

Badanie właściwości sorpcyjnych gleb pobranych z terenu Ojcowskiego Parku Narodowego przy zastosowaniu tuszu drukarskiego

The measurement of sorption properties of soil taken from the Ojcow National Park using a printing ink

Justyna Kubica ^a, Justyna Zuziak ^{a,*}

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Analitycznej, Kraków 30-059, al. A. Mickiewicza 30, Poland

*e-mail: justysz14@wp.pl

Data publikacji: Grudzień 1, 2015

Abstract:

Commonly known methods of measuring the sorption properties of soils allow to make an accurate measurement of sorption capacity of soil samples provided that sophisticated measurement techniques are used. The aim of this study was to develop and test an easy method to estimate and compare the sorption properties of different soils. The idea was to create a method that could be used both at school and during laboratory exercises for students in the field of soil chemistry. The presented method is a colorimetric method and it is based on the sorption of printing ink particles and a combination of sorption properties of soil parameter pH, moisture and volumetric density. In this paper the authors evaluated this method, discussed possible modifications and presented briefly the pedagogical aspects of this work.

Streszczenie:

Powszechnie znane metody pomiaru właściwości sorpcyjnych gleb pozwalają na dokładny pomiar pojemności sorpcyjnej gleb, lecz wymagają zastosowania skomplikowanych technik pomiarowych. Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i przetestowanie łatwej metody pozwalającej na szacowanie oraz porównywanie właściwości sorpcyjnych różnych gleb. Założeniem projektu było opracowanie metody możliwej do zastosowania podczas zajęć szkolnych lub ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów z zakresu chemii gleb. Przedstawiona metoda jest metodą kolorymetryczną i opiera się na sorpcji cząstek tuszu drukarskiego. Wykazano także zależność między właściwościami sorpcyjnymi gleb a wartością pH, wilgotnością oraz gęstością objętościową. W niniejszej pracy autorzy dokonali oceny zaprojektowanej metody, przedstawili możliwe modyfikacje a także aspekt pedagogiczny.

Keywords:

Sorption properties, sorption capacity, soil, pH, moisture, volumetric density, IBSE

Słowa kluczowe:

Właściwości sorpcyjne, pojemność sorpcyjna, gleba, pH, wilgotność, gęstość objętościowa, IBSE

1. Wstęp

Gleba to biologicznie czynna zewnętrzna powłoka litosfery, składająca się z substancji mineralnych (45%), stanowiących produkt wietrzenia skał oraz rozkładających się substancji organicznych (5%), powietrza (25%) i wody (25%). W związku z powyższym zaliczana jest do układów trójfazowych (faza stała, ciekła i gazowa) [1]. Celem niniejszej pracy było oszacowanie właściwości sorpcyjnych gleb pobranych z różnych miejsc na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego metodą kolorymetryczną przy zastosowaniu tuszy drukarskich. Zamierzeniem autorki publikacji było także określenie zależności między właściwościami sorpcyjnymi gleb a odczynem pH, wilgotnością oraz gęstością objętościową.

Sorpcja to zdolność gleb do zatrzymywania jonów, cząstek stałych, par, drobin oraz gazów. Dzięki właściwościom sorpcyjnym możliwa jest regulacja w nich odczynu oraz magazynowanie dostarczanych w nawozach składników pokarmowych roślin. Sorpcja gleby zależy od zawartości w niej cząstek koloidalnych, ilastych oraz próchnicy. Wraz z wzrostem ilości cząstek koloidalnych, zwiększają się możliwości sorpcyjne gleby. Im cząstki koloidalne mają mniejszą średnicę, tym kompleks sorpcyjny ma silniejsze właściwości wchłaniania [2,3]. Koloidy organiczne to próchnica (kwasy humusowe) i kompleksy mineralno-próchniczne, które regulują odczyn roztworu glebowego. Podstawowymi składnikami mineralnymi gleby są minerały ilaste (montmorylonit, kaolinit, illit, wermikulit, chloryt), krzemianowe (kwarc i skalenie), bezkrzemowe (kalcyt i gips).

