

POROVNANIE METÓD MONITORINGU ACIDIFIKÁCIE PÔD

Miroslav BADIDA - Tomáš JEZŇÝ

COMPARISON OF METHODS OF MONITORING SOIL ACIDIFICATION

ABSTRAKT

Pôda patrí k základným zložkám životného prostredia, pričom má špecifické postavenie s pohľadu svojho systému zloženia. Pre ľudstvo pôda predstavuje nie len rozhodujúci prírodný zdroj ale súčasne aj ekonomický a eko-sociálny potenciál. Zhoršujúca situácia v oblastiach acidifikácie pôd poukazuje na dôležitosť monitoringu pôd a zabezpečovaním ochranných a nápravných opatrení na zmiernenie negatívnych vplyvov acidifikácie pôd na životné prostredie a človeka. Súčasne trendy rozvoja technológií umožňujú zabezpečiť presnejšie monitorovanie a včasnú identifikáciu nežiaducej situácie v životnom prostredí.

KLúčové slová: Pôda, acidifikácia, monitoring, meranie

ABSTRACT

Land belongs to the essential elements of the environment, and has a specific position with a view of its composition. For humanity land represents not only a crucial natural resource, but at the same time economical and eco-social potential. The deteriorating situation in the areas of soil acidification highlights the importance of monitoring and ensuring soil protection and remedial measures to mitigate the adverse effects of soil acidification on the environment and humans. Current trends of development technologies in order to more accurately monitoring and early identification of adverse situations in the environment.

Key words: Soil acidification, monitoring, measurement

ÚVOD

Pôda na rozdiel od ostatných zložiek prírodného prostredia má špecifické postavenie, pretože predstavuje trojfázový systém (pevná, kvapalná a plyná fáza), obsahuje minerály a organický podiel, taktiež sa vyznačuje dynamickými, pozvoľne sa meniacimi až prakticky stabilnými vlastnosťami pôd.

Do pôdy sa dostáva mnoho cudzorodých látok, ktoré môžu negatívne ovplyvňovať štruktúru pôd, chemické a fyzikálne zloženie, úrodnosť pôd, a ďalšie dôležité vlastnosti, najmä kvalitu povrchových a podzemných vôd, ktoré sú úzko spojené s pôdami. Najčastejšími rizikovými látkami, ktoré sa dostávajú do pôd sú: kovy a ich zlúčeniny, organické látky, ropné produkty a pesticídy.

K významným chemickým faktorom, ktoré s pohľadu životného prostredia je potrebné v pôdach sledovať možno zaradiť acidobázické stavy pôd. Pôdna acidifikácia je pojem, ktorý je používaný na indikáciu acidobázických reakcií v pôdach. Mnoho chemických a biochemických reakcií prebieha len za určitých špecifických podmienok pH. Tieto reakcie vplývajú na rozklad minerálnych a organických látok, tvorbu ťažkých minerálov, mobilizáciu chemických prvkov a tým aj ich prístupnosť pre rastliny.

