

Józef WÓJCIK

Samodzielna Pracownia Analiz Fizykochemicznych
Instytut Badawczy Leśnictwa, Sękocin, 05-090 Raszyn

PORÓWNANIE DWÓCH METOD OZNACZANIA ODCZYNU GLEB LEŚNYCH

COMPARISON OF TWO METHODS FOR THE DETERMINATION
OF FOREST SOILS REACTION

Abstract. *The officially approved method for Polish soil pH determination (pH_{KCl}) was compared with the method obligatory for all participants of UNECE International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (pH_{CaCl_2}). In soils with pH_{KCl} ranging from 2,00 to 4,50 a relationship $pH_{CaCl_2} = 0,960pH_{KCl} + 0,283$ was discovered.*

Key words: *soil reaction, comparison of methods.*

1. WSTĘP

Pomiar stężenia jonów wodorowych metodą potencjometryczną polega na określeniu napięcia ogniwa, składającego się z elektrody porównawczej, umieszczonej w roztworze standardowym i elektrody wskaźnikowej, zanurzonej w roztworze badanym. Procedury otrzymywania roztworu badanego w przypadku pomiaru odczynu gleby są bardzo zróżnicowane. Jako roztworu ekstrakcyjnego używa się wody lub roztworów soli obojętnych o różnym stężeniu. Również stosunek roztworu ekstrakcyjnego do gleby zmienia się w bardzo szerokim zakresie: od mniejszego niż jeden (pasta) do kilku lub nawet kilkunastu (PAGE 1982). Zmienny jest także czas reakcji gleby z roztworem ekstrakcyjnym i sposób pomiaru (w zawieszinie lub w roztworze nad osadem).

Duża ilość stosowanych metod ekstrakcji nasyca wielu trudności przy porównywaniu stanu zakwaszenia gleb w różnych krajach. Znalezienie zależności pomiędzy wynikami uzyskanymi w rezultacie stosowania różnych metod oznaczania pH jest szczególnie ważne w przypadku realizacji międzynarodowych projektów badawczych.

Przykładem takiego projektu jest program badania i monitorowania wpływu zanieczyszczeń powietrza na lasy (ICP-Forest), realizowany przez 23 państwa europejskie pod patronatem Wspólnoty Europejskiej oraz Europejskiej Komisji Ekonomicznej. Ze względu na brak konsensusu w sprawie wyboru metod chemicznych, obowiązujących wszystkich uczestników projektu, zdecydowano się na zalecenie metod referencyjnych, dopuszczając jednocześnie możliwość stosowania metod krajowych. W przypadku odczynu gleb postanowiono jednak wprowadzić jedną, wspólną dla wszystkich metodę potencjometrycznego pomiaru pH w zawieszinie CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Manual on methods and criteria, 1994). Ponieważ metoda ta nie była dotąd stosowana w badaniach nad stanem zakwaszenia gleb Polski, zaistniała konieczność porównania jej wyników z rezultatami metody pomiaru odczynu gleb obowiązującej w naszym kraju.

Celem niniejszych badań* było określenie zależności między odczynem gleb, mierzonym w zawieszinach: CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Istnienie takiej zależności umożliwiłoby porównanie stanu zakwaszenia gleb leśnych Polski ze stanem gleb leśnych Europy oraz określenie dynamiki tego procesu.

* Badania przeprowadzono w ramach tematu badawczego nr 530-953 finansowanego przez Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska i Dyрекcję Generalną Lasów Państwowych oraz nr 410-593 finansowanego przez Unię Europejską (program APOS).

