

WPLYW TEMPERATURY NA RUCHLIWOŚĆ ANIONÓW W WYBRANYCH MURSZACH

D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska

Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Polska

S t r e s z c z e n i e. W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury na ruchliwość niektórych anionów w wybranych murszach. W ekstraktach wodnych uzyskanych w określonej temperaturze, po procesie uruchamiania związków organicznych, oznaczono następujące aniony: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Tylko jony Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} występowały we wszystkich roztworach. Spośród obecnych w roztworze anionów najmniejsza ruchliwość, pod wpływem temperatury, charakteryzowała aniony siarczanowe. Brak wolnych anionów fosforanowych w badanych roztworach potwierdza, że aniony te wiążą kationy wielowartościowe w trwałe kompleksy, powodując wzrost peptyzacji związków organicznych.

S ł o w a k l u c z o w e. aniony, temperatura, mursze, uruchamianie związków organicznych.

WSTĘP

Gleby murszowe są bogatym źródłem związków organicznych, które uruchomione mogą być przyczyną tzw. organicznego zanieczyszczenia wód gruntowych, cieków wodnych oraz przylegających zbiorników wodnych [1,7]. Również ze względu na ograniczone zasoby próchnicy w Polskiej strefie klimatycznej [14], celowe jest dogłębne zbadanie przyczyn uruchamiania i migracji związków organicznych, w tym substancji próchnicznych. Pomimo znacznej ilości badań dotyczących wpływu właściwości gleby na dostępność i ruchliwość związków organicznych, brak jest wyczerpujących opracowań tego zagadnienia dla gleb murszowych. Jednym z bardziej istotnych czynników decydujących o uruchamianiu glebowych związków organicznych jest temperatura [6]. Proces uruchamiania związków organicznych w określonej temperaturze prowadzić może również do przechodzenia do roztworu niehumusowych związków. Zmieniony tą drogą skład

chemiczny roztworu glebowego istotnie wpływa na procesy wtórnej koagulacji i peptyzacji związków organicznych. Dobrze znane i opisane jest koagulacyjne działanie kationów wielowartościowych. U podstaw bardziej lub słabiej zaawansowanych, konkurujących ze sobą zjawisk koagulacji i peptyzacji leżą właściwości sorpcyjne gleb. Ze względu na podrzędność sorpcji anionów [5] w stosunku do kationów nie jest ona częstym tematem badań, nawet tych prowadzonych pod kątem wpływu różnych soli na wymywanie próchnicznych związków organicznych [9,11]. A przecież obecne w roztworze aniony ze względu na zdolności tworzenia kompleksów z kationami wielowartościowymi mogą powodować uruchamianie związków organicznych z gleb, stanowiąc przez to ekologiczne zagrożenie dla środowiska wodnego. W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury na ruchliwość niektórych anionów w wybranych murszach.

MATERIAŁY I METODY

Przeprowadzono badania nad wpływem dwóch wartości temperatury (20°C, 90°C) na uwalnianie związków organicznych z wybranych murszy ponumerowanych: I, II, III, IV, V, VI (Tabela 1). Tak dużą różnicę temperatur zastosowano aby zwiększyć różnice w ilościach uruchomionych związków organicznych i mineralnych. Wyboru próbek dokonano głównie ze względu na duże różnice w wartościach stopnia zmurszenia wyrażonego współczynnikiem chłonności wodnej, W_1 [3]. Wskaźnik ten jest stosunkiem chłonności wodnej danego utworu wysuszonego do stanu absolutnie suchego (105°C), do jego chłonności w stanie świeżym. Chłonność wodną oznacza się metodą wirówkową zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Gawlika [2,3]. Przyjęto następującą procedurę metodyczną: zawartość wody w próbkach świeżej masy glebowej oraz wysuszonej w 105°C nasyconych wodą do stanu pełnego nawodnienia oznaczano wagowo, po uprzednim odwirowaniu z prędkością odpowiadającą 1000 g. Całkowitą zawartość węgla zmierzono metodą Alтена [10]. Murszejące gleby podlegają również intensywnym procesom wtórnej humifikacji. Wybrane utwory cechują się więc odmiennym stopniem humifikacji wyrażonym za pomocą liczby H_2 . Stopień humifikacji badanych utworów oznaczono metodą Springera [13]. Polega ona na pomiarze absorbancji, A , w świetle widzialnym (VIS) o długości fali 530 nm w ekstrakcie uzyskanym po gotowaniu próbki w roztworze 0,5% NaOH sporządzonym na bazie szczawianu sodowego.

