

## ELEKTROCHEMICZNY POMIAR POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE\*

A. Bieganowski, M. A. Malicki

Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27  
e-mail: biegan@demeter.ipan.lublin.pl

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono problematykę związaną z elektrochemicznym pomiarem potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Wielkość ta pozwala na ocenę dostępności tlenu dla korzeni roślin. W przypadku laboratoryjnego kontrolowania warunków eksperymentu zarówno metoda amperometryczna jak i woltamperometryczna dają zbliżone wyniki. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, które z nich są bliższe prawdy ponieważ nie ma podstaw do uznania żadnej z metod za "lepszą". Jednakże metoda woltamperometryczna umożliwia odrzucenie pomiarów nie spełniających kryteriów interpretowalności oraz pozwala na zastąpienie trójelektrodowego układu pomiarowego układem dwuelektrodowym, co daje możliwość wyeliminowania niewygodnej w użyciu elektrody referencyjnej.

Słowa kluczowe: stan natlenienia gleby, potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie, ODR, OFD.

### WSTĘP

Pomiar wybranej właściwości gleby jest trudny ze względu na wielość i zmienność (w przestrzeni i czasie) charakterystyk gleby, które tę właściwość warunkują [51]. Gleba jest „złożonym, ożywionym, dynamicznym tworem przyrody, w którym zachodzą ciągle procesy rozkładu i syntezy zarówno związków mineralnych, jak i organicznych oraz ich przemieszczanie” [19]. Dlatego określenie statusu gleby\*\* nie zawsze jest możliwe. Dotyczy to szczególnie zagadnienia oceny natlenienia gleby [11].

---

\* Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 6 P06B 027 20 finansowanego przez KBN w latach 2001-2003.

\*\* Status gleby – zestaw wielkości charakteryzujących badany proces w glebie.

Rolę wskaźnika natlenienia gleby pełni wiele wielkości. Są to: porowatość powietrzna, współczynnik dyfuzji tlenu w glebie, przepuszczalność powietrzna, aktywność respiracyjna gleby, skład powietrza glebowego (tlen, dwutlenek węgla, etylen, tlenek azotu (I)), gęstość potencjalnego strumienia dyfuzji tlenu w glebie (oxygen diffusion rate – *ODR* i oxygen flux density *OFD*), potencjał redoks gleby (*Eh*), koncentracja w glebie jonów żelaza (II), iloraz oddychania, aktywność enzymatyczna, skład mineralny roślin i reakcja roślin na dynamikę aeracji gleb w długim okresie czasu [25,27].

Wymienione powyżej wskaźniki są najbardziej popularne, niemniej istnieje wiele innych [3,4,17,42].

Monitoring natlenienia gleb podmokłych wymaga okresowej, przestrzenno-czasowej rejestracji dostępności tlenu w glebie dla korzeni roślin. Należy zatem określić zmienną, która by tę dostępność wyrażała, a następnie podać sposób jej pomiaru [5].

#### CEL

Celem pracy jest opis elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie.

#### ELEKTROCHEMICZNE METODY WYZNACZANIA POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE

Monitoring statusu tlenu w glebie realizuje się z zastosowaniem systemów automatycznych, opartych o technikę cyfrową. Ponieważ w cyfrowych systemach akwizycji danych czytelne są wyłącznie sygnały elektryczne, komputerowy system monitoringu natlenienia wymaga wyposażenia w elektryczne czujniki (przetworniki) wspomnianych wielkości, gdzie zagadnieniem otwartym są:

- bezinwazyjna, elektryczna metoda ciągłego pomiaru koncentracji tlenu w glebie oraz konstrukcja odpowiedniego czujnika,
- bezinwazyjna, elektryczna metoda ciągłego pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu (*PGST*) w glebie oraz konstrukcja odpowiedniego czujnika.

W odniesieniu do obecnego potencjału metrologii agrofizycznej możliwość realizacji monitoringu statusu tlenu w glebie (natlenienia gleby) jest w stosunku do poszczególnych jego parametrów, zróżnicowana:

- elektryczny pomiar koncentracji tlenu w glebie można realizować w oparciu o rozwiązania stosowane w komercyjnie dostępnych, elektrycznych czujnikach koncentracji tlenu, przeznaczonych do cieczy [25],
- elektryczny pomiar potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie jest przedmiotem poszukiwań.

Kluczem do rozwiązania problemu elektrycznego pomiaru danej wielkości wydaje się znalezienie takiej elektrycznej właściwości medium warunkującego tę wielkość, która jest dla niego charakterystyczna.