2. MATERIAŁ I METODY

Do celów programu ICP-Forest wybrano 122 powierzchnie badawcze, prowadzone wcześniej przez Instytut Badawczy Leśnictwa jako stałe powierzchnie obserwacyjne (SPO) II rzędu. Według systematyki obowiązującej w Polsce (Systematyka gleb Polski, 1989) na badanych powierzchniach występowało dziesięć typów gleb, a według klasyfikacji FAO – sześć jednostek (Soil map of the world, 1988) (tab. 1). Wybrane powierzchnie pochodziły ze wszystkich krain i dzielnic przyrodniczoleśnych. We wrześniu i październiku 1995 r. na każdej powierzchni wykonano odkrywkę glebową do głębokości 2,0 m lub do skały litej. Próby glebowe pobrano ze wszystkich poziomów genetycznych występujących w danym profilu, uzyskując w ten sposób 672 próby reprezentujące poziomy: organiczny, próchniczny, wymywania, wzbogacania oraz skały macierzystej. Aż 55 % ogólnej ilości prób mineralnych miało skład granulometryczny piasku luźnego, podczas gdy pyły, gliny i ily łącznie stanowiły tylko 21 % (tab. 2).

Tabela 1

Table 1

Systematyka gleb na badanych powierzchniach. Typy gleb według klasyfikacji polskiej oraz jednostki glebowe według klasyfikacji FAO

Systematics of soils from investigated plots. Soil types according to Polish classification system and soil units according to FAO-UNESCO system

Typ gleby Soil type	Liczba powierzchni Number of plots
bielica podzols	4
gleba bielkowa podzol soil	13
gleba glejobielkowa gley podzol soil	1
gleba bielkowo-rdzawa rusty podzolized soils	33
gleba rdzawa rusty soil	16
gleba brunatno-rdzawa rusty brownish soil	12
gleba brunatna brown soil	32
gleba murszowata mucky soil	1
gleba płowa soils lessives	8
arenosol arenosols	2
Jednostka glebowa	
Soil unit	
Arenosols	89
Cambisols	24
Gleysols	2
Podzoluvisols	1
Podzols	5
Histosols	1

Tabela 2

Table 2

Udział próbek w poszczególnych grupach granulometrycznych gleb według klasyfikacji polskiej

Distribution of soil samples in soil textural classes according to Polish system

Uziarnienie Soil textural classes	Ilość prób Number of samples
piasek luźny loose sand	295
piasek słabo gliniasty weakly loamy sand	97
piasek gliniasty lekki light loamy sand	24
piasek gliniasty mocny heavy loamy sand	12
pył silt	16
pył ilasty clayey silt	4
glina lekka light loam	35
glina średnia medium loam	17
glina ciężka heavy loam	22
ił heavy clay	18

Po wysuszeniu w temperaturze 40 °C próbki przesiewano przez sito o średnicy oczek 2,0 mm (poziomy mineralne), bądź mielono (poziomy organiczne). Odczyn gleb był mierzony w czterech powtórzeniach dwiema metodami:

1) w zawiesinie CaCl_2 – w butelce polipropylenowej o pojemności 200 cm³ umieszczano 20 g gleby przesianej przez sito o średnicy oczek 2,0 mm, dodawano 100 cm³ roztworu CaCl_2 o stężeniu 0,01 mol · dm⁻³, a następnie wytrząsano zawartość butelki przez 2,0 godziny. Pomiary pH wykonywano w zawiesinie, używając pehametru Horiba D-11 z elektrodą zespoloną Horiba S 8720. W próbkach organicznych stosunek ilościowy gleby do roztworu wynosił 1:20;

2) w zawiesinie KCl – do butelki polipropylenowej o pojemności 125 cm³ odważano 10 g gleby przesianej przez sito o średnicy oczek 1,0 mm, a następnie dodawano 25 cm³ roztworu KCl o stężeniu 1 mol · dm⁻³ i odstawiano na 2 godziny, kilkakrotnie w tym czasie mieszając zawartość butelki. Pomiary pH wykonywano w zawiesinie, używając pehametru Horiba D-11 z elektrodą zespoloną Horiba S 8720. W próbkach organicznych stosunek ilościowy gleby do roztworu wynosił 1:5.