Proces uwalniania związków organicznych i mineralnych w określonej temperaturze prowadzono w warunkach statycznych, przez wytrząsanie. Doświad-

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne oraz stopień humifikacji, H_z , badanych murszy**Table 1.** Physico-chemical properties and humification degree, H_z , of studied mucks

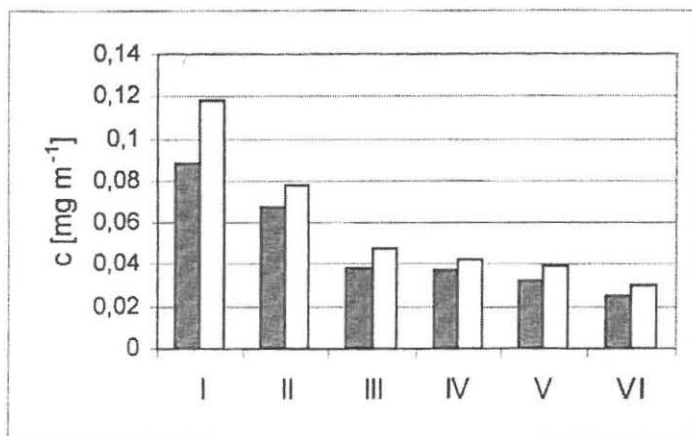
Próbka	I	II	III	IV	V	VI
W_1	0,44	0,55	0,61	0,65	0,71	0,82
H_z	11	15	19	17	17	23
$C_{\text{całk.}} \%$	9,5	7,9	8,6	6,6	6,8	7,2
Popiel. % s.m.	22,7	17,6	15,1	18,9	15,8	22,3
Gęst. obj. $g\ cm^{-3}$	0,21	0,25	0,24	0,31	0,31	0,39
Całk. por. % obj.	88,5	84,6	85,2	80,9	80,9	78,7
pH H_2O	5,1	5,5	5,8	5,5	5,7	5,5
pH KCl	4,5	5,2	5,3	5,0	5,3	5,0

czenie wykonywano w następujący sposób: 10 g (w przeliczeniu na suchą masę) danego utworu murszowego w formie naturalnej umieszczanego w 10 plastikowych pojemnikach, zalewano wodą destylowaną w stosunku wagowym 1:5 oraz wytrząsano w danej temperaturze. Czas ustalania równowagi dla układu gleba-roztwór w temperaturze $20^{\circ}C$ wynosił 30 minut, a w temperaturze $90^{\circ}C$ około 180 minut. Po ustaleniu się równowagi, roztwór z pierwszego pojemnika przepuszczono przez porowaty sącdek G4. Analogicznie postępowano z roztworami z następnymi pojemnikami. Przesącze zebrano do szklanych naczyń i szczelnie zakorkowano. Następnie zmierzono kolorymetrycznie ilości uruchomionych związków organicznych. W tym celu z każdego naczynia pobrano po 2 ml klarownego roztworu i umieszczono w kuwecie spektrofotometru Jasco V-500. Mierzono absorbancję światła o długości 470 nm [4,8,12] oraz automatycznie z krzywej wzorcowej (roztwory soli sodowej kwasu huminowego o znanych stężeniach) odczytywano stężenie związków organicznych w roztworze. Następnie, w ekstraktach wodnych uzyskanych w określonej temperaturze po procesie uruchamiania związków organicznych, oznaczono następujące aniony: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Skład anionowy roztworów określano metodą chromatografii jonowymiennej przy użyciu chromatografu firmy Millipore, model Action Analyzer 625.

WYNIKI I DYSKUSJA

Na Rys. 1 przedstawiono stężenia uruchomionych związków organicznych w dwóch temperaturach.

Jak wynika z tego rysunku, ilości uwolnionych związków organicznych w temperaturze $90^{\circ}C$ były wyższe niż ilości uruchomione w temperaturze $20^{\circ}C$. Prawdopodobnie, głównym powodem był wzrost energii kinetycznej cząsteczek



Rys. 1. Stężenia uwolnionej substancji organicznej w 20°C (ciemne słupki) i w 90°C (jasne słupki) dla badanych utworów murszowych.