Potencjalny strumień tlenu jest definiowany jako maksymalny strumień przy określonym gradiencie jego stężenia. Wyznacza się go dla dyfuzji ku powierzchni nieskończenie szybkiego anihilatora, gdzie stężenie tlenu jest zawsze równe zeru.

W odniesieniu do elektrochemicznego pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie (*PGST*), medium warunkującym *PGST* jest tlen cząsteczkowy. Charakterystyczną właściwością tlenu cząsteczkowego w glebie jest wyróżniająco mała energia aktywacji jego redukcji, wyrażająca się dominującą łatwością odbierania elektronów składnikom gleby (utleniania tych składników).

### Metoda amperometryczna

Zmienną stosowaną do oceny dostępności tlenu dla korzeni roślin jest *ODR* (oxygen diffusion rate) zaproponowany przez Lemona i Ericksona [31,32]. Wymiar *ODR*:  $\text{mol m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , wskazuje, że jest on tożsamy z *PGST*.

Realizacja metody Lemona i Ericksona polega na pomiarze prądu redukcji tlenu na umieszczonej w glebie katodzie platynowej, przy jej ustalonym względem gleby potencjale. Zestaw pomiarowy przedstawiony na Rys. 1 zawiera:

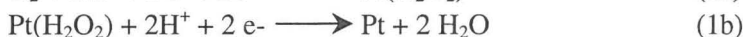
- katodę, którą stanowi 5 milimetrowy odcinek drutu platynowego o średnicy 0,5 mm,
- elektrodę porównawczą NEK (nasyconą elektrodę kalomelową),
- regulowane źródło napięcia ujemnego,
- mikroamperomierz.

Zgodnie z proponowaną przez nich procedurą, katoda jest spolaryzowana względem NEK napięciem  $U = \text{const} = -0.65 \text{ V}$ . Upraszczając, w momencie zamknięcia obwodu obecne w roztworze glebowym kationy migrują ku katodzie, osiągają jej powierzchnię i adsorbują się elektrostatycznie na jej powierzchni bez wymiany ładunku (ze względu na zbyt mały potencjał katody). Proces ten trwa tak długo aż przeciwnie w stosunku do katody zwrócone pole elektryczne gromadzących się w warstwie przykatodowej kationów skompensuje pole elektryczne katody (praktycznie około 20 minut). Wtedy natężenie wypadkowego pola elektrycznego w roztworze jest bliskie zeru i jeśli nie ma w nim rozpuszczonego tlenu, to prąd w układzie praktycznie nie płynie.

Obecny w roztworze tlen cząsteczkowy redukuje się na katodzie, pobierając z niej elektrony, tym samym depolaryzując ją. W ten sposób tlen cząsteczkowy w warstwie przykatodowej znika (reakcje 1 i 2). Wywołany anihilacją tlenu cząsteczkowego gradient jego stężenia powoduje dyfuzję tlenu z otoczenia katody ku jej powierzchni. Według Lemona i Ericksona katoda pełni tu rolę analogiczną do korzenia rośliny, który wyczerpuje tlen, obniżając jego stężenie w warstwie przykorzeniowej.

Możliwy przebieg reakcji na katodzie jest następujący [34]:

- w środowisku kwaśnym:

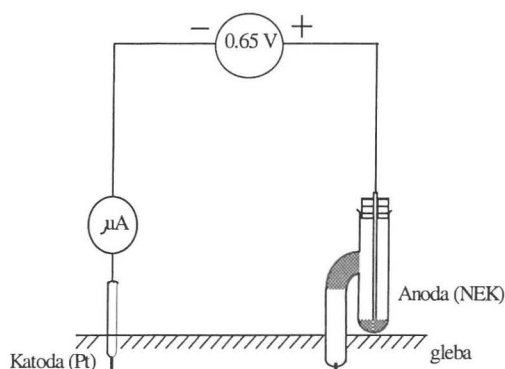


- w środowisku obojętnym i zasadowym:



Z podanych wyżej reakcji widać, że anihilacji jednej cząsteczki tlenu na katodzie towarzyszy utrata (przepływ w obwodzie) 4 elektronów. Ponieważ katoda jest utrzymywana na niezmiennym potencjale, ubytek tych 4 elektronów jest uzupełniany dopływem innych 4 elektronów ze źródła napięcia. Im większa jest gęstość dyfundującego ku katodzie strumienia tlenu, tym większe jest natężenie prądu.

