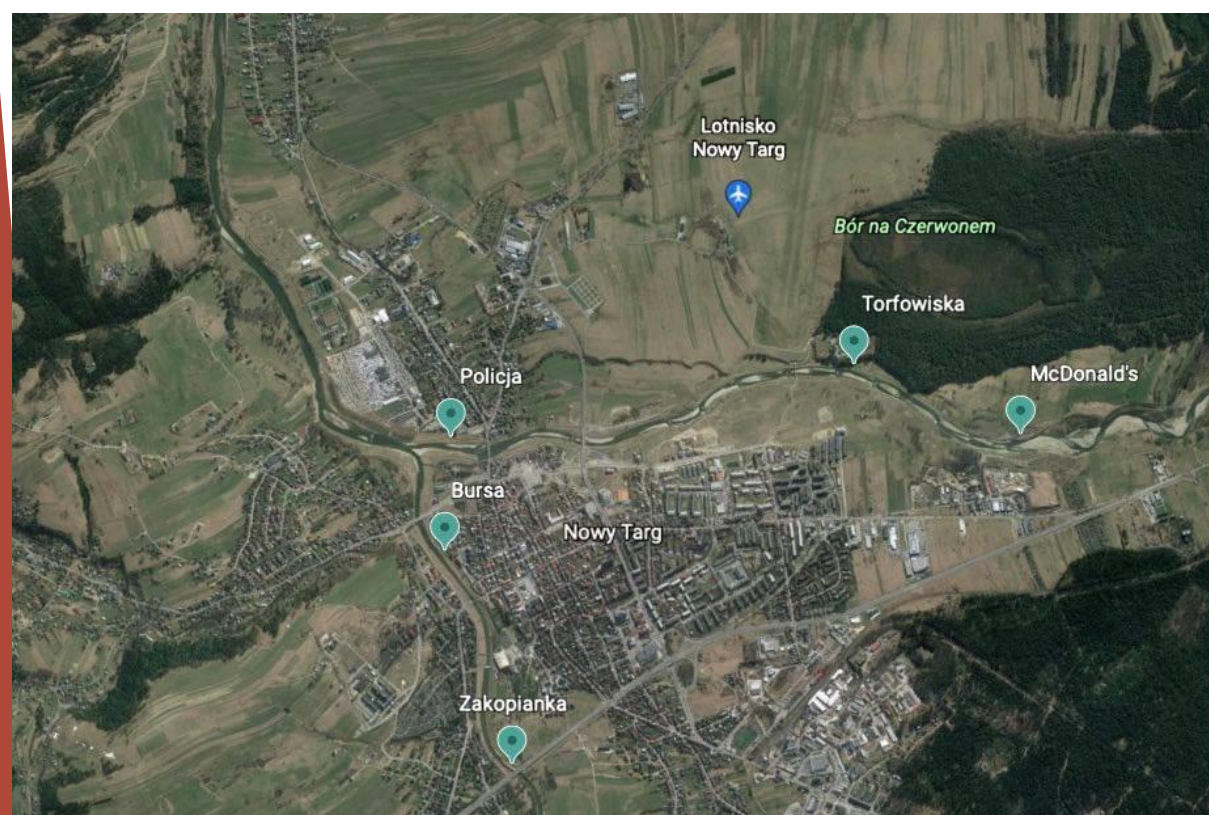
Tabela 1: Odczyn gleb na podstawie wartości pH

MATERIAŁY I METODY

Oznaczenie kwasowości czynnej: odmierzone po 20 g reprezentatywnej próbki gleby pobranej z pięciu stanowisk w Nowym Targu wzdłuż rzeki Dunajec, następnie dodano 100 ml wody destylowanej i mieszano aż grunt przejdzie w zawiesinę. Odczekano kilka minut i zlano ciecz z osadu przez dekantację. Dodano 50 ml wody destylowanej i mieszano 15 minut, następnie odczekano kilka minut i ponownie zlano ciecz z osadu. Wyznaczono pH metodą potencjometryczną dokonując po 10 pomiarów dla każdej próbki. Oznaczenie wykonano również dla 1M roztworu KCl wykonując pomiary w analogiczny sposób. Odczyn próbek gleby oznaczono metodą kolorymetryczną używając papierka wskaźnikowego.