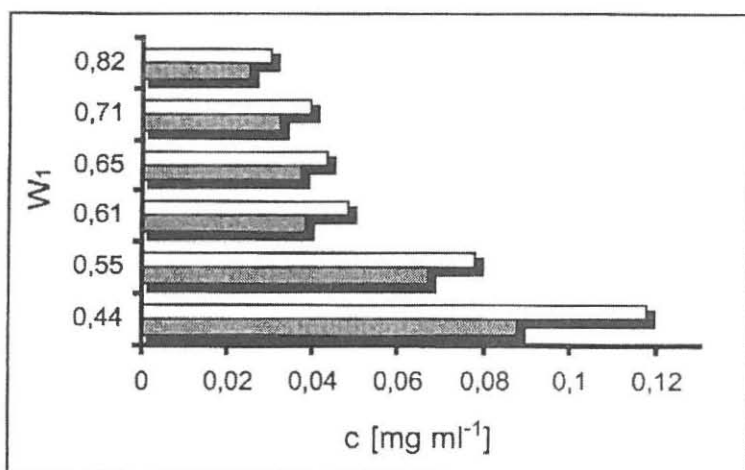
Fig. 1. Amount of organic matter released at 20°C (black) and 90°C (white) for studied mucks.

organicznych wywołany podwyższeniem temperatury, który spowodował, że coraz większa ich liczba osiągnęła energię wyższą niż energia wiązań i przeszła do roztworu.

Stwierdzono istnienie zależności pomiędzy stopniem zmurszenia (wyrażonym za pomocą wskaźnika W_1) a maksymalną ilością związków organicznych uromionionych w różnych temperaturach. Na Rys. 2 przedstawiono te zależności dla temperatur 20 i 90°C. Widoczne jest, iż najwięcej związków organicznych uwolniło się, w obu temperaturach, z próbki utworu murszowego I, który charakteryzuje się najmniejszym zmurszeniem ($W_1=0,44$). Wraz ze wzrostem stopnia zmurszenia malała ilość związków organicznych uwolnionych do roztworu, co wskazywało, że rozkład substancji organicznej i jej mineralizacja w glebach silniej zmurszałych jest większa. Przechodzenie związków organicznych do roztworu glebowego zależało więc od temperatury i właściwości utworu murszowego.

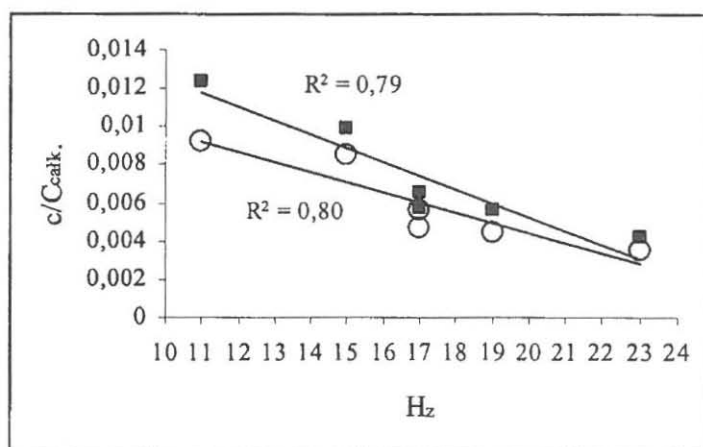
Rysunek 3 przedstawia zależność współczynnika uwalnialności, $c/C_{\text{całk.}}$, substancji organicznej w danej temperaturze od stopnia humifikacji, H_z . Współczynnik uwalnialności w tym przypadku rozumiany jest jako iloraz ilości substancji organicznej, $c(\text{mg ml}^{-1})$, uwolnionej w danej temperaturze z danego murszu i całkowitej zawartości węgla organicznego (Tabela 1), $C_{\text{całk.}}(\%)$. Natomiast stopień humifikacji, H_z , charakteryzuje zmiany chemiczne w murszejących glebach.

Otrzymano względnie dobrą korelację między $c/C_{\text{całk.}}$ i stopniem humifikacji, H_z . Współczynnik korelacji liniowej, R_2 dla temperatury 20°C wynosi 0,80 a dla



Rys. 2. Zależność stężenia uruchomionych związków organicznych w 20 °C (ciemne słupki) i 90 °C (jasne słupki) od stopnia zmurszenia, W₁

Fig. 2. The amount of released organic matter at 20 °C (black) and 90 °C (white) versus W₁ index



Rys. 3. Zależność między stosunkiem $c/C_{całk.}$ i stopniem humifikacji, H_z

Fig. 3. $c/C_{tot.}$ versus the humification degree, H_z

temperatury 90 °C, $R_2=0,79$. Wraz ze wzrostem stopnia humifikacji rośnie w glebie zawartość kwasów huminowych o coraz większej masie cząsteczkowej. W danej temperaturze ilość cząsteczek kwasów huminowych o energii pozwalającej na przejście do fazy ciekłej maleje wraz ze wzrostem H_z.