Występowanie sorpcji na powierzchni koloidów jest konsekwencją obecności ładunku elektrycznego na ich powierzchni. Są to głównie ładunki „ujemne” umożliwiające sorpcję kationów, koloidy obdarzone ładunkiem „dodatnim” w Polskich glebach występują w bardzo małych ilościach. Powstawanie ładunków jest zależne od odczynu. Pojemność sorpcyjna gleb zależy głównie od zawartości w glebie minerałów ilastych i próchnicy wykazujących różną zdolność sorbowania kationów. Pojemność sorpcyjna gleby to maksymalna ilość jonów jakie gleba może zaabsorbować i jest ona najczęściej wyrażana w centymolach ładunków na kg gleby ($\text{cmol}_{c+} \cdot \text{kg}^{-1}$). Wartość ta dla próchnicy waha się w przedziale od 200 do 500 $\text{cmol}_{c+} \cdot \text{kg}^{-1}$ i rośnie w następującym porządku: kwasy fulwowe < huminy < kwasy huminowe. W glebach piaszczystych, zawierających znikome ilości iltu koloidalnego, jedynie materia organiczna ma zdolność wymiennego adsorbowania kationów [4].

Barwa gleby jest cechą zmieniającą się zależnie od wilgotności, stopnia rozdrobnienia i nasłonecznienia. Barwa ta jest zależna od barwy swoich części składowych. Czerń nadaje próchnica, żelazo II wartościowe barwę szarozielonkawą i niebieską, a III wartościowe żółtą, szarą i rdzawoczerwoną [4,5].

Zamiarem pracy było oszacowanie właściwości sorpcyjnych różnych próbek gleb, powiązanie ich z takimi parametrami jak wartość pH, wilgotność, gęstość objętościowa. Celem projektu było także opracowanie metody możliwej do zastosowania podczas zajęć szkolnych lub ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów, która przyczyni się do pogłębienia

praktycznych umiejętności oraz rozwoju kreatywności.

2. Warunki eksperymentu

Opisywane badania przeprowadzono na sześciu próbkach pobranych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego dnia 27.10.2015r. Podczas poboru i przechowywania próbek zapewniono warunki sterylności.

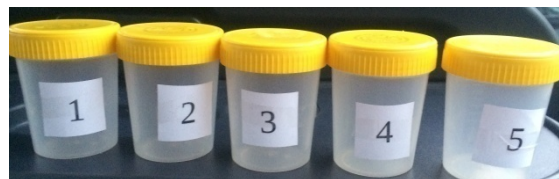
Do przeprowadzenia badania wykorzystano następującą aparaturę i naczynia laboratoryjne: waga analityczna, suszarka (temperatura suszenia 60⁰C), pH-metr, łyżka do poboru gleby, plastikowe pojemniki o pojemności 200 ml (13 sztuk), szkiełka zegarkowe (6 sztuk), naczynie pomiarowe na 30 cm³, bagietka, zlewka na 100 ml (6 sztuk), sączi filtracyjne (6 sztuk), lejki (6 sztuk), sitko kuchenne. Do wykonania eksperymentu niezbędne również są następujące odczynniki chemiczne: tusz drukarski (100 ml), woda destylowana.

Próbki przechowywano w warunkach pokojowych, w sterylnych pojemnikach.

3. Metodyka badań

Próbki przeznaczone do oznaczeń pobrano z sześciu różnych miejsc Ojcowskiego Parku Narodowego. Miejsca poboru dobierano tak, by cechowały się one dużą różnorodnością składu gleby. Charakterystykę pobranej próbki, opis miejsca poboru, położenie geograficzne wraz z zdjęciem miejsca poboru zestawiono w tabeli (Tab.1). Próbki bezpośrednio po pobraniu umieszczono w szczelnych sterylnych pojemnikach o jednakowej objętości (200ml) (Rys.1),

a następnie przechowywano przez kilka godzin w jednakowych warunkach, w temperaturze pokojowej.