Oznaczenie kwasowości wymiennej metodą Kappena: odważono po 40 g gleby pobranej z pięciu stanowisk w Nowym Targu wzdłuż rzeki Dunajec, następnie dodano 100 ml 0,5M CH_3COONa , wstrząsano przez godzinę. Pobrano pipetą miarową 50 cm^3 przesącza i przeniesiono do kolby stożkowej 150 ml. Dodano 2-3 krople 1% fenoloftaleiny i miareczkowano 0,01 molowym roztworem NaOH do lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez minutę. Dla każdej próbki gleby oznaczenie powtórzono pięciokrotnie[3].

Oznaczenie kwasowości wymiennej metodą Sokolowa [4]: Odważono po 40 g gleby pobranej z pięciu stanowisk w Nowym Targu wzdłuż rzeki Dunajec, następnie dodano 75 ml 1 molowego roztworu KCl i mieszano godzinę, następnie pobrano 50 ml przesącza i przeniesiono do kolby stożkowej 150 ml. Próbki podgrzano aż do perlenia. Dodano 2-3 krople 1% fenoloftaleiny i miareczkowano 0,01 molowym roztworem NaOH do lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez minutę. Dla każdej próbki gleby oznaczenie powtórzono pięciokrotnie. Glin wymienny oznaczono metodą Sokolowa postępując w sposób identyczny jak w poprzednim oznaczeniu z tym, że po wystąpieniu perlenia do próbek dodano 3 ml 3,5% roztworu NaF.



Zdjęcie 1: Mapa miasta Nowy Targ z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek gleby do badań

Literatura:

- G. Hołubowicz-Kliz, Instrukcja Upowszechnieniowa. Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, 128, 2006, 1-61.
- Z. Tyszkiewicz, R. Czubaszek, Podstawowe metody laboratoryjnej analizy gleby, Białystok, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, 2019, 41-42.
- D. Jareńko, D. Kalembasa, Ecological Chemistry and Engineering, S; 21, 2014, 487-498.
- J. Gąsior, J. Kaniuczak, E. Hajduk, S. Właśniowski, M. Nazarkiewicz, Metody badań fizyko-chemicznych właściwości gleb, Rzeszów, Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2014, 23-24.
- R. Ochal, Studia i raporty IUNG-PIB, 48, 2016, 35-47.
- M. Władk, Proceedings of ECOpole, 7, 2013, 413-420.