1 ACIDOBÁZICKÁ DEFINÍCIA pH PÔDY

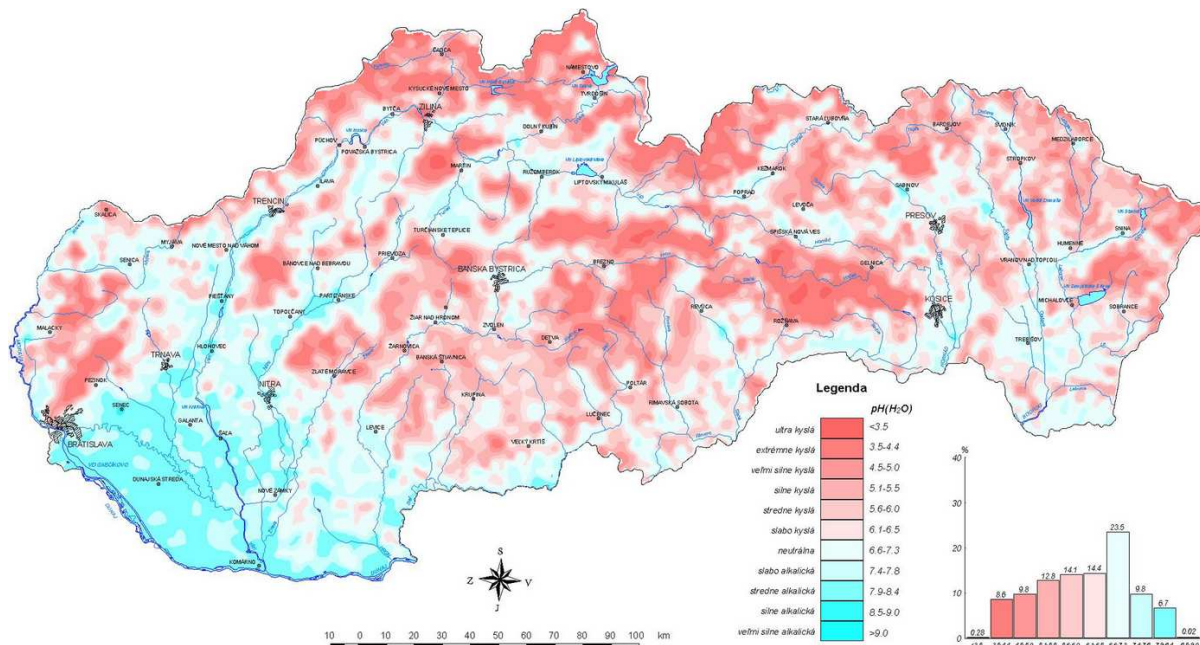
Acidobázické reakcie prebiehajúce v pôdnych komplexoch sú charakterizované na základe iónového súčinu vodného roztoku čistej vody. Kyslosť, acidita alebo vodíkový exponent je charakterizované číslo, ktorým vodný roztok reaguje kyslo alebo zásadito. Záporný dekadický logaritmus koncentrácie vodíkových iónov označovaný ako pH. Hodnoty pH môžu byť v rozsahu 0 - 14. Roztoky s hodnotou pH od 0 - 7 sú kyslé roztoky. Neutrálné roztoky majú hodnotu pH = 7, zásadité roztoky od 7 - 14. Čím je hodnota pH menšia, tým je roztok kyslejší a naopak. Hodnota pH je mierou obsahu vodíkových alebo hydroxidových iónov.

Súčin koncentrácií iónov H_3O^+ a OH^- je vo vodných roztokoch vždy konštantný. Je označovaný ako iónový súčin vody a získava hodnotu 10^{-14} . V čistej vode je látková koncentrácia oboch iónov rovnaká: 10^{-7} . To zodpovedá pH = 7. Kyslosť vzniká prebytkom katiónov H_3O^+ . Zvýšením ich koncentrácie na stonásobok, čiže 10^{-5} , zodpovedá pH = 5. Zásaditosť je prebytok hydroxylových iónov na úkor oxóniových. Aktivita vodíkových iónov vodného roztoku je teda vždy daná aj aktivitou hydroxidových iónov. Preto sa používa aktivita vodíkových iónov nielen ako miera pre kyslý charakter roztoku, ale aj ako miera pre zásaditý charakter roztoku. V pôdnom roztoku rozpustené kyseliny a koloidy acidoidného charakteru uvoľňujú vodíkové ióny, ktoré sa zlučujú s rozpustenými zásadami a koloidmi bazoidného charakteru. Čo v praxi znamená, že pôdna reakcia je daná rovnovážnym stavom medzi disociáciou vodíkových iónov. Vodíkové ióny v pôde sú prítomné v pôdnom roztoku (aktuálna forma) a adsorbované na pôdny koloidný komplex (potenciálna forma). Obidve formy sú vzájomne závislé podľa Donnanovej rovnice membránovej rovnováhy. [1]