Rys.1. Pojemniki użyte do przechowywania gleby

Następnie po dostarczeniu ich do laboratorium z każdej z pobranych próbek odmierzono równą objętość gleby (30 cm³), którą zważono. Na podstawie otrzymanych danych obliczono gęstość objętościową gleby w układzie naturalnym (Tab.2). Parametr ten jest definiowany jako stosunek masy gleby w stanie naturalnym (prosto po pobraniu) do jej objętości, co przedstawiono poniższym wzorem [6]:

$$\rho = \frac{m_m}{V},$$

gdzie:

ρ - gęstość objętościowa próbki, [g/cm³]

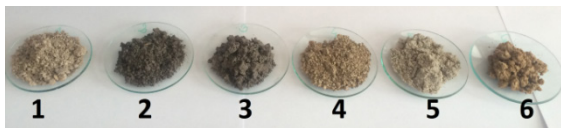
m_m - masa próbki gleby o nienaruszonej strukturze, [g]

V - objętość próbki, [cm³]

Do określenia właściwości fizycznych gleb zamiast gęstości objętościowej można posłużyć się gęstością właściwą. Jest to jednak stosunek masy do objętości jedynie fazy stałej. Aby wyznaczyć tę gęstość wykorzystuje się masę i objętość próbki suchej, a więc glebę należy poddać całkowitemu procesowi suszenia, który samoczynnie w naturze nie występuje. W związku z tym autorki tej monografii posłużyły się gęstością objętościową, gdyż w przeciwieństwie do gęstości właściwej odzwierciedla ona stan naturalny gleby -

o nienaruszonej strukturze, co było celem badań, aby właściwości sorpcyjne gleb odnieść do stanu rzeczywistego. Bazowanie na strukturach nienaruszonych – takich jakie są one obecne w naturze umożliwia przewidzenie zdolności sorpcyjnych gleb podczas powodzi, możliwości wchłaniania wody na różnych terenach i inne praktyczne zastosowania jak wykorzystanie worków z piaskiem do tamowania.

Kolejną czynnością było przeniesienie równych objętości gleb (30 cm³) na szkiełka zegarkowe (**Rys.2**), zważenie i suszenie preparatów w suszarce w temperaturze ok. 60°C. W tym celu, w trakcie suszenia, kilkakrotnie kontrolowano zmianę masy gleby, zmniejszającą się w wyniku parowania wody.



Rys.2. Zestawienie pobranych próbek na szkiełkach zegarkowych

Suszenie zakończono w momencie, gdy masa próbek przestała się zmieniać. Po wysuszeniu próbek ponownie je zważono. W ten sposób otrzymano wyniki potrzebne do wyznaczenia wilgotności (**Tab.2**) według zamieszczonego niżej wzoru[7]:

$$w = \frac{m - m_s}{m_s} \cdot 100,$$

gdzie:

w – wilgotność gleby, [%]

m_s – masa wysuszonej gleby, [g]

m – masa gleby wilgotnej, [g]

W celu wyznaczenia kolejnego parametru, jakim była wartość pH,

sporządzono roztwory glebowe zalewając próbki gleby (20 g) wodą destylowaną (50ml). Mieszaniny intensywnie mieszano bagietką i odstawiono na 15 min[8]. Po tym czasie roztwory przesączono na sączkach (z użyciem lejków i zlewek 100 ml). Pomiarów pH dokonano przy użyciu aparatu pH/ION METER CPI-505 ELMEIRON. Otrzymane wartości zestawiono w tabeli (**Tab.2**).

Jednakowej objętości próbki wysuszonej gleby (te, które zostały wcześniej wykorzystane do wyznaczenia wilgotności oraz gęstości objętościowej) posłużyły do oznaczenia ich właściwości sorpcyjnych.

Próbki te przeniesiono do pojemników na 200 ml i dopełniono roztworem, który został sporządzony z 100 ml tuszu drukarskiego i 1900 ml wody destylowanej (stężenie otrzymanego roztworu przyjęto jako 100%). Pojemniki szczelnie zamknięto i wytrząsano przez 5 min., a następnie odstawiono na 60 min. Po tym czasie mieszaniny przefiltrowano przy użyciu sitka kuchennego (**Rys.3**).