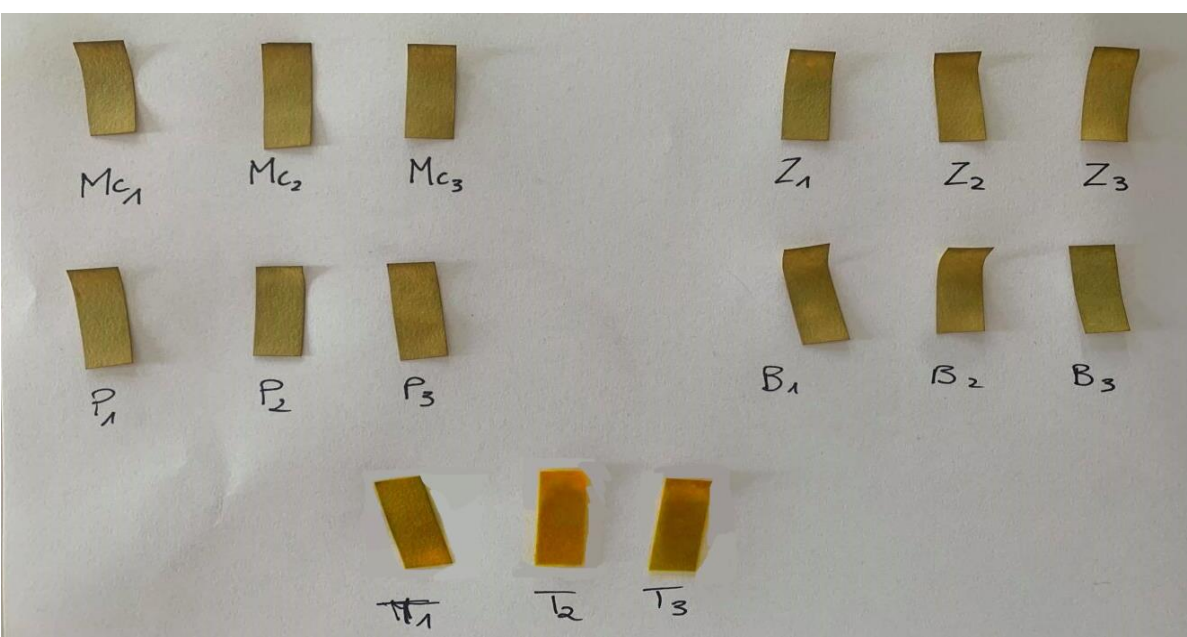
DYSKUSJA WYNIKÓW

pH gleby zostało zmierzone metodą potencjometryczną w roztworze wodnym oraz w 1M roztworze KCl. Wyniki zestawiono w Tabeli 2. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić że cztery z pięciu badanych próbek gleby wykazują odczyn zasadowy o czym świadczy wartość pH w roztworze wodnym powyżej 7,4 a w roztworze 1M KCl powyżej 7,2. Tylko gleba z okolic torfowiska zgodnie z oczekiwaniami ma odczyn silnie kwasowy.

Próbka gleby	Wartość pH w wodzie	Wartość pH w 1M KCl
Torfowiska	4,95	5,36
Policja	8,25	7,53
McDonald's	8,42	7,52
Bursa	8,17	7,66
Zakopianka	8,33	7,78

Tabela 2: Wartości pH dla badanych próbek gleb

Oznaczenia wykonano również metodą kolorymetrycznej. Wyniki przedstawiono na Zdjęciu 2. Otrzymane wyniki są zbliżone z wynikami otrzymanymi metodą potencjometryczną.



Zdjęcie 2: Wartości pH wodnych roztworów glebowych wyznaczonych metodą kolorymetryczną

Oznaczono kwasowość wymienną (H_w) metodą Kappena dla potrzeb określenia dawki odkwaszającej. Dla każdej z pobranych próbek gleby wykonano po 5 oznaczeń miareczkując roztworem NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³ aż do pojawienia się lekko różowego zabarwienia. Wyniki po uśrednieniu przedstawiono w Tabeli 3. Kwasowość wymienna została obliczona na podstawie poniższego wzoru.

$$H_w = v \cdot 0,01 \cdot 5 \cdot 1,5 \text{ [cmol } H^+ / \text{kg]}$$

gdzie:

- v – objętość NaOH użyta do zobojętnienia powstałego kwasu [ml],
- 0,01 – stężenie molowe NaOH [mol/l],
- 5 – przelicznik na 100 g gleby, gdyż 50 ml przesącza odpowiada naważce 20 g gleby,
- 1,5 – współczynnik Appena, poprawka na niepełne wyparcie jonów wodoru i glinu podczas jednorazowego traktowania gleby roztworem octanu amonu.

Próbka gleby	Kwasowość wymienna oznaczona metodą Kappena [cmol H^+ /kg]
Torfowiska	3,6525
Policja	0,085
McDonald's	0,1425
Bursa	0,1031
Zakopianka	0,0725

Tabela 3: Wartości kwasowości wymiennej oznaczonej metodą Kappena

Zgodnie z otrzymanymi wynikami należy sądzić, że gleba pobrana z okolic torfowiska w Nowym Targu jest glebą najbardziej bogatą w kationy wodoru i glinu. Gleby pobrane przy drodze ekspresowej „Zakopiance” oraz w okolicy posterunku policji mają zbliżone wartości kwasowości wymiennej. Podobnie zbliżone wyniki można zauważyć dla gleb pobranych z okolic bursy oraz McDonalda.

Metoda Kappena stosowana jest głównie podczas obliczania dawki odkwaszającej. Jest to dawka tlenu wapnia służąca do neutralizacji odczynu [5]. Odkwaszanie gleb jest niezwykle istotne z punktu widzenia rolnictwa. W glebach zbyt kwaśnych kationy glinu Al^{3+} łączą się z przyswajalnymi formami fosforu, blokując jego dostęp dla roślin.