Kyslosť alebo alkalita pôdy sa vyjadruje buď ako kyslá, alebo alkalická reakcia hodnotou pH, alebo ako titračná hodnota kyslosti alebo alkality pôdy v mmol H^+ alebo Na^+ na kg zeminy. Tento druhý spôsob sa spravidla používa pri stanovení kyslosti a výmenne alkality. Vodíkové ióny a ich koncentrácia v rozpustenom i adsorbovanom stave silne ovplyvňujú procesy vzniku a vývoja pôdy. Pri zvetrávaní minerálov hornín adsorpcia a difúzia vodíkových iónov vyvoláva hydrolytický rozklad minerálov a deštrukciu koloidov. Alkalická reakcia má za následok zvýšenie náboja acidoidných a prebitie náboja amfolitoidných koloidov. Dochádza k peptizácii a migrácii pôdných koloidov. Význam koncentrácie vodíkových iónov pre úrodnosť pôdy spočíva v tom, že pH ovplyvňuje: adsorpciu a desorpciu katiónov rastlinných živín, rozpustnosť iónov a zlúčenín pôsobiacich toxicky na rastliny, činnosť a zloženie mikroorganizmov v pôde, štruktúru pôdy

a tým i ďalšie fyzikálne vlastnosti. Preto pH medzi najčastejšie stanovované ukazovatele pôdnej úrodnosti. Protónové ióny (H^+) v nadbytku majú toxický vplyv na rastliny. Pri kyslých pôdach prevláda koncentrácia H^+ iónov, a pri alkalických pôdach prevládajú OH^- ióny. Na základe relatívneho stupňa acidity pôdy sa rozdeľujú na niekoľko tried kyslosti alebo alkality. Acídne pôdy sú obyčajne prítomné v humídnych oblastiach. Tieto pôdy môžu obsahovať aj väčšie množstvo rozpustných foriem Al, Fe a Mn. Alkalické pôdy sa vyskytujú prevažne v arídnych alebo semiarídnych oblastiach. Vývoju kyslých alebo alkalických reakcií v pôdach môže prispievať pomerne veľa zlúčenín. Anorganické a organické kyseliny, ktoré sú produkované priamo v pôdach, alebo sú do pôd vnášané, sú obvyklé zložky, ktoré vplyvajú na zvyšovanie kyslosti. Veľmi významnú funkciu pri tvorbe acidity pôd má hliník. Ílové častice pôd sú vystavené interakcií s H^+ iónmi. Tieto ílové častice protónovými iónmi nasýtené, podliehajú rozkladu. Protónové ióny penetrujú do oktaedrických pozícií ílov a nahrádzajú Al ióny. Uvoľnené Al ióny sú adsorbované ílovými komplexami a tvoria sa zmiešané H-Al-ílové komplexy. Táto reakcia závisí od koncentrácie hliníka (Al- potenciál).

Iným zdrojom kyslých reakcií môže byť prítomnosť CO_2 , ktorý vzniká prejavmi rastlín. Vo vode za prítomnosti CO_2 vzniká kyselina uhličitá, ktorá tiež vplyva na aciditu. Na produkciu H^+ iónov v pôdach môžu ďalej vplyvať kyslé zrážky, rozklad pyritu, a aplikácia fyziologicky kyslých priemyselných hnojív. Kyslé zrážky sú spôsobené premenou oxidov dusíka a síry na silné kyseliny. V skutočnosti je tento proces prirodzený a vyskytuje sa často vo vulkanických oblastiach. Oxidy uhlíka, dusíka a síry sa uvoľňujú do ovzdušia z aktívnych vulkánov a môžu prispievať k vzniku kyslých dažďov. Avšak v súčasnosti v dôsledku priemyselnej činnosti, spaľovania fosílnych palív a dopravy, sa v globálnom meradle produkujú v nadbytku a dotujú atmosféru. Takto môžu vplyvať na vznik kyslých dažďov a acidifikáciu pôd. [2]



Obr. 1 mapa pôdnej reakcie (pH) v SR [3]

2 FORMY PÔDNEJ REAKCIE

Niektoré koloidné zložky pôd môžu mať v závislosti od pH kladné alebo záporné náboje, čo významne vplyva na sorpčné procesy v pôdach a ióno-výmenné reakcie, keďže v závislosti od pH môžu pútať alebo uvoľňovať katióny aj anióny. Hodnota pH pôdy môže byť meraná rôznymi spôsobmi: vo vodnom výluhu, vo vodnej suspenzii, v suspenziách pôda - roztok KCl, pôda - roztok $CaCl_2$.