W ekstraktach wodnych, uzyskanych w różnych temperaturach, oznaczono także następujące aniony: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Spośród badanych anionów tylko jony Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} występowały we wszystkich roztworach. W Tabeli 2 przedstawiono skład anionowy roztworów uzyskanych po procesie uruchamiania związków organicznych.

Tabela 2. Skład anionowy (mg dm^{-3}) roztworów uzyskanych w temperaturach 20 i 90 °C

Table 2. Anions content (mg dm^{-3}) in solutions obtained after released processes at 20 and 90 °C

Aniony (mg dm^{-3})	Próbka					
	I	II	III	IV	V	VI
Cl^- , 20 °C	52,9	26,3	36,3	45,5	18,8	30,6
Cl^- , 90 °C	15,1	25,1	13,0	11,5	10,2	11,4
NO_3^- , 20 °C	19,1	24,5	13,5	15,8	18,1	11,5
NO_3^- , 90 °C	14,0	14,2	7,5	6,1	12,7	0,2
SO_4^{2-} , 20 °C	5,9	3,4	1,1	1,9	1,7	1,3
SO_4^{2-} , 90 °C	3,7	3,9	1,3	1,9	2,1	1,0

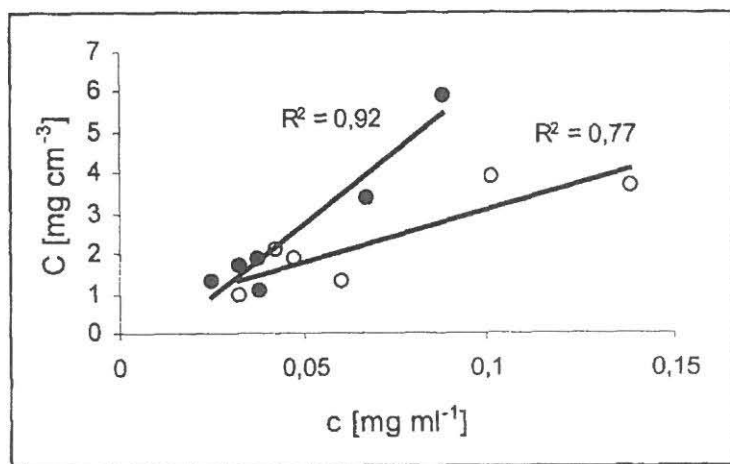
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że największe stężenia anionów przypadają na utwór murszowy (I) z którego najczęściej związków organicznych uwolniło się w obu temperaturach. Próbka I charakteryzuje się najmniejszym stopniem zmurszenia. Uzyskane wyniki mogą wskazywać, że ubytek anionów towarzyszy rozkładowi związków humusowych i ich mineralizacji, która jest większa w glebach silnie przeobrażonych.

Ruchliwość anionów chlorkowych i azotanowych w środowisku glebowym jest stosunkowo duża. Aniony te ulegają szczególnie słabej sorpcji, w związku z tym łatwo przechodzą do roztworu glebowego. Analiza wyników zawartych w Tabeli 2 doprowadziła do wniosku, że maksimum procesu wymywania tych anionów przypada na temperaturę 20°C. Prawdopodobne jest, że w 90°C może dochodzić dodatkowo do zerwania połączeń organo-mineralnych i odsłaniania dodatnio naładowanych powierzchni. Dodatkowo ładują się także grupy aminowe i amidowe glebowej substancji organicznej. Te dodatnie ładunki przyciągają elektrostatycznie aniony i odpowiadają za sorpcję.

Spośród obecnych w ekstraktach anionów najmniejszą ruchliwością, pod wpływem temperatury, charakteryzowały się aniony siarczanowe. Różnice w ruchliwości między anionami siarczanowymi i już omawianymi wyżej wynika być może z możliwości rozrywania mostków wapniowych co powoduje uruchamianie

związków organicznych z gleb. Na Rys. 4 porównano ilość uwolnionej substancji organicznej w dwóch temperaturach jako funkcję stężenia anionów siarczanowych.

Otrzymane wyniki mogą sugerować, że w wyższej temperaturze zwiększył się udział tych anionów reagujących z kationami wapnia lub związanymi, przez cząsteczki organiczne, z atomami żelaza i glinu. Należy jednak podkreślić, że od anionów siarczanowych większe znaczenie dla zjawiska wtórnej peptyzacji związków humusowych mają jony fosforanowe. Brak wolnych anionów fosforanowych w badanych roztworach potwierdza, że aniony te wiążą kationy wielowartościowe w trwałe osady bądź kompleksy, powodując usunięcie ich z substancji organicznej i wzrost peptyzacji związków organicznych. Podobne wyniki można znaleźć w badaniach Reemtsmy i in. [11]. Badali oni wpływ różnych soli na wymywanie substancji organicznej z gliny piaszczystej. Stwierdzili, że temperatura najsilniej wpłynęła na ilość substancji organicznej wymytej przez roztwór NaH_2PO_4 , co spowodowane było powstawaniem trwałych kompleksów między anionami fosforanowymi a wapniem.