Dawkę odkwaszającą obliczono zgodnie z poniższym wzorem:

$$CaO(Mg/ha) = (H_w \cdot 0,028 \cdot 10 \cdot 3000) / 1000 = 0,84 \cdot H_w \text{ [t/ha]}$$

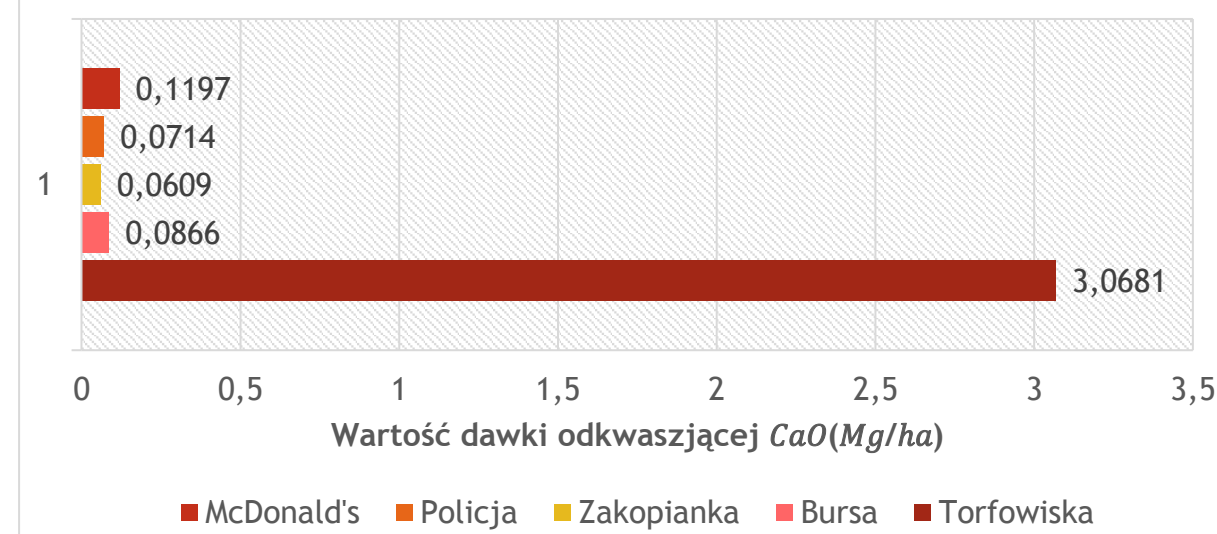
gdzie:

- H_w – kwasowość wymienna [cmol H^+ /kg = me H/100g];
- 0,028 – masa miligramowa równoważnika CaO, liczba gramów neutralizująca 1 me H^+ [g];
- 3000 – masa 20 cm warstwy gleby o gęstości 1,5 Mg/m³, na powierzchni 1 ha [Mg];
- 1000 – przeliczenie z g CaO na kilogramy
- 10 – przeliczenie H_w ze 100 g na 1 kg

Otrzymane wyniki przedstawiono na Wykresie 1.

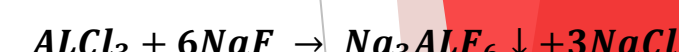
Analiza otrzymanego wykresu pozwala zauważyć że zgodnie z oczekiwaniami najwyższą wartość dawki odkwaszającej potrzebnej do zneutralizowania pH badanych próbek gleby jest dla próbek pobranych z okolic torfowiska. Pozostałe gleby, mające odczyn zasadowy wymagają znacznie niższych wartości dawki odkwaszającej.

Wartości dawki odkwaszającej dla pobranych próbek gleby



Wykres 1: Wartości dawki odkwaszającej dla pobranych próbek gleby

Kwasowość wymienna oznaczono również metodą Sokolowa dla wszystkich próbek gleby. Jony H^+ oraz Al^{3+} są wypierane z kompleksu sorpcyjnego gleby za pomocą soli obojętnej. Zawartość glinu wymiennego wyznacza się jako różnica pomiędzy kwasowością wymienną oraz kwasowością oznaczoną po strąceniu glinu. Odczynikiem strącającym jest 3,5% roztwór fluorku sodu, który tworzy z glinem fluoroglinian sodu (kriolit). Reakcja zachodzi zgodnie z poniższym równaniem.