Pôdnu reakciu podľa povahy možno teda rozdeliť nasledovne:

- **AKTÍVNA REAKCIA**

Aktívna reakcia, je zapríčinená voľnými iónmi vodíka v pôdnom roztoku. Je stanovovaná vo vodnom výluhu alebo vo vodnej suspenzii potenciometricky a vyjadrovaná v jednotkách pH (pH_{H_2O}). Pri pôdach v geografických pásmach Slovenskej republiky sa pohybujú v rozmedzí 5 – 7 pH. Táto forma reakcie bezprostredne vplyva na biochemické procesy v pôde.

- **VÝMENNÁ REAKCIA**

Výmenná reakcia je zapríčinená viazanými iónmi vodíka (hliníka) na pôdny koloidný komplex (PKK, pevnú časť pôdy), ktoré sa môžu za určitých podmienok uvoľňovať z pôdnych koloidov do pôdneho roztoku a tým zvyšovať aktívnu formu reakcie. Výmennú reakciu možno definovať ako schopnosť pôdy meniť pH roztoku neutrálnych solí/najčastejšie 1 M; 0,2 M; 0,1 M KCl a 0,01 M $CaCl_2$. Pri stanovení tejto reakcie dochádza k výmene iónov vodíka /hliníka/ viazaných na pôdny koloidný komplex katiónmi neutrálnych solí. [4] Charakteristika množstva acidifikácie pôd podľa aktívnej reakcie popísaná v tab. 1.

Tab. 1 Charakteristika hodnotenia acidifikácie pôd podľa aktívnej reakcie

pH_{H_2O}	Hodnotenie pôdy
do 3,5	ultra kyslá
3,6 – 4,4	extrémne kyslá
4,5 – 5,0	veľmi silne kyslá
5,1 – 5,5	silne kyslá
5,6 – 6,0	stredne kyslá
6,1 – 6,5	slabo kyslá
6,6 – 7,3	neutrálna
7,4 – 7,8	slabo alkalická
7,9 – 8,4	stredne alkalická
8,5 – 9,0	silne alkalická
nad 9,0	veľmi silne alkalická

3 METÓDY STANOVOVANIA PH V PÔDACH

Pôdnu reakciu pH možno stanovovať dvoma spôsobmi:

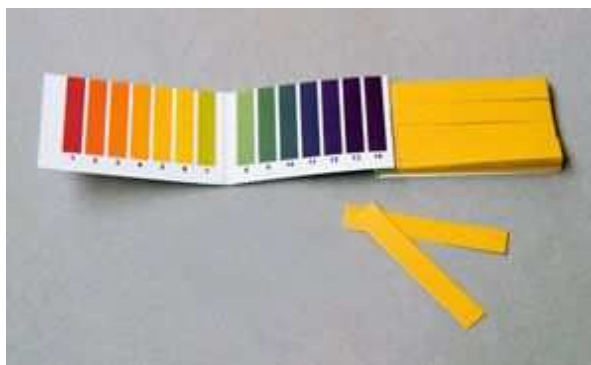
- kolorimetricky,
- elektrometricky.

KOLORIMETRICKÉ STANOVENIE pH

Niektoré organické látky menia usporiadanie dvojitých väzieb v molekule v závislosti od pH prostredia, čo sa prejavuje zmenou zafarbenia roztoku. Takéto látky sú charakterizované ako acidobazické indikátory. Kolorimetrické stanovenie pH je založené na tom, že acidobazické indikátory zmenou koncentrácie iónov vodíka (v určitých oblastiach pH) menia svoju farbu. Pri reakcii indikátora s roztokom dochádza k farebným zmenám, čo na základe porovnania s referenčnou stupnicou možno určiť pH v roztoku (obr. 2).