Jeśli wydajność elektrodowej reakcji redukcji tlenu jest większa niż jego dyfundujący do katody strumień, wtedy jedynym ograniczeniem tego strumienia jest tlenowa dyfuzyjność gleby, wyrażana współczynnikiem dyfuzji. Zatem prąd w diskutowanym tutaj obwodzie jest zależny od współczynnika dyfuzji tlenu w glebie i wynosi [29]:



Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego ODR wg. Lemona i Ericksona [32].

Fig. 1. The scheme of Lemon and Erickson ODR measuring setup [32].

$$J = nFAf = -nFAD \left( \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (3)$$

stąd:

$$ODR = f = \frac{J}{nFA} \quad (4)$$

gdzie:  $J$  - prąd [A],

$n$  - ilość elektronów potrzebnych do redukcji jednej cząsteczki tlenu,

$F$  - stała Faraday'a [ $C \cdot mol^{-1}$ ],

$A$  - czynna powierzchnia elektrody [ $m^2$ ],

$f$  - gęstość strumienia tlenu [ $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ],

$D$  - współczynnik dyfuzji tlenu [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ],

$C$  - stężenie tlenu [ $mol \cdot m^{-3}$ ] w odległości  $x$  [m] od katody.

Prąd redukcji tlenu cząsteczkowego na katodzie można (zgodnie z równaniem (4)) przeliczyć na  $ODR$ , jeśli spełnione są dwa warunki:

- dla napięcia katody,  $U$ , większego od progowego napięcia redukcji tlenu a mniejszego od progowego napięcia redukcji wodoru (elektrolizy wody), prąd redukcji tlenu,  $J$ , nie zależy od napięcia katody, tzn. zależność  $J(U)$  wykazuje w tym zakresie napięć plateau.
- żaden ze składników elektrolitu nie redukuje się równocześnie z tlenem w porównywalnych ilościach.

Istotnym problemem utrudniającym porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach jest brak standaryzacji potencjału katody przy jakim odczytywany jest prąd redukcji tlenu cząsteczkowego oraz czasu jej polaryzacji [5]. Zestawienie powyższych parametrów przedstawiono w Tabeli 1.

Starając się rozwiązać problem stabilizacji potencjału katody Malicki i Walczak [37] opracowali trójelektrodowy system pomiaru  $ODR$  z wykorzystaniem potencjostatu, który utrzymywał potencjał katody na niezmiennym poziomie. Takie rozwiązanie pozwoliło ominąć problemy związane z powstawaniem pasożytniczych spadków napięcia na mikroamperomierzu, elektrodzie kalomelowej oraz glebie.

Niedogodnością amperometrycznej metody Lemona i Ericksona jest brak kryterium interpretowalności pomiaru. Brak ten wyraża się [6,7,36]:

- niemożliwością oceny czynnej powierzchni elektrody,
- niemożliwością detekcji plateau zależności  $J(U)$ ,
- niemożliwością identyfikacji występowania jednoczesnej redukcji wodoru i tlenu,
- niemożliwością identyfikacji występowania błędu przypadkowego.

Niezależnie od przyczyny błędu, trudno jest w oparciu o jedną parę danych ( $U, J$ ) ocenić interpretowalność pomiaru.

## Metoda woltamperometryczna

Sposobem ominięcia trudności wspomnianych powyżej jest analiza rejestrowanych na bieżąco krzywych woltamperometrycznych  $J(U)$ . Analiza ta pozwala stwierdzić czy dany zapis jest interpretowalny w kategoriach *PGST*.

**Tabela 1.** Napięcia stosowane w układzie dwuelektrodowym, potencjały katody w układzie trój-elektrodowym i czasy polaryzacji wstępnej według różnych autorów

**Table 1.** Voltages and potentials in two and three electrode systems and polarisation times according to different authors

