

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Oznaczanie zawartości przyswajalnego dla roślin wapnia w glebie w Dolinie Kluczwody metodą ASA

Determination of assimilable calcium for plants in the soil of the Kluczwoda Valley by atomic absorption spectrometry

Aneta Medaj, Kinga Piechura, Kinga Skrobot, Szymon Sokulski

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Wapń jest jednym z niezbędnych pierwiastków w fizjologii roślin, którego niedobór może skutkować pojawieniem się wielu chorób fizjologicznych. Pierwiastek ten występuje w glebie w różnej formie, jednak postać przyswajalną dla roślin stanowią jony Ca^{2+} . W zależności od rodzaju podłoża oraz od głębokości jego zawartość w glebie może ulegać zmianie. Niniejsza praca podejmuje temat zawartości przyswajalnego dla roślin wapnia w glebie w Dolinie Kluczwody. W tym celu pobrano próbki gleby na trzech głębokościach w trzech różnych miejscach na terenie wspomnianej doliny. Następnie z odpowiednio przygotowanych próbek gleby wymyto wapń w formach możliwych do poboru przez rośliny i oznaczono jego zawartość przy pomocy atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

ABSTRACT: Calcium is one of the essential elements in plants' natural development, which deficiency may give rise to many physiological diseases. This element is found in the soil in a variety of forms, one form that is assimilable for plants are Ca^{2+} calcium ions. Its amount may vary depending on the type and the depth of the soil. This work sets out to discover the content of calcium that is assimilable for plants in the soil of the Kluczwoda Valley. For this purpose, the soil samples have been collected at three depths in three different locations in the valley. The fraction of calcium in forms assimilable by plants been then extracted from the properly prepared soil samples and its amount was measured by means of the atomic absorption spectrometry method.

Słowa kluczowe: wapń, ASA, spektrometria absorpcyjna, gleba, Dolina Kluczwody

1. Wstęp

1.1. Rola wapnia w roślinach

Dla roślin wapń jest makroelementem, czyli występuje w ilości powyżej 0,1% suchej masy. Jest zatem jednym z najważniejszych dla roślin pierwiastków, który w przypadku rolnictwa niejednokrotnie determinuje jakość i wielkość plonów. Odkrycie wielu chorób fizjologicznych spowodowanych niedoborem wapnia wywołało wzrost zainteresowania jego rolą w odżywianiu roślin. Zmniejszone stężenie tego składnika w tkankach roślin jest głównym powodem występowania takich zaburzeń jak zmiana kształtu i zwijanie się brzegów młodych liści czy osłabienie systemu korzeniowego, który pokrywa się śluzem [1, 2]. W przypadku owoców prowadzi m.in. do gorzkiej plamistości podskórnej, oparzelizny powierzchniowej oraz suchej zgnilizny na wierzchołkach owoców pomidorów i papryki [2]. Jony Ca^{2+} z trudnością przemieszczają się na większe odległości pomiędzy organami roślin. Przeważająca część wapnia znajduje się w ścianach komórkowych w postaci protopektynianu blaszki środkowej, oraz w wodniczkach w formie nierozpuszczalnych soli takich jak np. szczawian wapnia. Jon wapniowy łączy łańcuchy pektynowe nadając blaszce środkowej właściwości spajające sąsiadujące ze sobą komórki. Jest również kluczowym składnikiem regulującym funkcje błony plazmatycznej. Deficyt wapnia powoduje u roślin poważne uszkodzenia, aż do zaniku błon. Bierze także udział w kontroli aktywności wielu kluczowych enzymów metabolicznych [3]. Z

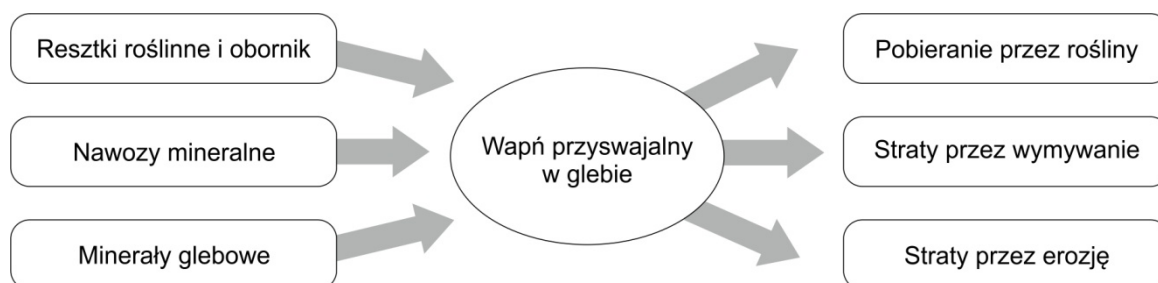
powyższych informacji wynika, że wapń ma dla roślin znaczenie zarówno strukturalne jak i fizjologiczne.