3. WYNIKI I DISKUSJA

Odczyn badanych próbek glebowych, mierzony w zawiesinie KCl zawierał się w granicach od 2,14 do 7,90 pH (tab. 3) i był bardziej kwaśny niż w zawiesinie CaCl₂ o 0,01 - 0,86 jednostki pH. Ponieważ gleby o pH_{KCl} wyższym niż 4,86 były reprezentowane jedynie przez 6% ogólnej ilości prób, zdecydowano się na pominięcie ich wdalszych rozważaniach. Różnice między pH_{CaCl₂} a pH_{KCl} w części próbek organicznych o pH_{KCl} wyższym niż 4,53 odbiegały nieco od rysującej się zależności (ryc. 1). W związku z tym, w obliczeniach statystycznych wyodrębniono dodatkowo próbki, których pH_{KCl} zawierało się w przedziale 2,14 - 4,53.

Udowodniono istotną korelację między wartościami odczynu gleb określonymi za pomocą porównywanych metod (tab. 4). Współczynnik korelacji między pH gleb oznaczonym w zawiesinie CaCl₂, a pH w zawiesinie KCl był tylko nieco wyższy dla zakresu pH_{KCl} 2,14 - 4,53 niż dla pełnego zakresu. Jednak błąd standardowy regresji w zakresie pH_{KCl} 2,14 - 4,53 był prawie dwukrotnie mniejszy i wynosił 0,046 jednostki.

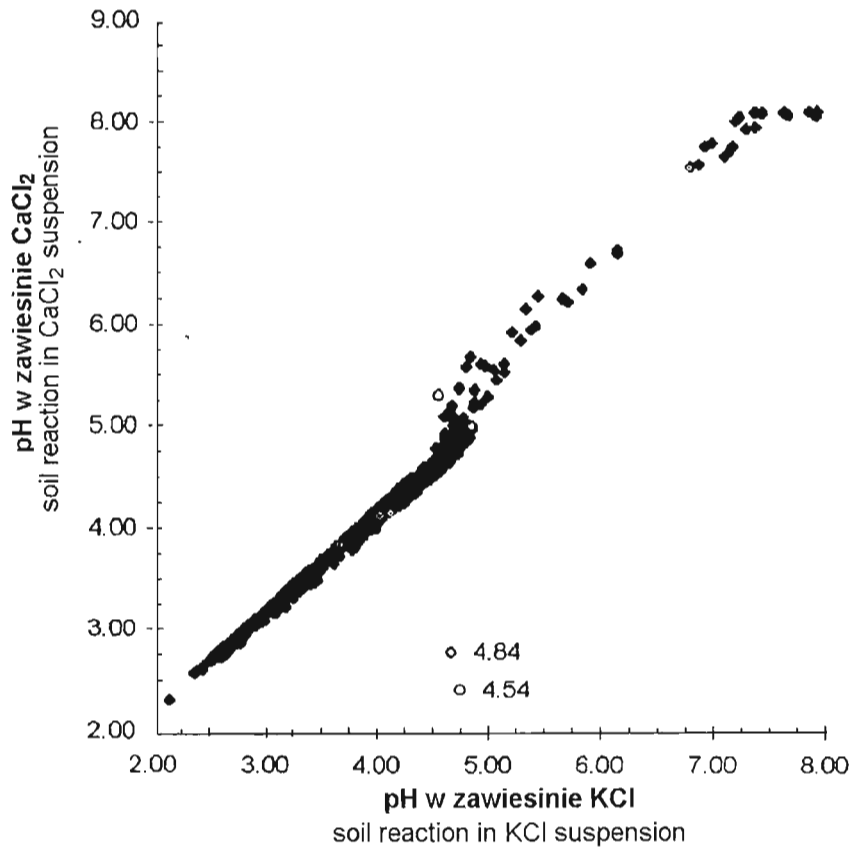
Ze względu na to, iż wykładnik jonów wodorowych (pH) jest wielkością logarytmiczną, zależność między wynikami uzyskanymi przy użyciu porównywanych metod sprawdzono także po przeliczeniu wartości pH na jednostki stężenia (ryc. 2). Różnice między stężeniem jonów wodorowych mierzonym w zawiesinie KCl a ich stężeniem w zawiesinie CaCl₂ wahały się od $6,28 \cdot 10^{-7}$ do $2,17 \cdot 10^{-3}$ mola H⁺ na dm³ roztworu ekstrakcyjnego i były tym tym większe im bardziej kwaśna była badana gleba ($r = 0,989$). Współczynnik korelacji między odczynem gleb mierzonym porównywanymi metodami, wyrażonym za pomocą stężeń H⁺, oraz błąd standardowy regresji nie zależały od zakresu pH (tab. 4).