| Autorzy                   | Napięcie w układzie [V]<br>(układ dwuelektrodowy)     | Potencjał katody [V]<br>(układ trójelektrodowy)                                | czas polaryzacji<br>[min] |
|---------------------------|---|--|---------------------------|
| Lemon i Erickson [32]     | 0,8 (wzgl. NEK)                                       | -----  | 3                         |
| Poel [39]                 | 0,8 (wzgl. NEK)                                       | -----  | 5                         |
| Birkle i in. [13]         | 0,5-0,9 (wzgl. Ag/AgCl)                               | -----  | 3-4                       |
| Van Doren i Erickson [54] | 0,3-1,0 (wzgl. brak danych)                           | -----  | 5                         |
| Armstrong [1]             | 0,48 (wzgl. NEK)                                      | -----  | 1-2                       |
| Rickman i in. [41]        | 0,65 (wzgl. Ag/AgCl)                                  | -----  | 3,5 – 4                   |
| Wengel [52]               | 0,65 (wzgl. Ag/AgCl)                                  | -----  | 5                         |
| Jain [28]                 | 0,8 (wzgl. NEK)                                       | -----  | 3-4                       |
| Armstrong i Wright [2]    | 0,4 – 0,6 (wzgl. Ag/AgCl)                             | -----  | różne -<br>najczęściej 2  |
| Gawlik i in. [21]         | -----   | Przykładali –<br>0,65V(wzgl NEK) i<br>uwzględniali spadek<br>napięcia w glebie | 3                         |
| Rankin i Sumner [40]      | 0,4 (wzgl. Ag/AgCl)                                   | -----  | Brak danych               |
| Bornstein i in [15]       | brak danych (wzgl.<br>Ag/AgCl)                        | -----  | Brak danych               |
| Callebaut i in. [16]      | Brak danych (wzgl. NEK)                               | -----  | Brak danych               |
| Wilson i in. [53]         | 0,65 (wzgl. brak danych)                              | -----  | 4                         |
| Carnell i Hinson [18]     | Rejestrowali krzywe i odczytywali prąd według uznania |  |                           |
| Blackwell [14]            | 0,2-0,3 (wzgl. Ag/AgCl)                               | -----  | 0,5 – 45                  |
| Shaikh [43]               | 0,7 (wzgl. NEK)                                       | -----  | 4                         |
| Kowalczyk [30]            | -----   | - 0.65 (wzgl. NEK)   | 3                         |
| Malicki [33]              | -----   | - 0.65 (wzgl. NEK)   | brak danych               |
| IA PAN*                   | -----   | - 0.65 (wzgl. NEK)   | 4                         |

\*Prace przeprowadzone w Instytucie Agrofizyki PAN lub w ośrodkach współpracujących z Instytutem na aparatach wykonanych w IA. (12, 20, 22, 23, 24, 26, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 55).

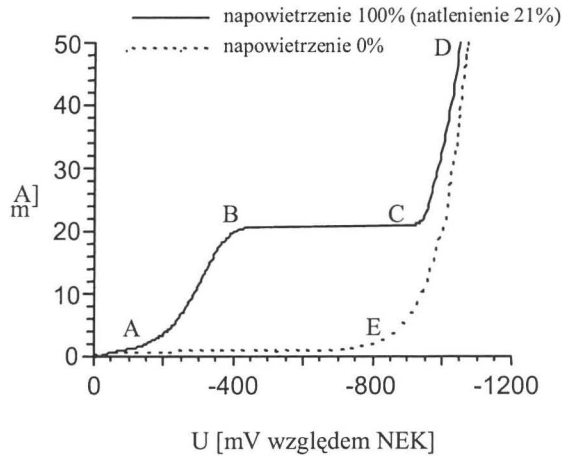
Metoda woltamperometryczna w odniesieniu do oceny *PGST* zaproponowana została przez Malickiego i Bieganowskiego [35]. Wielkość *PGST* uzyskiwana metodą woltamperometryczną (dla odróżnienia od *ODR* uzyskiwanego metodą amperometryczną) nazwana została *OFD* – oxygen flux density.

Przykładowe, wyidealizowane krzywe  $J(U)$ , przy skrajnie różnych natlenieniach roztworu, są przedstawione na Rys. 2. W przypadku roztworu natlenionego, dla wartości potencjału katody leżącej pomiędzy zerem a potencjałem odpowiadającym punktowi A, prąd w układzie jest praktycznie pomijalny. Nazywany jest on prądem szczątkowym i jest powodowany śladową redukcją innych niż tlen składników roztworu. Przy polaryzacji katody odpowiadającej punktowi A następuje przekroczenie progowego napięcia redukcji tlenu cząsteczkowego. Od tego potencjału począwszy, na powierzchni platyny rozpoczyna się reakcja (1) lub (2), w której tlen redukuje się z zerowego do minus drugiego stopnia utlenienia. Odcinek krzywej AB odpowiada narastaniu prądu ze względu na coraz większą liczbę cząstek tlenu redukowanych na katodzie. Prąd wzrasta do wartości odpowiadającej potencjałowi w punkcie B. Powyżej tego potencjału prąd w układzie nie rośnie, ponieważ gęstość strumienia tlenu dyfundującego do katody jest ograniczona dyfuzyjnością ośrodka. BC to obszar plateau. Ponieważ prąd w tych granicach potencjału jest ograniczony dyfuzją, nazywa się go prądem dyfuzyjnym. Teoretycznie prąd dyfuzyjny nie zależy od przyłożonego napięcia (pochodna  $\partial J/\partial U = 0$ ). W praktyce nachylenie tego odcinka krzywej w stosunku do osi napięcia jest większe od zera. Punktem charakterystycznym krzywej  $J(U)$  jest punkt C. Przy polaryzacji katody odpowiadającej temu punktowi następuje przekroczenie napięcia redukcji jonów wodorowych w reakcji elektrolizy wody. Odcinek AC krzywej jest nazywany falą tlenową. Gwałtowny wzrost prądu w przedziale potencjału odpowiadającego punktom CD jest spowodowany narastającą liczbą redukowanych jonów wodorowych.