1.2. Wapń w glebie

Zawartość wapnia w glebie mieści się zazwyczaj w granicach 2100-108000 kg Ca/ha (0,07-3,6%), jednak w glebach powstałych ze skał węglanowych jego poziom może być wyższy. Poza sztucznym nawożeniem, wapń w glebach pochodzi z minerałów: kalcytu, dolomitu, apatyty i hornblendy (minerał skałotwórczy skał magmowych i metamorficznych). Inne formy tego pierwiastka w glebie to rozpuszczalne węglany wapnia (jako wymienny kation w kompleksie sorpcyjnym) i rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w roztworze glebowym sole. Większość polskich gleb jest mało zasobna w wapń, gdyż w klimacie umiarkowanym CaCO_3 wchodzi w reakcję z H_2CO_3 tworząc dwuwęglan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, który będąc rozpuszczalnym w wodzie łatwo ulega wymywaniu do głębszych warstw gruntu [4].

Prawie wszystkie gleby w naszym kraju powstały na skałach kwaśnych, które zostały naniesione przez lodowce. Oprócz skały macierzystej, na zakwaszenie gleb wpływ ma również klimat. Niemniej pierwszorzędym powodem zbyt niskiego pH glebowego w Polsce jest to, że co roku wapń jest zabierany z gleby wraz z plonami. Ponadto stosuje się zakwaszające nawozy azotowe [5].

Sposobem na poprawienie tej sytuacji jest zabieg wapnowania gleb. Oprócz zmniejszenia kwasowości, wapń powoduje poprawienie stosunków wodno-powietrznych w glebie, a dodatkowo stwarza najkorzystniejsze warunki dla wielu bakterii, także tych rozkładających martwą materię organiczną, co jest szczególnie ważne dla rolników przygotowujących swoje pola do kolejnego okresu wegetacyjnego [4]. Zaletą wapnowania jest również zwiększenie przyswajalności molibdenu i zmniejszenie przyswajalności toksycznego glinu przez rośliny. Jednak wapń zmniejsza także przyswajalność takich mikroelementów jak żelazo, bor czy mangan, zwłaszcza przy gwałtownej zmianie odczynu gleby. Jest to jednakże jedyna wada wapnowania, którą niweluje się stosując zoptymalizowaną dawkę i rodzaj nawozu wapniowego [4,5].



Rys.1 Schemat przedstawiający źródła wapnia przyswajalnego w glebie [4].

1.3. Dolina Kluczwody

Dolina Kluczwody jest rezerwatem leśnym, który rozciąga się na długości 6 km. Położona jest na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, obok miejscowości Wierzchowice w gminie Wielka Wieś. Przez dolinę przepływa potok Kluczwoda, uchodzący do Rudawy. Natura obdarzyła ten teren niezwykle różnorodnością krajobrazu, w postaci licznych dolin, wąwozów ze skałami wapiennymi, jaskiń oraz źródeł krasowych. Ponadto w Dolinie Kluczwody znajdują się takie jaskinie jak Mamutowa oraz Wierzchowska. Na obszarze gminy Wielka Wieś dominują gleby wytworzone z lessów (głównie brunatne oraz płowe). Płaskie dna dolin zajmują mady wytworzone z mułków lessowych. Natomiast zbocza dolin, w wyniku procesów erozyjnych charakteryzują się występowaniem żyznych gleb brunatnych [6,7].

1.4. Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) to instrumentalna technika analityczna korzystająca ze zjawiska absorpcji promieniowania przez wolne atomy metali. Atomy każdego pierwiastka pochłaniają promieniowanie o charakterystycznych dla siebie długościach fal.

Działania pomiarowe rozpoczynają się wprowadzeniem próbki do aparatu za pomocą atomizera. Kolejno następuje pomiar absorbancji, na podstawie której oblicza się stężenie badanego analitu. W tym celu wymagane jest wykonanie krzywej kalibracyjnej (wzorcowej) [8].

Kluczowym etapem procedury analitycznej w ASA jest dobór atomizera, gdyż wpływa to na czułość i prawidłowość oznaczenia. W zależności od dokonanego wyboru wyróżnia się także różne rodzaje tej metody. Do najistotniejszych atomizerów zalicza się: płomieniowe, wodorkowe (zimnych par) oraz elektrotermiczne [8,9].

Wolne atomy powstają w procesie atomizacji pod wpływem temperatury. Absorbują promieniowanie o takiej samej długości fali jak to emitowane przez wzbudzone atomy tego samego pierwiastka (prawo Kirchoffa).