Kwasowość wymienna (H_w) oznaczona metodą Sokolowa została obliczona zgodnie ze wzorem:

$$H_w = (v_1 - „0”) \cdot 0,01 \cdot 3,75 \text{ [cmol}_{(v)} / \text{kg} = \text{meq}/100 \text{ g gleby}]$$

gdzie:

- H_w – kwasowość wymienna,
- „0” – ml NaOH użyte do zobojętnienia jonów jony H^+ i Al^{3+} w próbce zerowej,
- v_1 – ml NaOH użyte do zobojętnienia jonów jony H^+ i Al^{3+} w próbce bez NaF,
- 0,01 – stężenie molowe NaOH [mol/l],
- 3,75 – przelicznik na 100 g gleby

Zawartość glinu wymiennego w badanych próbkach obliczono na podstawie poniższego wzoru:

$$Al^{3+} = (v_1 - v_2) \cdot 0,01 \cdot 3,75 \text{ [cmol}_{(v)} / \text{kg} = \text{meq}/100 \text{ g gleby}]$$

gdzie:

- Al^{3+} – glin wymienny
- „0” – ml NaOH użyte do zobojętnienia jonów jony H^+ i Al^{3+} w próbce zerowej,
- v_1 – ml NaOH użyte do zobojętnienia jonów jony H^+ i Al^{3+} w próbce bez NaF,
- v_2 – ml NaOH użyte do zobojętnienia jonów H^+ po dodaniu NaF i strąceniu glinu,
- 0,01 – stężenie molowe NaOH [mol/l],
- 3,75 – przelicznik na 100 g gleby;

Otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 4.

Próbka gleby	Kwasowość wymienna (H_w) [cmol _(v) /kg]	Zawartość glinu wymiennego [cmol _(v) /kg]
Torfowiska	3,3375	2,2388
Policja	0,0825	0,0656
McDonald's	0,1395	0,6337
Bursa	0,1031	0,5887
Zakopianka	0,0751	0,0187

Tabela 4: Wartości kwasowości wymiennej oraz oznaczonego glinu wymiennego za pomocą metody Sokolowa

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najwyższą wartość kwasowości wymiennej oznaczono dla próbek gleby pobranych z okolic torfowisk. Wyniki otrzymane na podstawie metody Sokolowa są analogiczne do wyników otrzymanych metodą Kappena. Można zauważyć, że im niższe pH badanej próbki gleby tym wzrasta zawartość glinu wymiennego. Żadna z badanych próbek gleb nie zawiera toksycznego stężenia glinu [6] wymiennego który można zaobserwować dla wartości wyższej niż 2,5 cmol_(v) /kg.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zgodnie z oczekiwaniami, najbardziej kwasowe, okazały się próbki gleby pobrane z okolic torfowiska Bór na Czerwonem w Nowym Targu, co potwierdza zarówno metodą potencjometryczną jak i wartość kwasowości wymiennej wyznaczona metodą Kappena i metodą Sokolowa. Najmniej zakwaszoną glebą okazała się gleba z obszarów uprzemysłowionych, znajdujących się w pobliżu osiedli mieszkalnych (Bursa, McDonald's), głównie domów jednorodzinnych okresowo opalanych węglem oraz dróg.

Wolne jony glinu występują w glebie o $pH_{KCl} < 5,5$. Zgodnie z wynikami pomiarów pH_{KCl} , jedynie w próbce gleby pobranej z okolic torfowisk jony te są obecne, co potwierdzają wyniki otrzymane na podstawie oznaczeń glinu wymiennego metodą Sokolowa.

W żadnej z badanych próbek nie wykazano toksycznego działania glinu, które jest obserwowane przy $pH_{KCl} < 5$, gdy glin występuje przy zawartości powyżej 2,5 cmol_(v) /kg..

Wapnowanie gleb nie jest konieczne, w przypadku, gdy dawka wapnia CaO wyliczona na podstawie kwasowości hydrolytycznej nie przekracza 1 t/ha. Zgodnie z wynikami badań, jedynie gleby okolic torfowiska wymagają wapnowania.

Ekologia gleby to wzajemne związki zachodzące między roślinnością i glebą oraz glebą i roślinnością. Wyniki naszych badań stanowią istotną wiedzę agrochemiczną, będącą podstawą do racjonalnego wykorzystania gleb, w celu zwiększenia plonów oraz poprawienia jakości produktów rolnych. Regularna analiza gleby, powinna być wykonywana nie rzadziej niż co 5 lat oraz winna stanowić ważną część praktyk rolniczych. Badania te powinny być kontynuowane i obejmować więcej punktów na obszarze miasta Nowy Targ.