

WPLYW ZRÓŻNICOWANEGO pH NA ZAWARTOŚĆ AKTYWNYCH FORM CYNKU I MANGANU W GLEBACH W DOŚWIADCZENIU MODELOWYM

Piotr Skowron

Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Akademia Rolnicza w Lublinie

Wstęp

Na przestrzeni ostatnich lat znacznie zmniejszyło się w Polsce oddziaływanie czynników antropogenicznych, powodujących zakwaszenie gleby, takich jak nawożenie mineralne i emisja związków siarki. Pomimo tego nie zaobserwowano wyraźnego spadku udziału gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych w obszarze użytków rolnych [FILIPEK 1998; PRACA ZBIOROWA 2000]. Nadmierne zakwaszenie stanowi poważny czynnik degradacji gleb i w istotny sposób wpływa na ich chemiczne, fizykochemiczne i biologiczne właściwości. Szczególnie niekorzystne jest wymywanie składników o charakterze zasadowym, obniżenie przyswajalności składników pokarmowych, a także wzrost biodostępności glinu, manganu i innych substancji fitotoksycznych, w tym metali ciężkich [GOULDING, BLAKE 1998a; KACZOR 1998; FILIPEK 2000]. Zjawiska te mogą mieć negatywny wpływ na rośliny, a w przypadku ich konsumpcji również na zdrowie zwierząt i ludzi [BLAKE i in. 1994].

W pracy podjęto próbę określenia, w jakim stopniu w warunkach laboratoryjnych zakwaszenie gleby wpływa na zawartość w niej aktywnych form cynku i manganu (Zn^{2+} , Mn^{2+}).

Materiał i metody

Badania zostały przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych i mają charakter modelowy. Do wykonania eksperymentu pobrano próbki średnie gleby o łącznej masie 4 kg każda, pobrane z warstwy 0–20 cm z 4 obiektów: Osiny (powiat puławski, gmina Żyrzyn), Ownia (powiat rycki, gmina Ryki), Majdan Krasieniński (powiat lubelski, gmina Niemce), Bazanów (powiat rycki, gmina Nowodwór). Próbkę były reprezentatywne dla poszczególnych obszarów użytków rolnych o zbliżonych warunkach przyrodniczych i agrotechnicznych.

Podstawowe cechy charakterystyczne pobranego materiału glebowego przedstawiono w tabelach 1 i 2. Gleba została przesiana przez sito z tworzywa sztucznego o średnicy oczek 1 mm. W próbkach oznaczono: pH – potencjometrycznie w wodzie redestylowanej i w roztworze 1 mol $KCl \cdot dm^{-3}$, właściwości buforowe – metodą Arrheniusa, pełną pojemność wodną – metodą wagową, skład

granulometryczny – metodą Bouyoucosa w modyfikacji Casagrande'a i Prószyńskiego, zawartość przyswajalnych form P – kolorymetrycznie, a przyswajalnych form K – metodą F-AAS (atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu), po ekstrakcji za pomocą buforu mleczanowego (metoda Egnera-Riehma DL), zawartość przyswajalnych form Mg – metodą F-AAS po ekstrakcji roztworem $0,0125 \text{ mol CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ (metodą Schachtschabela), zawartość mikroelementów – metodą F-AAS po ekstrakcji roztworem $1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$, zawartość węgla organicznego – metodą miareczkową, utleniając węgiel organiczny do CO_2 w środowisku kwaśnym, z zastosowaniem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jako utleniacza (metoda Tiurina). Jednostką eksperymentalną były próbki glebowe, zawierające 250 g materiału glebowego umieszczonego w pojemnikach z tworzywa sztucznego. Zasymulowano w nich różne wartości pH występujące w glebach Polski (pH w H_2O : 3,5–7,5). Symulacja poszczególnych wartości pH została przeprowadzona przez dodawanie do próbek NaOH (stężenie $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i HCl (stężenie $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz przez utrzymywanie 60% pełnej pojemności wodnej przez 6 miesięcy. Odpowiednia ilość NaOH i HCl została określona na podstawie właściwości buforowych materiału glebowego. Po okresie inkubacji w warunkach zamkniętego pomieszczenia o temperaturze około 20°C przeprowadzono jednokrotną ekstrakcję jonów Zn^{2+} i Mn^{2+} , wytrząsając przez 1 godzinę materiał glebowy z wodą redestylowaną w stosunku 1 : 10 (gleba : woda). Mieszaninę gleba – woda sączono na twardym sączku pod ciśnieniem, a w uzyskanym roztworze oznaczono zawartość aktywnych form cynku i manganu.