Promieniowanie absorbowane przez wolne atomy wytwarzane jest przez specjalne lampy. Jedną z najczęściej stosowanych jest lampa z katodą wnątkową, która składa się z katody pokrytej warstwą metalu (do oznaczania którego jest przeznaczona) oraz anody. Elektrody są zamknięte w cylindrze wypełnionym gazem szlachetnym. We wnętrzu pracującej lampy dochodzi do jonizacji gazu, który następnie ulega rozładowaniu na katodzie, co powoduje przejście atomów w stan wzbudzony i emisję charakterystycznego promieniowania [8].

Technika ASA pozwala z wysoką selektywnością oznaczać ok. 70 pierwiastków. Wśród wad tej metody należy wymienić konieczność posiadania wielu lamp (osobna do każdego pierwiastka), utrudnione oznaczanie pierwiastków w wysokich stężeniach, jak również możliwość występowania interferencji i zakłóceń atomizacji [9].

2. Metodyka

2.1. Rodzaj próbek

Próbki gleby pobierano w Dolinie Kluczwoady, która – jak wcześniej wspomniano – leży na terenie charakteryzującym się licznym występowaniem skał wapiennych.

Materiał glebowy pobrano stalową łopatką w trzech różnych miejscach odległych od siebie o około 500 m z trzech głębokości:

- 0-7 cm
- 7-14 cm
- 14-21 cm

Pierwszą próbkę pobrano z leśnej polany usytuowanej na poziomym terenie, który porastała gęsta, wysoka roślinność. Kolejny pobór wykonano w lesie liściastym, również na płaskim obszarze. Trzecia próbka została pobrana na łące zlokalizowanej na stromym wzniesieniu.

Próbki pobierane były do plastikowych pojemników (dopuszczonych do kontaktu z żywnością), które przystosowano do przechowywania i transportu gleby (otwory w pokrywie pojemnika, umożliwiające swobodny dostęp powietrza do próbki).

2.2. Przygotowanie próbek

Próbki po dostarczeniu do laboratorium suszono przez 2 dni w suszarce w temperaturze 70°C w otwartych pojemnikach. Po wstępnym wysuszeniu gleby, utarto ją w moździerzu porcelanowym, a następnie pozostawiono do dalszego suszenia na 5 dni w tych samych warunkach. Kolejnym etapem było odważenie ok. 1 g materiału glebowego na wadze analitycznej. Następnie przenoszono naważkę

ilościowo do kolby Erlenmayera i zalewano 40 ml 0,01 mol/l CH_3COOH , po czym próbki poddano wytrząsaniu przez okres 1 godziny (100 cykli/min, amplituda – 5 mm) na wytrząsarce marki elpan type 358S. W dalszej kolejności próbki odwirowywano przez 5 min przy prędkości obrotów 2000/min. Po zebraniu frakcji z nad osadów glebowych poddano je badaniu na obecność wapnia metodą ASA przy pomocy aparatu marki PERKIN ELMER 3110 stosując długość fali 422,7 nm i wielkość szczeliny monochromatora równą 0,70 nm.



a. **b.** **c.**

Rys.2 Zdjęcie próbek z leśnej polany z kolejnych głębokości po wysuszeniu i utarciu w moździerz.



a. **b.** **c.**

Rys.3 Zdjęcie próbek z lasu z kolejnych głębokości po wysuszeniu i utarciu w moździerz.



a. **b.** **c.**

Rys.4 Zdjęcie próbek z polany na wzniesieniu z kolejnych głębokości po wysuszeniu i utarciu w moździerz.

3. Wyniki i dyskusja

Tabela.1 Zawartość wapnia w badanych próbkach gleby. Próbki 1, 2, 3 to kolejno próbki pobrane na leśnej polanie, w lesie i łące na stromym wzniesieniu. Oznaczenie a, b, c to głębokość pobierania próbek, gdzie a: 0-7; b: 7-14, c: 14-21 cm.

Próbka		Stężenie Ca ²⁺ w wyciągu glebowym [mg/l]	Zawartość Ca dostępnego dla roślin w badanej glebie [g/kg]	Uśredniona zawartość Ca dostępnego dla roślin w badanej glebie [g/kg]	% Ca dostępnego dla roślin w badanej glebie
1	a	72,91±0,66	2,92	3,33	0,29
	b	89,16±0,15	3,57		0,36
	c	87,28±0,09	3,49		0,35
2	a	74,76±0,64	2,99	3,61	0,30
	b	127,7±0,12	5,11		0,51
	c	67,95±0,09	2,72		0,27
3	a	70,12±0,06	2,80	2,78	0,28
	b	71,66±1,29	2,87		0,29
	c	66,49±0,57	2,66		0,27

Zawartość wapnia dostępnego dla roślin w badanych glebach waha się od 0,27 do 0,51%. Całkowita zawartość wapnia w glebie może być jednak dużo wyższa ze względu na obecność nierozpuszczalnych soli wapnia. Można przypuszczać, że tego typu związki w ziemiach doliny Kluczwody występują w znacznej ilości, ponieważ gleby te powstały na podłożu wapiennym. Aby to potwierdzić należałoby poszerzyć zakres badań również o oznaczenie wapnia całkowitego w próbce.