Jak widać na dyskutowanym rysunku, w przypadku roztworu odtlenionego fala tlenowa nie występuje. W przedziale potencjału (0, E) prąd praktycznie nie płynie. W punkcie E następuje przekroczenie napięcia redukcji kationów wodorowych przy elektrolizie wody, jak wspomniano wyżej.

Prąd w przedziale plateau jest wprost proporcjonalny do ilości tlenu cząsteczkowego, który jest w stanie dodyfundować ku powierzchni katody w jednostce czasu, a następnie przereagować zgodnie z równaniami 1 i 2.

Kształty krzywych  $J(U)$  podobne do przedstawionych na Rys. 2 obserwować można tylko w przypadku roztworów, zawiesin glebowych, przesączy oraz gleb nasyconych (33,38,44). W przypadku gleb nienasyconych kształty krzywych woltamperometrycznych ulegają zmianie.



**Rys. 2.** Przykładowe wyidealizowane krzywe woltamperometryczne dla skrajnych przypadków wysycenia roztworu powietrzem [5].

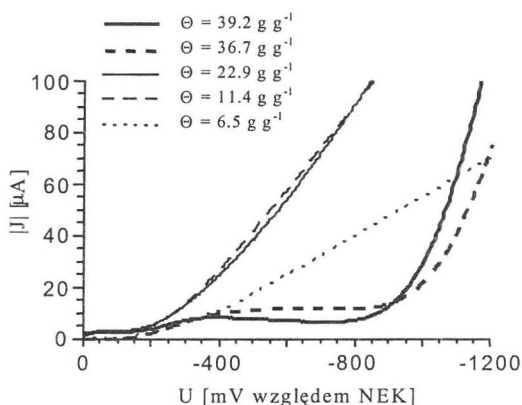
The idealised example of current – voltage curves under two extreme cases of saturation with atmospheric air [5].

Przykładowe krzywe  $J(U)$  otrzymane dla utworu pyłowego przy różnych wilgotnościach są przedstawione na Rys. 3 [5]. Można zauważyć, że dla gleb nasyconych i bliskich nasycenia występuje plateau (krzywe dla wilgotności objętościowych 39,2% i 36,7%). Jak można oczekiwać, prąd plateau dla gleby mniej wilgotnej jest większy. Wynika to z faktu, że dla mniejszej wilgotności woda zamykająca pory glebowe występuje w cieńszych warstwach i dlatego strumień tlenu dyfundujący ku powierzchni elektrody jest większy (sumaryczna droga dyfuzji przez roztwór jest krótsza). Wykres dla wilgotności 22,9% nie wykazuje plateau. Można stąd wnioskować, że dyfuzja w takim przypadku nie ogranicza prądu redukcji tlenu cząsteczkowego.

Rejestracja krzywej woltamperometrycznej umożliwia wydzielenie tych przebiegów  $J(U)$  do interpretacji (w kategoriach *PGST*), które spełniają dwa następujące kryteria:

- quasiplateau występuje (co wskazuje na dominację przepływu o charakterze dyfuzyjnym) [5],
- krzywa w swojej części dotyczącej elektrolizy wody praktycznie pokrywa się z analogiczną krzywą dla gleby nasyconej (co wskazuje, że błonka wody otaczająca katodę jest kompletna) [5].





**Rys. 3.** Krzywe woltamperometryczne otrzymane przy różnych wilgotnościach dla utworu pyłowego [5].

**Fig. 3.** The current – voltage curves obtained in differently moistured silty soil [5].

Występowanie wyżej wymienionych kryteriów może być stwierdzone na podstawie analizy rejestrowanych na bieżąco krzywych. Krzywe, których kształt odbiega od oczekiwanego są odrzucane, zaś interpretuje się te, które spełniają wspomniane kryteria.