Tabela 1; Table 1

Charakterystyka gleb
Characteristic of soils

Obiekt Site	Gatunek gleby Soil type	Pełna pojemność wodna Maximum water capacity (%)	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	Udział frakcji $\phi < 0,02 \text{ mm}$ Share of $\phi < 0.02 \text{ mm}$ fraction (%)
Osiny	glina lekka light loam	35,37	4,98	5,61	22,5
Ownia	glina piaszczysta sandy loam	27,94	5,52	6,17	22,0
Majdan	pył ilasty silt loam	43,21	4,32	5,14	42,0
Bazanów	glina piaszczysta sandy loam	35,20	4,41	5,23	21,5

Tabela 2; Table 2

Charakterystyka gleb
Characteristic of soils

Obiekt Site	Formy przyswajalne Available forms			Mikroelementy Micronutrients				C org. Org. C
	P	Mg	K	Zn	Mn	Cu	Fe	
	mg · kg ⁻¹							g · kg ⁻¹
Osiny	233,26	95,75	138,23	7,18	117,40	3,18	878,50	9,51
Ownia	94,26	76,75	94,64	4,58	97,05	2,25	760,75	8,76
Majdan	19,86	66,75	58,32	5,40	209,35	2,53	1868,75	13,63
Bazanów	37,31	54,00	31,34	3,95	62,28	1,30	599,50	12,12

Określenie zawartości aktywnych form Zn i Mn wykonano metodą ET-AAS (atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w kuwecie grafitowej) w laboratorium analitycznym Katedry Chemii Rolnej i Środowiskowej AR w Lublinie. Wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji klasyfikacji podwójnej z zastosowaniem półprzedziałów ufności Tukeya, po uprzednim przeliczeniu wartości pH na stężenie jonów wodorowych H^+ w wodnej zawieszynie glebowej. Relacje pomiędzy stężeniem jonów wodorowych H^+ w wodnej zawieszynie glebowej a zawartością aktywnych form biogenów w glebie, oceniono metodą korelacji prostych i analizy regresji liniowej.

Wyniki i dyskusja

Zarówno zawartość aktywnej formy cynku jak i manganu zwiększała się pod wpływem zakwaszenia, lecz charakterystyki zmian były nieco odmienne (tab. 3 i 4).

Tabela 3; Table 3

Zawartość cynku (Zn^{2+}) w glebie w formie aktywnej ($mg \cdot kg^{-1}$)
Content of active form of zinc (Zn^{2+}) in soil ($mg \cdot kg^{-1}$)

Obiekt Site	pH _{H₂O}						Średnio Mean
	3,5	4	5	6	7	7,5	
Osiny	0,3500	0,2250	0,2000	0,2000	0,1500	0,0000	0,1875
Ownia	1,8000	1,0000	0,3000	0,3015	0,2515	0,1750	0,6380
Majdan	0,8000	0,6000	0,3250	0,1250	0,1750	0,0750	0,3500
Bazanów	0,8250	0,7750	0,2750	0,1750	1,0000	0,0250	0,3625
Średnio Mean	0,9438	0,6500	0,2750	0,2004	0,1691	0,0688	0,3845

NIR_{0,01}; LSD_{0,01}

- między obiektami; between sites 0,0693
- między pH; between pH 0,0944
- obiekt x pH; site x pH 0,2378

Tabela 4; Table 4

Zawartość manganu (Mn^{2+}) w glebie w formie aktywnej ($mg \cdot kg^{-1}$)
Content of active form of manganese (Mn^{2+}) in soil ($mg \cdot kg^{-1}$)

Obiekt Site	pH _{H₂O}						Średnio Mean
	3,5	4	5	6	7	7,5	
Osiny	30,0000	17,0000	0,4500	0,0725	0,0478	0,0123	8,0346
Ownia	69,4500	50,6250	1,3750	0,1685	0,8700	0,0378	20,2905
Majdan	71,0000	42,7250	1,3250	0,0678	0,0533	0,0143	19,1975
Bazanów	21,4750	17,9500	3,5500	0,2408	0,0818	0,0565	7,2257
Średnio Mean	48,1375	32,0750	1,6750	0,1374	0,0674	0,0302	13,6871