Z indikátorov najčastejšie používaných pre orientačne stanovenie pH pôdnej reakcie je univerzálny indikátor, ktorý navrhli F. Čúta a K. Kámen. Tento indikátor umožňuje stanoviť pH roztokoch v rozpätí pH 1 - 13 s presnosťou 0,2 pH. Používajú sa aj ďalšie indikačné látky s ktorých sú najznámejšie hlavne tieto:

- lakmus prechádza z kyslej červenej formy na zásaditú modrú,
- fenolftaleín prechádza z kyslej bezfarebnej formy na zásaditú fialovú oblasť pH 8,0 - 9,8,
- metylová oranž (metyloranž) prechádza z kyslej oranžovej formy na zásaditú žltú v oblasti pH 3,1 - 4,5,
- metylová čereň prechádza z kyslej červenej formy na zásaditú žltú v oblasti pH 4,4 - 6,3,
- bromtymolová modrá prechádza z kyslej žltej formy na zásaditú modrú v oblasti pH 6,0 - 7,6,
- tymolová modrá prechádza z kyslej červenej formy na zásaditú žltú v oblasti pH 1,2 - 2,8,
- metylová žltá prechádza z kyslej červenej formy na zásaditú žltú v oblasti pH 2,9 - 4,0,
- tymolftaleín prechádza z kyslej bezfarebnej formy na zásaditú modrú v oblasti pH 9,3 - 10,5,
- kongočereň prechádza z kyslej modrej formy, cez neutrálnu červenú na zásaditú oranžovú.



Obr. 2 Univerzálna indikátorová súprava

Kolorimetrická metóda je zastaralá, málo presná a odporúča sa na stanovenie pH v teréne, kde je potrebné okamžité riešenie a zmiernenie negatívnych environmentálnych vplyvov pôsobenia látok.

ELEKTROMETRICKÉ STANOVENIE pH

Elektrometrické (potenciometrické) stanovenie pH je založené na meraní elektromotorického napätia galvanického článku, ktorý vzniká spojením indikačnej elektródy ponorenej do skúmaného roztoku s porovnávacou elektródou (ktorej potenciál je stály a nezávisí od pomerov v skúmanom roztoku). Elektromotorické napätie článku sa meria pH-metrom (voltmetrom). Pretože potenciál porovnávacej elektródy /Epor/ je stály a nezávisí od pomerov v skúmanom roztoku, udáva rozdiel elektromotorického napätia článku /E/ a potenciálu porovnávacej elektródy potenciál indikačnej elektródy /Eind /, $E = E_{por} - E_{ind}$ čiže $E_{ind} = E_{por} - E$.

Z uvedeného vzťahu je zrejmé, že na meranie pH je nutné používať dve elektródy rôzneho typu - meraciu a porovnávaciu. V súčasnom období ako meracie elektródy sú používané sklenené elektródy, ktoré sú schopné merať pH v rozsahu 0 - 9. Na meranie pH alkalickéjšej suspenzie /roztoku/ je potrebné používať špeciálne sklenené elektródy, ktoré majú sodné sklo nahradené lithným sklom. Ako porovnávaciu elektródu sa najčastejšie používa kalomelová Potenciálny rozdiel medzi indikačnou a porovnávacou elektródou je meraný pH-metrami rôzneho typu a rôznej konštrukcie no vo všeobecnosti podstata elektrometrickeho pH je pH metrov obdobná. Potenciometrická metóda dáva najspoľahlivejšie a najpresnejšie výsledky. [5]

ZÁVER

Hodnoty pH sú obvykle najčastejšie meranými parametrami v pôdach. Sú však merané rôznym spôsobom, ktoré majú svoje ohraničenia, prednosti aj nedostatky. Prakticky väčšinou sa meria pH hodnota v pôdnom roztoku, tento parameter je ťažko merateľný a reprodukovateľný a súčasne je časovo variabilný.