Jednocześnie przygotowano roztwory tuszu drukarskiego o różnych stężeniach poprzez rozcieńczenie 100% roztworu tuszu. Sporządzona skala barwna posłużyła do kolorymetrycznego oszacowania zdolności sorpcyjnych badanych próbek. Skalę barwną otrzymano poprzez sześciokrotne



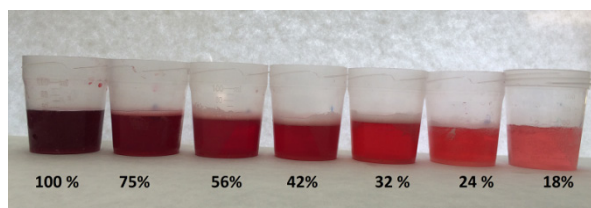
rozcieńczeniu pierwotnego roztworu tuszu. Uzyskaną w ten sposób skalę barwną wraz

Rys.3. Filtracja na sitku kuchennym

Tab.1. Charakterystyka pobranych próbek wraz z miejscem poboru

Nr próbki	Charakterystyka pobranej próbki	Opis miejsca poboru próbki	Położenie geograficzne	Zdjęcie miejsca poboru próbki
1	barwa jasna szarobrazowa, bardzo zbita, jednorodna konsystencja w czasie poboru, gruzelkowatość średnia, plastyczna,	las, głębsza warstwa gleby	50°11'54.1"N 19°49'29.1"E	
2	barwa czarna, próchnicza, sypka, niewielka gruzelkowatość, luźna struktura, fragmenty korzeni i innej materii organicznej	las, wierzchnia warstwa w pobliżu korzeni drzewa	50°12'10.8"N 19°49'37.7"E	
3	barwa ciemnobrazowa, zbita konsystencja, obecne kamyczki i kawałki wapienia, gruzelkowata	ścieżka turystyczna, wierzchnia warstwa	50°12'26.6"N 19°49'44.1"E	
4	barwa jasna żłocistobrazowa, obecne kawałki wapieni, plastyczna, bardzo zbita w trakcie poboru	Jaskinia Łokietka, warstwa wierzchnia	50°12'05.1"N 19°49'03.3"E	
5	barwa szara, obecne liczne ziarnistości kwarcowe, sypka,	w pobliżu centrum Ojcowa (prawdopodobnie nie jest to miejsce jej naturalnego występowania)	50°1'34.5"N 19°49'44.7"E	
6	barwa żłocistobrazowa bardzo plastyczna, gruzelkowata, zbita, zwarta konsystencja	w pobliżu "Źródła Miłości", warstwa wierzchnia	50°13'28.5"N 19°49'47.8"E	

z odpowiadającymi jej stężeniami tuszu (podanymi w zaokrągleniu do jedności) przedstawiono na rysunku (Rys.4).



Rys.4. Zastosowana skala barwna. Wartości pod pojemnikami oznaczają przybliżone stężenie

Oznaczenie właściwości sorpcyjnej gleby polegało na porównywaniu

zabarwienia roztworu badanej próbki gleby z kolorem z przyjętej skali barw. Na podstawie tego doświadczenia nie jest możliwa precyzyjna analiza ilościowa sorpcji, lecz jej szacowanie (metody kolorymetryczne nie są obiektywne). Metoda ta jednak może posłużyć do porównania zdolności sorpcyjnych próbek gleby pochodzących z różnych miejsc na podstawie ilości pochłoniętego tuszu. Wyniki analizy kolorymetrycznej zestawiono w tabeli (Tab.2).

4. Dyskusja wyników

Tab.2. Zestawienie wyznaczonych parametrów dla badanych próbek gleby.

Nr próbki	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	pH	Wilgotność [%]	Nr roztworu ze skali barw**	Szacunkowa wartość procentowa sorpcji [%]
1	0,92	5,80	18,85	1	25
2	0,72	7,69	37,19	3	58
3	0,99	7,49	21,31	2	44
4	0,89	7,58	21,85	2	44
5	1,09	7,03	8,61	1	25
6	1,05	7,37	16,26	2	44

** Numer ze skali barw najbardziej zbliżony do barwy przefiltrowanego roztworu

Największą gęstością objętościową charakteryzują się próbki 5 i 6, najmniejszą próbka nr 2. Spowodowane może być to różnicami w ich składzie. Gleba nr 2 to gleba próchnicza, które z reguły są lżejsze, mają luźniejszą strukturę w przeciwieństwie do zbitej, gęsto upakowanej gleby nr 6. Skład gleby nr 5 również determinuje dużą gęstość objętościową – jest to gleba piaszczysta, której głównym składnikiem jest kwarc, a gęstość czystego kwarcu jest najwyższa spośród z innych składowych gleb (gęstość

czystego kwarcu wynosi 2,65 g/cm³, zaś materii organicznej około 1,49 g/cm³) [9].