Rys. 4. Zależność między stężeniem anionów siarczanowych c (mg cm^{-3}) i stężeniem związków organicznych uruchomionych w 20°C (ciemne punkty) i 90°C (jasne punkty)

Fig. 4. Sulphate anions content, c (mg cm^{-3}) versus the amounts of organic matter released at 20°C (black) and 90°C (white)

WNIOSKI

1. W początkowym etapie procesu uruchamiania związków organicznych pod wpływem temperatury do roztworu przechodzą oprócz związków organicznych również sole mineralne.

2. Ilość anionów obecnych w roztworze po procesie uwalniania związków organicznych w różnych temperaturach zależy od charakterystyki gleby. Generalnie sumaryczna zawartość anionów w ekstraktach wodnych maleje wraz ze wzrostem stopnia zmuszenia.

3. Spośród obecnych w ekstraktach anionów najmniej ruchliwe są jony siarczanowe.

4. Obecne w roztworze glebowym aniony (zwłaszcza fosforanowe) mogą powodować uruchamianie związków organicznych. Brak w ekstraktach wolnych anionów fosforanowych spowodowane jest prawdopodobnie reakcjami wytrącania osadów fosforanów wapnia.

PIŚMIENNICTWO

1. **Dziadowiec H.:** Ekologiczna rola próchnicy glebowej. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 411, 269-282, 1993.
2. **Gawlik J.:** An attempt to evaluate changes in the water retainability of peat soils in the context of their advancing degradation. Polish J. Soil Sci., 2, 81-86, 1993.
3. **Gawlik J.:** Water holding capacity of peat formations as an index of the state of their secondary transformation. Polish J. Soil Sci., 2, 121-126, 1992.
4. **Kononowa M.M.:** Soil organic matter. Pergamon, Elmsford, N.Y., 1966
5. **Kozanecka T., Brogowski Z., Wagner J., Jeske K., Maciejewska A.:** Effect of fertilization on anion mobility in lessive soil. Polish J. Soil Sci. 2, 21-30, 2001.
6. **Liechty H.O., Kuuseoks E., Mroz G.D.:** Dissolved organic carbon in northern hardwood stands with differing acidic inputs and temperature regimes. J. Environ. Qual., 24, 927-933, 1995.
7. **McDowell W.H., Wood T.:** Podzolization: soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. Soil Sci., 137, 23-32, 1984.
8. **Mikłewska J., Gołębiowska D.:** Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV-VIS. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 411, 213-220, 1993.
9. **Munch J.M., Totsche U., Kaiser K.:** Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils. European J. Soil Sci, 53, 311-320, 2002.
10. **PTG:** Prace komisji naukowych Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego Nr 114. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb, Warszawa 1990.
11. **Reemtsma T., Bredow A., Gehring M.:** The nature and kinetics of organic matter released from soil by salt solutions. European J. Soil Sci., 50, 53-64, 1999.
12. **Sapek B., Sapek A.:** Wykorzystanie wyciągu 0,5 M wodorotlenku sodowego do charakterystyki substancji humusowych utworów organicznych. Roczn. Glebozn., 2-3, 139-148, 1986.
13. **Schlichting E., Blume H.P., Stahr K.:** Bodenkundliches Praktikum. 2 Auflage. Blackwell Wissenschafts Verlag, Berlin, Wien, 167, 1995.
14. **Turski R.:** Substancja organiczna i jej znaczenie w ekosystemie. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 437, 375-379, 1996.

EFFECT OF TEMPERATURE ON ANIONS MOBILITY IN MUCKS

D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4 str., 20-290 Lublin, Poland

A b s t r a c t. Experimental data of the influence of temperature on anions mobility in selected mucks were preformed. Concentration of the following anions: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} in aqueous extracts have been measured. Only Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} were present in all solutions. It was found that SO_4^{2-} were the most difficult released in the both temperature. The lack of free anions PO_4^{3-} in studied extracts confirmed the statement that they were able to bound multivalent cations to form the stable complexes. In consequence the amount of released organic matter increased.

K e y w o r d s. anions, temperature, mucks, released organic matter