Iným problémom, ktorý treba brať do úvahy pri štúdiu acidifikácie je skutočnosť, že pH sa mení sezónne. Počas sezóny so suchým počasím vstupujúce kyslé zložky (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) nie sú z povrchu pôd odstraňované perkolujúcimi vodami. Táto zvýšená koncentrácia sa neodrazí v znížení pH meraného vo vode. Ak sú soli odstraňované počas vlhkej periódy, pH sa zvýši. Tento zriaďovací efekt vedie ku zvýšeniu hodnoty pH pôdneho roztoku. V oblastiach pôdoznalectva a monitoringu pôd sú uprednostňované merania pH v roztokoch soli (napr. 0,01M CaCO_3 alebo 0,1M KCl) čím je zabezpečená stabilita roztoku ako aj vierohodnosť meraní.

Hodnota pH závisí najmä od pôdneho typu a geologického zloženia pod orminej - materskej - horniny. Nesprávnym hospodárením (jednostranné hnojenie), vplyvom imisií z prostredia (priemyselné exhaláty, kyslé dažde) hodnota pH pôdy sa môže značne meniť. V súčasnosti prebieha najmä okysľovanie pôd. Zmena hodnoty pH ovplyvňuje prijateľnosť živín, činnosť mikroorganizmov v pôde a možnosť výnosnosti s pestovania jednotlivých plodín. Celkovo acidifikácia pôd je vo väčšine prípadov negatívny jav zasiahnutého životného prostredia.

POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol na základe získania poznatkov KEGA č. 049 TUKE-4/2012

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] [on-line] Available on - URL: www.fyzickageografia.sk/geovedy/texty/pisut.pdf<[cit.: 2013- 11-26]
- [2] [on-line] Available on - URL: www.banskeodpady.sk/?q=node/101<[cit.: 2013- 11-26]
- [3] ČURLIK, J. – ŠEFČIK, P., 1998: Atlas map SR - Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy. [on-line] Available on - URL: www.vupop.sk/dokumenty/rozne_atlas_pod_SR.pdf<[cit.: 2013- 11-26]
- [4] [on-line] Available on - URL: <http://www.kpg.fapz.uniag.sk/upload/navodynacvika.pdf> <[cit.: 2013- 11-26]
- [5] [on-line] Available on - URL: www.fyzickageografia.sk/geovedy/texty/pisut.pdf<[cit.: 2013- 11-26]
- [6] [on-line] Available on - URL: http://www.gsurba.sk/pdf/pk/8/prot_reakcie.pdf<[cit.: 2013- 11-26]
- [7] BADIDA, M. – LADOMERSKÝ, J. – KRÁLIKOVÁ, R. – SOBOTOVÁ, L. – BARTKO, L.: Základy environmentalistiky. ELFA, s.r.o, Košice, 2013, 268 s., ISBN 978-80-8086-219-0
- [8] TOMÁŠ, J. – HRONEC, O. – A KOL.: Poškodzovanie pôd a rastlín ľudskými činnosťami. STU v Nitre, 2007, 110 s., ISBN 978-80-8069-902-4
- [9] FARGAŠOVÁ, A.: Environmentálna toxikológia a všeobecná biotoxikológia. ORMAN Bratislava, 2008, 348 s. ISBN 789-80-969675-6-8
- [10] KISLY, G.: Environmental engiering Mc GRAW-HILL International editions, New York, 1995, 979 s., ISBN 0-07-116424-3

ADRESY AUTOROV:

Dr. h.c. prof. Ing. **Miroslav BADIDA**, PhD., Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Katedra environmentalistiky Park Komenského č. 5, 042 00 Košice, Slovenská republika, e-mail: miroslav.badida@tuke.sk

Ing. **Tomáš JEZNY**, Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Katedra environmentalistiky Park Komenského č. 5, 04200 Košice, Slovenská republika, e-mail: tomas.jezny@tuke.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.