Zgodnie z danymi literaturowymi wraz z wzrostem pH zwiększa się pojemność sorpcyjna gleb. Kationowa pojemność sorpcyjna jest w największym stopniu kształtowana przez zawartości ilu koloidalnego i próchnicy oraz wartość odczynu – wzrasta ona wraz ze wzrostem zawartości próchnicy i ilu oraz wartości pH. Otrzymane wyniki potwierdzają przedstawione zależności. Próbkę

o najmniejszej zdolności sorpcyjnej cechują się najniższą wartością pH.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz danych literaturowych stwierdza się, że pojemność sorpcyjna gleb jest tym większa im: wyższa wartość pH, większa wilgotność, mniejsza gęstość objętościowa. Również skład gleby, jej struktura, wygląd zewnętrzny przeświadczają o zdolnościach sorpcyjnych. Czarnoziemy, zasobne w próchnicę, cechują się dużą pojemnością sorpcyjną, zaś sypkie gleby zasobne w kwarc - niską.

5. Wady i zalety metody oraz możliwe modyfikacje eksperymentu

Jak już wcześniej wspomniano przedstawiona metoda badania właściwości sorpcyjnych gleb przy zastosowaniu tuszu drukarskiego jest metodą kolorymetryczną. Metody te obarczone są dużym błędem, gdyż jednym z głównych elementów pomiaru jest tutaj subiektywna ocena barw i porównywanie ich przez badacza. W celu zwiększenia dokładności pomiaru warto rozważyć zastosowanie szerszej skali barw. Dotyczy to głównie zakresu wysokich stężeń tuszu. Niskie stężenia tuszu można w zasadzie pominąć, bowiem przykładowo gdyby roztwór glebowy z tuszem osiągnął barwę odpowiadającą stężeniu tuszu 10%, oznaczałoby to, iż sorpcji uległo 90% cząsteczek/jonów tuszu znajdujących się w roztworze początkowym tuszu.

Ponadto sorpcja gleby w tym konkretnym przypadku rozumiana jest jako sorpcja cząsteczek czy jonów tuszu, które mogą ulegać sorpcji na powierzchni gleby w inny sposób niż cząstki budujące substancje występujące w środowisku

naturalnym (m.in. ze względu na kształt, wielkość, czy ładunek).

Mimo iż opracowana metoda pomiaru posiada liczne niedoskonałości, jest łatwa do przeprowadzenia i nie wymaga zastosowania skomplikowanych przyrządów pomiarowych. Nie pozwala ona na dokładne oznaczenie właściwości sorpcyjnych gleb, jednak w prosty sposób umożliwia oszacowanie i porównanie właściwości sorpcyjnych konkretnych próbek między sobą. Dzięki temu metodę tą można wykorzystać podczas lekcji w szkole, ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów a nawet w domu.

Oczywistym jest, że zamiast tuszu drukarskiego można zastosować każdy inny barwnik, który w podobny sposób będzie obrazował właściwości sorpcyjne gleby.

W opisanym metodzie do filtracji roztworu glebowego z tuszem zastosowane zostało (ze względu na łatwą dostępność i krótki czas filtracji) sitko kuchenne z drobnymi oczkami. Modyfikacją, która mogłaby podwyższyć dokładność metody szacowania właściwości sorpcyjnych gleby, jest zastosowanie sączka ze względu na dokładniejsze oczyszczenie roztworów z substancji budujących glebę i równocześnie wpływających na zabarwienie tych roztworów. Sączenie roztworu glebowego na sączku jest jednak procesem dość czasochłonnym - nawet do kilku godzin w przypadku gdy nie mamy do dyspozycji zestawu do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