Proponowana metoda wyznaczania *PGST* w glebie w oparciu o analizę krzywej woltamperometrycznej składa się z trzech etapów [35]:

1. Znalezienie całki oznaczonej zależności  $J(U)$  w granicach potencjału odpowiadających redukcji tlenu cząsteczkowego,
2. Przeliczenie wartości całki na ładunek elektryczny jaki przepłynął przez układ,
3. Przeliczeniu ładunku na *PGST*.

Na podstawie danych literaturowych [5,8,9,35] można stwierdzić, że w ściśle kontrolowanych warunkach eksperymentu, obie metody dają zbliżone wyniki. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, które z nich są bliższe prawdy ponieważ nie ma podstaw do uznania żadnej z metod za “lepszą”. Jednakże należy zauważyć, że metoda całkowa oparta o rejestrację krzywej woltamperometrycznej umożliwia odrzucenie pomiarów nie spełniających kryteriów interpretowalności, co ma zasadnicze znaczenie podczas przeprowadzania pomiarów w polu, gdzie warunki eksperymentu nie są zwykle kontrolowane tak ściśle jak w laboratorium. Ponadto rejestracja krzywych woltamperometrycznych pozwala na zastąpienie trójelektrodowego układu pomiarowego układem dwuelektrodowym, co daje możliwość wyeliminowania niewygodnej w użyciu elektrody referencyjnej [10]

## WNIOSKI

1. Potencjalna gęstość strumienia tlenu (*PGST*) w glebie jest wielkością charakteryzującą dostępność tlenu dla korzeni roślin.
2. *PGST* może być wyznaczona metodami elektrochemicznymi: amperometryczną i woltamperometryczną.
3. W przypadku laboratoryjnego kontrolowania warunków eksperymentu obie metody dają zbliżone wyniki. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, które z nich są bliższe prawdy ponieważ nie ma podstaw do uznania żadnej z metod za "lepszą".
4. Metoda woltamperometryczna umożliwia odrzucenie pomiarów nie spełniających kryteriów interpretowalności.
5. Metoda woltamperometryczna pozwala na zastąpienie trójelektrodowego układu pomiarowego układem dwuelektrodowym co daje możliwość wyeliminowania niewygodnej w użyciu elektrody referencyjnej.

## PIŚMIENNICTWO

1. **Armstrong W.:** The relationship between oxidation-reduction potentials and oxygen-diffusion levels in some waterlogged organic soils. *Journal of Soil Science*, 18, 27-34, 1967.
2. **Armstrong W., Wright E.J.:** A polarographic assembly for multiple sampling of soil oxygen flux in the field. *Journal of Applied Ecology*, 13, 849-856, 1976.
3. **Aubertin G.M., Rickman R.W., Letey J.:** Plant ethanol content as an index of soil-oxygen status. *Agron. J.*, 58, 305, 1966.
4. **Barlett R.J.:** A biological method for studying aeration status of soil in situ. *Soil Sci.*, 100, 403, 1964.
5. **Bieganowski A.:** Ocena mikrodyfuzji tlenu w glebie na podstawie krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1997.
6. **Bieganowski A.:** Wpływ odczynu gleby na potencjał redukcji jonów wodorowych. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. Polskie Towarzystwo Agrofizyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa, strony 16 – 18, Lublin 6 września 1999.
7. **Bieganowski A.:** Porównanie krzywych woltamperometrycznych dla gleby o różnej wilgotności. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. Polskie Towarzystwo Agrofizyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa, strony 19 – 21, Lublin 6 września 1999.
8. **Bieganowski A.:** Porównanie podatności ODR na potencjał katody z podatnością OFD na przyjęty przedział całkowania przy pomiarach gęstości strumienia tlenu. *Acta Agrophysica*, 22, 17-23, 1999.
9. **Bieganowski A.:** Comparison of amperometric and voltammetric method for oxygen flux density measurement in peat-muck soil. 14<sup>th</sup> Slovak – Czech - Polish Scientific Seminar „Physics of soil water”, Michalovce, Zemlinska Sirava, Slovakia, 113 – 116, Maj 2001.
10. **Bieganowski A., Malicki M.A.:** Próba eliminacji elektrody porównawczej w woltamperometrycznej metodzie pomiaru gęstości strumienia tlenu (OFD). *Acta Agrophysica*, 22, 25-30, 1999.