Badania przeprowadzono na bardzo różnorodnym materiale glebowym, charakterystycznym dla bardzo kwaśnych i kwaśnych gleb leśnych Polski. Ze względu na niewystarczającą liczbę prób o odczynie słabo kwaśnym, obojętnym i alkalicznym nie udało się znaleźć zależności między rezultatami porównywanych metod dla gleb o pH wyższym niż 4,50. Gleby takie stanowią jednak zaledwie znikomy procent powierzchni leśnej w Polsce.

Tabela 3
Table 3

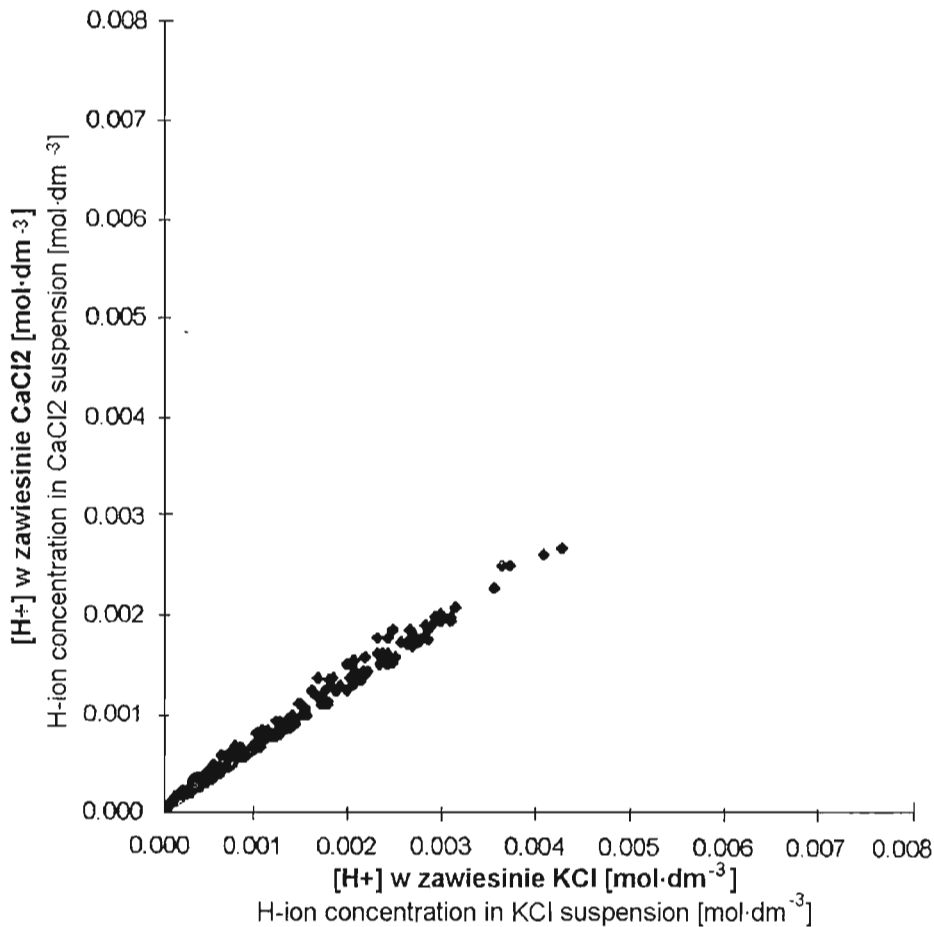
Ilość próbek w poszczególnych zakresach pH_{KCl}
Number of samples in pH_{KCl} ranges