6. Aspekty pedagogiczne

Niniejsza publikacja może posłużyć dydaktykom jako ciekawy przykład organizacji zajęć plenerowych. Zajęcia

plenerowe, do jakich z pewnością można zaliczyć wyjazd do Ojcowskiego Parku Narodowego i realizacja projektu jakim było zaplanowanie eksperymentu naukowego, w skład którego wchodziło przygotowanie potrzebnych odczynników i aparatury, pobranie próbek na terenie parku, a następnie wykonanie badań i publikacja, są przykładem nowoczesnej metody nauczania - IBSE. **Inquiry Based Science Education (IBSE)** czyli nauczanie przez dociekanie naukowe (odkrywanie) jest jedną z metod kształtujących umiejętności myślenia naukowego oraz pracy zespołowej. Towarzyszące stosowaniu tej metody rozbudzanie aktywności intelektualnej i kreatywności, stwarza szansę osiągnięcia wysokich efektów nauczania i zwiększenia zainteresowania naukami przyrodniczymi. IBSE wprowadza elementy właściwe dla badań naukowych, oparte na schemacie działania: hipoteza – doświadczenia - wnioski. Fazy pracy metodą IBSE to zaciekawienie, sformułowanie problemu badawczego oraz ustalenie doświadczalnego sposobu jego rozwiązania, prezentacja wniosków, porównanie poprzedniej wiedzy z obecną i zastosowanie nabytej wiedzy w nowych sytuacjach [10].

Realizacja programu naukowego tą metodą jest miła i przyjemna zarówno dla uczniów jak i nauczycieli. Wpływa ona pozytywnie na więzi międzyludzkie, co powinno skutkować miłą atmosferą na kolejnych zajęciach, a przyswajalność wiedzy w takich warunkach znacznie wzrasta.

7. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona metoda określania właściwości sorpcyjnych gleb przy

zastosowaniu tuszu drukarskiego pozwoliła na oszacowanie i porównanie zdolności sorpcyjnych próbek gleby pochodzących z terenu Ojcowskiego Parku Narodowego. Wykazano także korelację pomiędzy właściwościami sorpcyjnymi badanych próbek a ich gęstością objętościową, wilgotnością oraz wartością pH. Otrzymane wyniki porównano z informacjami dostępnymi w literaturze. Najlepsze właściwości sorpcyjne próbek odnotowano w przypadku próbek gleb próchnicznych, a najmniejsze dla próbek charakteryzujących się dużą zawartością kwarcowych ziarnistości. Wnioskować można zatem, iż zdolności sorpcyjne gleb zależą od ich składu oraz badanych parametrów. Wraz ze wzrostem wartości pH i wilgotności należy spodziewać się zwiększenia sorpcji. Właściwość ta zwiększa się także wraz z zmniejszającą się gęstością objętościową. Przedstawiona metoda nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury pomiarowej, jest prosta w wykonaniu i tania, dlatego z powodzeniem może być stosowana podczas zajęć dydaktycznych. Wadą metody jest głównie jej mała dokładność. Jest ona jednak wystarczająca do porównania i oszacowania pojemności sorpcyjnych gleb.

Literatura

- [1] <http://pracownik.kul.pl/files/11694/public/gig9.pdf> (20/11/2015).
- [2] Greinert, A.; *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*, Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej: Zielona Góra, 2000.
- [3] <http://www.ekologia.pl/wiedza/slovníki/encyklopedia-lesna/sorpcja-gleby> (20/11/2015).
- [4] Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii.
http://chemia.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/strona-chemia/34213/files/chemia_zanieczyszczen_cw_3.pdf (20/11/2015).
- [5] Agrosimex; <http://doradztwowarzywnicze.pl/czynniki-ksztaltujace-zyznosc-gleby/> (20/11/2015).
- [6] AGH, Stanisław, J. <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~09sjstanisz/objetoscgruntu.html> (20/11/2015).
- [7] Kollarova, K.; Inżynieria Rolnicza, *Ocena zmienności przestrzennej wilgotności gleby na podstawie map konduktywności elektrycznej*, **2007**, 6(94), 74.
- [8] http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchogin/dydaktyka/chemia_srodowiska/pdf/04.pdf (20/11/2015).
- [9] Kaźmierowski, C.; Gleboznawstwo, *Fizyczne właściwości gleb*, **2012**, 3.
- [10] Rokita, H.; *Inquiry Based Science Education*, Warszawa, 2013.