11. **Bieganowski A., Persona A.:** Walidacja w metrologii agrofizycznej. *Acta Agrophysica*, 38, 15-27, 2000.
12. **Bieganowski A., Wyczółkowski A., Gawlik J.:** ODR modifications by the storing conditions of soil samples. *Acta Agrophysica*, 35, 15-22, 2000.
13. **Birkle D.E., Letey J., Stolzy L.H., Szuszkiewicz T.E.:** Measurements of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode. II. Factors influencing the measurement. *Hilgardia*, 35, 555-566, 1964.
14. **Blackwell P.S.:** Measurements of aeration in waterlogged soil: some improvements of techniques and their application to experiments using lysimeters. *Journal of Soil Science*, 34, 271-285, 1983.
15. **Bornstein J., Hedstrom W.E., Scott F.R.:** Oxygen diffusion rate relationships under three soil conditions. *Technical Bulletin*, 98, 1-12, 1980.
16. **Callebaut F., Balcaen M., Gabriels D., DeBoodt M.:** Data acquisition system for field determination of redox potential, oxygen diffusion rate and soil electrical resistance. *Med. Fac. Landbouw, Rijksuniv. Gent*, 45(1), 15-29, 1980.
17. **Carnell R., Anderson M.A.:** A technique for extensive field measurement of soil anaerobism by rusting of steel rods. *Forestry*, 59, 129-140, 1986.
18. **Carnell R., Hinson W.H.:** Oxygen flux: field measurement using a polarographic recorder. *Journal of Applied Ecology*, 18, 537-545, 1981.
19. **Dobrzański B., Zawadzki S.:** Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa, 1995.
20. **Gawlik J., Gliński J., Stępniewski W.:** Wydatek dyfuzji tlenu, potencjał oksydoredukcyjny i skład powietrza w glebach łąkowych zalewanych ściekami z cukrowni. *Roczniki Gleboznawcze*, 27, 27-40, 1976.
21. **Gawlik J., Malicki M., Stępniewski W.:** The problem of effective voltage control in measurement of ODR in soil. *Polish Journal of Soil Science*, 10, 9-14, 1977.
22. **Gliński J., Łabuda S., Stępniewski W.:** Oxygen content, redox potential, and ODR as indices characterizing soil oxygen conditions for winter wheat emergence. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 220, 125-134, 1979.
23. **Gliński J., Przywara G., Stępniewski W.:** Wpływ natlenienia gleby na wschody buraków cukrowych. *Roczniki Gleboznawcze*, 32, 61- 72, 1981.
24. **Gliński J., Stępniewski W.:** Modelowe badania wpływu natlenienia gleby na wschody roślin zbożowych. *Folia Societatis Scientiarum Lublinensis*. Vol. 23, Biol.,1, 45-51, 1981.
25. **Gliński J., Stępniewski W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
26. **Gliński J., Stępniewska Z., Stępniewski W.:** The importance of soil aeration for land reclamation. *Advances in water sciences. Proc. International Symp. Inst. of Hydrology, Slovak Academy of Sciences*, Vol. 1, 119-124, 1993.
27. **Gliński J., Stępniewska Z., Stępniewski W., Ostrowski J.:** Znaczenie warunków tlenowych gleb w programach melioracyjnych. *Problemy Agrofizyki*, 67, 65-88, 1992.
28. **Jain M.C.:** A simple ODR apparatus for measuring soil aeration status. *J.Indian Soc.Soil Sci.*, 22, 109-112, 1974.
29. **Kolthoff I.M., Lingane J.J.:** Polarography, Tom.I (2-gie wyd.), Inter Science Pub., New York, 1952.