Zakres pH pH range	Ilość próbek Number of samples	Zakres pH pH range	Ilość próbek Number of samples	Zakres pH pH range	Ilość próbek Number of samples
2,00-2,50	7	4,01-4,50	184	6,01-6,50	2
2,51-3,00	107	4,51-5,00	127	6,51-7,00	4
3,01-3,50	98	5,01-5,50	10	7,01-7,50	11
3,51-4,00	113	5,51-6,0	4	7,51-8,00	5



Ryc. 1. Zależność między pH gleb mierzonym w zawiesinie CaCl₂ a pH w zawiesinie KCl

Fig. 1. Relationship between soil pH measured in CaCl₂ and KCl suspensions



Ryc. 2. Zależność między stężeniem jonów wodorowych mierzonym w zawiesinie CaCl₂ a ich stężeniem w zawiesinie KCl

Fig. 2. Relationship between pH-ion concentration in CaCl₂ and KCl suspensions

Tabela 4

Table 4

Parametry równań regresji typu $y = ax + b$ oraz współczynniki korelacji między odczynem gleb mierzonym w zawiesinie CaCl_2 a ich odczynem w zawiesinie KCl
Parameters of regression equations $y = ax + b$ and correlation coefficients between values of soil reaction as measured in CaCl_2 suspension and KCl one.

Parametr Parameter	Wartość parametru w przedziale pH Parameter value in pH range	
	2,14-4,48	2,14-4,53
Odczyn w jednostkach pH soil reaction in pH units		
<i>r</i>	0,993	0,997
<i>a</i>	0,987	0,960
<i>b</i>	0,193	0,283
Błąd standardowy regresji Standard error of regression	0,083	0,046
Ilość stopni swobody Degrees of freedom	627	520
Odczyn w molach H^+ na dm^3 zawiesiny soil reaction in $\text{mol H}^+ \text{dm}^{-3}$		
<i>r</i>	0,997	0,997
<i>a</i>	0,670	0,669
<i>b</i>	$8,42 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
Błąd standardowy regresji Standard error of regression	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$
Ilość stopni swobody Degrees of freedom	627	520

4. WNIOSKI

1. Do zawiesiny KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ przechodzi więcej jonów wodorowych niż do zawiesiny CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Różnice między wartościami stężenia jonów $[\text{H}^+]$ oznaczanych przy użyciu porównywanych metod są tym większe im bardziej kwaśna jest badana gleba.

2. W glebach leśnych o pH_{KCl} niższym od 4,50 równanie $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 0,960\text{pH}_{\text{KCl}} + 0,283$ dobrze opisuje zależność między rezultatami porównywanych metod oznaczania odczynu.

COMPARISON OF TWO METHODS FOR THE DETERMINATION OF FOREST SOILS REACTION

Summary

Two electrometric methods which determine forest soil reaction were compared: firstly, in suspension of 1M KCl, with 1:2.5 soil:solution ratio (the method officially approved in Poland) and secondly in suspension of 0,01M CaCl₂, with 1:5 soil:solution ratio (the method obligatory for all participants of International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests). The comparisons were carried out on 672 samples, taken out from all genetic horizons belonging to ten main types of Polish forest soils. For soils with a pH_{KCl} ranging from 2,00 to 4,50 a significant correlation between the reaction of the soil in the first method and in the second method was discovered ($r = 0,997$). A relationship $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 0,960\text{pH}_{\text{KCl}} + 0,283$ allowing a recalculation of results of investigated methods was found.

(transl. J. W.)

PIŚMIENNICTWO

- Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Programme Coordinating Centres. Hamburg and Prague. 1994.
- PAGE A. L. [ed.] 1982: Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. Soil Sci. Soc. Am. Publ. Madison. Wisconsin.
- Soil map of the world. Revised Legend. FAO. Rome. 1988.
- Systematyka gleb Polski. 1989. Rocz. Glebozn. 1989. t. 40.