NIR_{0,01}; LSD_{0,01}

- między obiektami; between sites 1,1186
- między pH; between pH 1,5238
- obiekt x pH; site x pH 3,8389

W przypadku cynku stwierdzono istotne różnice pomiędzy wszystkimi poziomami pH, przy maksymalnej zawartości przy $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5$, a minimalnej przy $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,5$. Zawartość manganu zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia protonu w przedziale $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,5-5$, ale nie był to wzrost istotny statystycznie. Dopiero przy wartościach $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ i $3,5$ zanotowano ilości Mn^{2+} kilkadziesiąt razy większe niż w glebach pochodzących z obiektów o wyższym współczynniku pH. Niewielka różnica w wysoce istotnych współczynnikach korelacji pomiędzy zawartością aktywnych form Zn^{2+} i Mn^{2+} , a stężeniem jonów wodorowycy w glebie (Zn: R = 0,68, Mn: R = 0,83 przy $p = 0,01$) świadczy o podobnym stopniu zależności, ale współczynniki regresji informują o znacznie większych zmianach zawartości manganu przy przyroście stężenia jonów H^+ o jednostkę (Zn: B = 2,510, Mn: B = 163,786). Wzrost zawartości aktywnych form cynku i manganu pod wpływem zakwaszenia należy tłumaczyć desorpcją Zn^{2+} i Mn^{2+} z kompleksu sorpcyjnego pod wpływem jonów H^+ i Al^{3+} , rozkładem glinokrzemianów powodującym spadek pojemności sorpcyjnej i uwolnienie jonów do roztworu glebowego, a także dysocjacji grup funkcyjnych kwasów próchnicznych obniżającą pojemność sorpcyjną substancji organicznej oraz wzrostem rozpuszczalności poszczególnych związków [CIEŚLIŃSKI i in. 1998; GAMBUŚ 1998; GOULDING, BLAKE 1998b; BADORA 2002]. Gwałtowne uwolnienie dużych ilości manganu aktywnego przy $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ i $3,5$ było prawdopodobnie związane z rozpadem kompleksów ze związkami humusowymi, której zdolność wiązania jonów tego metalu (nie trwałe kompleksy z kwasami fulwowymi) jest w tych warunkach znacznie osłabiona [NORVELL 1988; DZIADOWIEC 1993]. Pewna ilość aktywnego manganu mogła się pojawić na skutek chemicznej redukcji MnO_2 indukowanej niskim pH, wysoką temperaturą, czy zawartością materii organicznej [BARTLETT 1988; RITCHIE 1989].

Wnioski

W eksperymencie modelowym zakwaszenie gleby wyraźnie przyczyniało się do wzrostu zawartości aktywnych form cynku i manganu. W przypadku cynku zawartości formy aktywnej w poszczególnych obiektach były niskie i nie należy spodziewać się toksycznego oddziaływania na rośliny. Pojawienie się dużych ilości manganu aktywnego w obiektach o pH – 4 i 3,5 stanowi potwierdzenie, że w warunkach silnego zakwaszenia gleb mangan może stanowić zagrożenie dla roślin.

Literatura

- BADORA A. 2002. *Wpływ pH na mobilność pierwiastków w glebach*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 482: 21–36.
- BARTLETT R.J. 1988. *Manganese redox reactions and organic interactions in soils*. Manganese in soils and plants. Kluwer Academic Publishers: 59–73.
- BLAKE L., JOHNSTON A.E., GOULDING K.W.T. 1994. *Mobilization of aluminium in soil by acid deposition and its uptake by grass cut for hay – a Chemical Time Bomb*. Soil Use and Man. 10: 51–55.
- CIEŚLIŃSKI G., NEILSEN G.H., HOGUE E.J. 1998. *Effect of soil pH on uptake and accumulation of zinc and manganese by apple trees (Malus domestica Borkh.) cv. 'Fuji'*.

Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 456: 257–262.