30. **Kowalczyk Z.:** Niektóre elementy oddychania i obecność form żelaza utlenionego i zredukowanego w glebach torfowo-murszowych. *Wiadomości Instytutu melioracji i użytków zielonych*, 16, 2, 147-168, 1989.
31. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** The measurement of oxygen diffusion in the soil with platinum microelectrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, 160-163, 1952.
32. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. *Soil Sci.*, 79, 383-392, 1955.
33. **Malicki M.:** Measurements of redox potential and oxygen diffusion rate (ODR) in the soils. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 338, 115-127, 1990.
34. **Malicki M.:** Wpływ fizycznych właściwości gleby na elektryczne parametry układu elektrody/gleba w aspekcie pomiaru jej wilgotności i zasolenia. *Acta Agrophysica*, Rozprawa habilitacyjna, Instytut Agrofizyki PAN, Lublin 1993.
35. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronopotammetric determination of oxygen flux density in the soil. *International Agrophysics*, 13, 273-281, 1999.
36. **Malicki M.A., Bieganowski A., Kotliński J.:** Methodical aspects of measuring of the oxygen flux density in the soil. Workshop on transport of contaminants in vadose zone and prevention of groundwater contamination. Najjing, China, March 19-25, 1997,
37. **Malicki M., Walczak R.:** A gauge of the redox potential and the oxygen diffusion rate in the soil, with an automatic regulation of cathode potential. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 220, 447-451, 1983.
38. **Mc Intyre D.S.:** The platinum microelectrode method for soil aeration measurement. *Advances in Agronomy*, 22, 235-283, 1970.
39. **Poel L.W.:** The estimation of oxygen diffusion rates in soils. *Journal of Ecology*, 48, 165-173, 1960.
40. **Rankin J.M., Sumner M.E.:** Oxygen flux measurement in unsaturated soils. *Soil Sci.Soc. Amer. Proc.*, 42, 869-873, 1978.
41. **Rickman R.W., Letey J., Aubertin G.M., Stolzy L.H.:** Platinum microelectrode poisoning factors. *Soil Sci.Soc. Amer. Proc.*, 32, 204-208, 1968.
42. **Schlichting E., Schweikle V., Pfaff B.:** The evaluation of long lasting O<sub>2</sub>-deficiency in soil from nutrient analyses. *Z.Pfl.Bodenkd.*, 142, 537, 1979.
43. **Shaikh A.U., Hawk R.M., Sims R.A., Scott H.D.:** Graphite electrode for the measurement of redox potential and oxygen diffusion rate in soil. *Nuclear and chemical waste management*, 5, 237-243, 1985.
44. **Stępniewski W.S.:** The usefulness of the tip-point micro electrode in the measurement of ODR in soil. *Roczniki Gleboznawcze*, 30, 15-23, 1979.
45. **Stępniewski W.:** Oxygen diffusion and strength as related to soil compaction. I. ODR. *Polish Journal of Soil Science*, 13, 3-13, 1980.
46. **Stępniewski W., Łabuda S.:** The influence of 10 days' flooding in seven development stages of spring barley on its growth, yield, and N, P, K content and uptake. Part II. Content and uptake of N, P and K. *Polish Journal of Soil Science*, Vol. 22, 101-109, 1989.
47. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on soybean yield and nutrient uptake. Part I. Yield. *Polish Journal of Soil Science*, vol. 23, 3-9, 1990.

48. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on soybean yield and nutrient uptake. Part I. The content and uptake of N, P, K, Ca, Mg, and Na. *Polish Journal of Soil Science*, vol. 23, 13-16, 1990.
49. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on dry matter and mineral composition of soybean and winter rye roots. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 385, 117-126, 1990.
50. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on yield and nutrient uptake (N, P, K, Ca, Mg, Na) by winter rye (*Secale cereale*). *Plant and Soil*, 143, 267-274, 1992.
51. **Walczak R.T.:** Modelling of processes in soil-plant-atmosphere-machine system. *Roczniki Gleboznawcze*, Tom L, Nr 3, Warszawa, 51-66, 1999.
52. **Wengel R.W.:** A carbon anode for platinum microelectrode method in soil oxygen diffusion measurements. *Research Report*, 35, 1-8, 1971.
53. **Wilson G.V., Thiesse B.R., Scott H.D.:** Relationship among oxygen flux, soil water tension and aeration porosity in a drying soil profile. *Soil Science*, 139, 30-36, 1985.
54. **Van Doren D.M., Erickson A.E.:** Factors affecting the platinum microelectrode method for measuring the rate of oxygen diffusion through the soil solution. *Soil Sci.*, 102, 23-28, 1966.
55. **Zakrzhevskii D.A., Balakhnina T.I., Stępniewski W., Stępniewska Z., Bennicelli R.P., Lipiec J.:** Oxidative and growth processes in root and leaves of higher plants at different oxygen availability in soil. *Russian Journal of Plant Physiology*, Vol.42, No. 2, 241-248, 1995.

## ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF POTENTIAL OXYGEN FLUX DENSITY IN SOIL

*A. Bieganowski, M. A. Malicki*

<sup>1</sup>Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin  
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

**Summary.** The problem of electrochemical measurement of oxygen flux density in the soil is presented. The oxygen flux density in the soil allows to estimate the availability of oxygen for plant root. Both methods: amperometric and voltammetric give similar results under controlled laboratory conditions. It is difficult to say which is the better one. However the voltammetric method gives the possibility to reject uninterpretable measurements and allows to reduce the measuring set of electrodes from three to two.

**Key words:** oxygen condition in soil, oxygen flux density in the soil, ODR, OFD.