Analizując wyniki można zauważyć, że środkową partię badanego profilu charakteryzuje największa zawartość wapnia, natomiast partia pobrana z głębokości od 14 do 21 cm wykazuje najmniejsze stężenia tego pierwiastka. Do czynników, które mogą mieć na to wpływ zalicza się m.in. strukturę i pH gleby oraz intensywność wymywania wapnia z wyższych warstw gruntu [10].

Próbka nr 3 pod względem ilości wapnia wykazuje wysoką homogeniczność badanego profilu. Przyczyną może być pochyłość terenu, z którego została pobrana próbka. Nachylenie terenu powoduje intensywniejsze rozmywanie, wymywanie i odprowadzanie cząstek mineralnych, przez wody, które płyną podczas ulewnych deszczy nad i pod ziemią. Aby potwierdzić tę hipotezę należałoby również zbadać pod tym kątem glebę u podnóża wzniesienia.

Podwyższona zawartość wapnia w próbce pobranej w lesie w stosunku do gleb pobranych na łąkach może być spowodowana, tym, że rozkładająca się materia organiczna, której na terenach leśnych jest więcej, oddaje wapń do gleby w postaci rozpuszczalnych związków.

Tabela.2 Poziom wymywanego wapnia w glebach w zależności od pochodzenia [11,12].

Pochodzenie gleby	Podłoże, na którym powstała gleba	Głębokość pobierania próbki [cm]	Poziom wymywanego Ca [g/kg]
Tatrzański PN	bezwęglanowe	0-20	0,95
Babiogórski PN	węglanowe	0-15	9,56
Kotlina Orawsko-Nowotarska	pośrednie	0-20	3,13
Pieniński PN	węglanowe	0-20	163,48
Zielona Góra – Centrum	-	0-30	9,52
Zielona Góra – Osiedle Piastowskie (plac budowy)	-	6-20	48,94
Dolina Kluczwody	-	0-21	3,24

W tabeli nr 2 przedstawiono poziom wymywalnego, a więc dostępnego dla roślin wapnia w glebach pobranych w różnych miejscach Polski, w tym uśredniona dla wszystkich głębokości poboru zawartość dla Doliny Kluczwody. Z zamieszczonych danych wynika, że rodzaj podłoża, na którym powstała gleba wpływa na zawartość wymywalnego w niej wapnia. Poziom wapnia w glebach Doliny Kluczwody jest zbliżony do tego w glebach powstałych na podłożu pośrednim.

Literatura

- [1] W. Bennett, Pozycja książkowa: A pictorial guide to nutrient deficiencies and toxicities in crop plants. APS Press Slide Collections, 1993
- [2] Z. Starck, Rola składników mineralnych w roślinie W: Fizjologia roślin (red. Kopcewicz Jan, Lewak Stanisław), Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002, s. 228-246
- [3] A. Szweykowska, Fizjologia roślin, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 1999
- [4] Praca zbiorowa pod redakcją naukową Saturnina Zawadzkiego: Gleboznawstwo – Podręcznik dla studentów, Wydanie IV, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa
- [5] Strona internetowa: Tygodnik Poradnik Rolniczy, Kalinowski M.: Niezastąpiony wapń, Polskie Wydawnictwo Rolnicze Sp. z.o.o. [<http://www.tygodnik-rolniczy.pl/articles/Agroporady/niezastapiony-wapn/>], Dostęp: 23.10.2016
- [6] Strona internetowa: Centralny Ośrodek Turystyki Górskiej PTTK: Szlaki turystyczne Małopolski [<http://malopolska.szlaki.pttk.pl/1142-pttk-malopolska-dolina-kluczwody/>], Dostęp: 30.10.2016
- [7] Strona internetowa Gminy Wielka Wieś: Charakterystyka Gminy Wielka Wieś [<http://www.wielkawies.pl/charakterystyka-gminy/>], Dostęp: 30.10.2016
- [8] W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 2002
- [9] J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009
- [10] K. Konecka-Betley, Rozmieszczenie wapnia i magnezu w profilu gleb wytworzonych z gliny zwałowej jako jeden ze wskaźników typologicznych, Roczniki gleboznawcze T. XII, Warszawa 1962
- [11] M. Gąsiorek, P. Nicia, Zawartość wybranych makroelementów w glebach młak o zróżnicowanym trofizmie, Woda – Środowisko - Obszary Wiejskie, t. 10 z. 1 (29), 2010
- [12] A. Greinert, Studia nad glebami obszaru zurbanizowanego Zielonej Góry, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2003