DZIADOWIEC H. 1993. *Ekologiczna rola próchnicy glebowej*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 411: 269–280.

FILIPEK T. 1998. *Dynamika antropogenicznych przyczyn oraz skutków zakwaszenia gleb w Polsce*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 456: 7–12.

FILIPEK T. 2000. *Degradacja środowiska wskutek zakwaszenia – możliwości przeciwdziałania*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 472: 193–202.

GAMBUŚ F. 1998. *The influence of soil reaction on solubility of heavy metals in soil and their availability to plants*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 456: 71–81.

GOULDING K.W.T., BLAKE L. 1998a. *Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals*. Agriculture, Ecosystems and Environment 67: 135–144.

GOULDING K.W.T., BLAKE L. 1998b. *Soil acidification and the mobilisation of toxic metals caused by acid deposition and fertilizer application*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 456: 19–27.

KACZOR A. 1998. *Odżywianie się roślin w warunkach gleb silnie zakwaszonych*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 456: 55–62.

NORVELL W.A. 1988. *Inorganic reactions of manganese in soils*. Manganese in soils and plants. Kluwer Academic Publishers: 37–58.

PRACA ZBIOROWA 2000. *Badania odczynu i zasobności w makro- i mikroelementy w glebach Polski. Zestawienie wyników badań wykonanych w latach 1994–1999*. Materiały Stacji Chemiczno-Rolniczej, Wesola: 1–21.

RITCHE G.S.P. 1989. *The chemical behaviour of aluminium, hydrogen and manganese in acid soils*. Soil acidity and plant growth. Academic Press: 1–60.

Słowa kluczowe: zakwaszenie gleby, pH, aktywne formy Zn i Mn, modele glebowe, wymywanie

Streszczenie

W pracy podjęto próbę określenia, w jakim stopniu zakwaszenie gleby wpływa na zawartość w niej aktywnych form cynku i manganu. Doświadczenie miało charakter modelowy. W eksperymencie zastosowano 4 różne materiały glebowe umieszczone w pojemnikach z tworzywa sztucznego. Zasympulowano w nich różne wartości pH występujące w glebach Polski (pH_{H₂O}: 3,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 7,5). Symulacja poszczególnych wartości pH została przeprowadzona przez dodawanie NaOH i HCl oraz przez utrzymywanie 60% pełnej pojemności wodnej przez 6 miesięcy. Odpowiednia ilość NaOH i HCl została określona na podstawie właściwości buforowych materiału glebowego. Po okresie inkubacji przeprowadzono ekstrakcje jonów Zn²⁺ i Mn²⁺, wytrąsając materiał glebowy z wodą redetylowaną. Mieszaninę gleba – woda sączono na twardym sączku pod ciśnieniem, a w uzyskanym roztworze oznaczono zawartość aktywnych form Zn i Mn. Na podstawie analizy statystycznej otrzymanych wyników stwierdzono wpływ zróżnicowanego pH modeli glebowych na zawartości aktywnych form cynku i manganu.

INFLUENCE OF DIVERSIFIED pH ON THE CONTENT
OF ZINC AND MANGANESE ACTIVE FORMS IN SOIL
IN A MODEL EXPERIMENT

Piotr Skowron

Department of Agricultural and Environmental Chemistry,
Agricultural University, Lublin

Key words: soil acidification, pH, Zn and Mn active forms, soil model, leaching

Summary

The effect of soil acidification on the content of zinc and manganese active forms (Zn^{+2} , Mn^{+2}) in soil samples was studied on the basis of a laboratory experiment which included 4 different soils. Different pH values which occur in Polish soils (pH_{H_2O} : 3.5, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 7.5) were simulated by the addition of particular volumes of NaOH or HCl according to buffer capacity of the soil and 60% of field water capacity was maintained for 6 months. Extraction of Zn^{+2} and Mn^{+2} was carried out with redistilled water after their incubation. Soil - water mixture was filtered under pressure and after that the content of zinc and manganese active forms was measured in the received solution. It was found that differentiated pH of soil models influenced the content of zinc and manganese active forms.

Dr inż. Piotr Skowron
Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej
Akademia Rolnicza
ul. Akademicka 15
20-950 LUBLIN
tel.: (81) 445-6995
e-mail: pionio@agros.ar.lublin.pl