

Roman Pieprzka*

FORMY WODNOROZPUSZCZALNE I WYMIENNE GLINU W GLEBACH LEŚNYCH PARKU NARODOWEGO GÓR STOŁOWYCH

THE WATERSOLUBLE AND EXCHANGEABLE Al FORMS IN FOREST SOILS OF GÓRY STOŁOWE NATIONAL PARK

Słowa kluczowe: glin, gleby górskie, zakwaszenie gleb.

Key words: Al forms, forest soils, soil acidification.

Soil acidification leads to release of Al forms from sorption complex to soil solution. The presence of Al ions is responsible for plant damages and forest decline. Ecological disasters in mountainous regions (especially in Góry Izerskie) are caused by excessive acidification of soil environment and Al ions which amount increases when pH decreases. Al³⁺ ions are the most dangerous from all forms of Al because it works toxically for plants. The presence of the water-soluble and exchangeable Al forms was investigated in forest soils of the Góry Stołowe National Park by HPLC/IP method. Al³⁺ occurred in the greatest amount in KCl solutions. On the other hand Al (X)¹⁺ form dominated in water. It can be concluded that the majority of water-soluble and exchangeable forms of Al were present in soil sorption complex. Al forms extraction by water can be compared to Al forms occurring in normal environmental conditions and extraction by potassium chloride describes potential risk in the case of stronger disturbance of natural conditions in soils.

1. WPROWADZENIE

Zakwaszenie gleb stanowi poważny problem głównie w glebach leśnych w obszarach górskich [Drabek i in. 2005, Walna i in. 2005, Muder, Stein 1994, Rosseland i in. 1990]. Przyczynia się ono do zaburzenia równowagi jonowej w środowisku glebowym oraz obumierania roślin. Skutki zakwaszenia gleb i obecności jonów glinu są szczególnie widoczne

* *Mgr inż. Roman Pieprzka – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław; e-mail: roman.pieprzka@up.wroc.pl; tel.: 71 320 56 04.*

na obszarach, gdzie z łatwością można dostrzec występowanie niekorzystnego zjawiska, jakim jest wymieranie lasów [Kozak i in. 1998, Boruvka i in. 1999, 2005, Drozd i in. 1998, Drabek i in. 2005]. Proces ten jest dostrzegalny m.in. w Górach Izerskich, które stanowią barierę orograficzną dla zanieczyszczeń „kwaśnych” z Czech i Polski.

Obecność jonów glinu Al^{3+} oraz niskie pH przyczynia się do uruchomienia metali ciężkich w glebie [Berggren 1992]. Wzrost rozpuszczalności tych pierwiastków stanowi poważne zagrożenie dla wielu roślin, a także dla wód gruntowych i powierzchniowych.

Gleby Sudetów, wytworzone w głównej mierze ze zwietrzelin kwaśnych skał macierzystych, bogate w krzemionkę i związki glinu, a ubogie w składniki o charakterze zasadowym, cechują małe zdolności do buforowania kwaśnego odczynu. Zakwaszenie tych gleb jest, więc cechą naturalną, ale często, na skutek działalności człowieka, następuje wzrost obecności jonów wodorowych i glinowych w roztworze glebowym.

W ostatnich latach, mimo wyraźnego ograniczenia emisji tlenków azotu i siarki, nie obserwuje się natychmiastowego zażegnania problemu zakwaszenia gleb, ponieważ substancje zakwaszające nagromadzone w glebie wciąż ulegają powolnemu uruchomieniu i stanowią potencjalne zagrożenie dla ekosystemów [Boruvka i in. 2007].

Uważa się, że wymieranie lasów na skutek obecności jonów Al^{3+} w podłożu wywołane jest toksycznym wpływem tego pierwiastka na system korzeniowy roślin. Objawem działania glinu jest zahamowanie wzrostu korzeni i zmiany w ich morfologii, czego skutkiem może być zahamowanie pobierania składników pokarmowych i spowolnienie wzrostu roślin. Jony glinu mogą mieć także wpływ na gospodarkę elektrolitową roślin i właściwą proporcję jonów w ich strukturach komórkowych przez blokowanie lub uwalnianie określonych kationów czy anionów podczas procesu wymiany jonowej [Filipek 1988; Barszczyk i in. 1983]. Wraz z silnym zakwaszeniem gleb ujawnia się nadmierna ilość glinu, który hamuje procesy podziału komórkowego w korzeniach, uszkadza enzymy rozkładające wielocukry, zmniejsza proces oddychania komórkowego, utrudnia proces transportu oraz pochłaniania i przyswajania wapnia, magnezu, fosforu i wody. Zakwaszenie gleb wywołuje także znaczne zmiany aktywności mikrobiologicznej gleby.

Celem badań było określenie wybranych właściwości gleb górskich Parku Narodowego Gór Stołowych i analiza zawartości określonych form Al w glebie. Badania form glinu przeprowadzono opierając się na jednej z podstawowych analiz zawartości Al w glebach, jaką jest jego ekstrakcja roztworem KCl. Zakłada się, że tego typu analiza jest miarą toksyczności jonów glinu uruchamianych w glebie.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Park Narodowy Gór Stołowych znajduje się w południowo-zachodniej części Polski, w woj. dolnośląskim (rys. 1). Badania gleboznawcze na tym obszarze prowadzono na materiale glebowym pobranym z 6 profilów glebowych.



Rys. 1. Schemat miejsca poboru próbek–Park Narodowy Gór Stołowych

Fig. 1. Map of the sampling area–The Stołowe Mountains National Park

W większości przypadków gleby zakwalifikowano do gleb brunatnych kwaśnych oraz gleb biellicowych, wytworzonych z różnych rodzajów skały macierzystej. Były to: granit z rejonu Kudowy Zdroju oraz piaskowiec o lepszczu kwarcowym i czerwony spągowiec z okolic Radkowa.

Dominującym gatunkiem drzew występującym na badanych glebach był świerk. Badania prowadzono zarówno w lasach iglastych, jak i mieszanych.

Do badań laboratoryjnych przeznaczono próbki ze wszystkich poziomów diagnostycznych. Powietrznie suche próbki gleby przesiano przez sита o średnicy oczek 2 mm. Podstawowe analizy wykonano zgodnie z metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych.

W materiale glebowym oznaczono odczyn w wodzie i w KCl potencjometrycznie, skład granulometryczny, kwasowość wymienną i glin wymienny oraz wodnorozpuszczalne i wymienne formy glinu.

Zawartości form glinu w profilach glebowych oznaczano w różnych czynnikach ekstrahujących. Roztworami użytymi do analiz były woda dejonizowana oraz 0,5-molowy roztwór chlorku potasu (przy pH równym 5,8). W obu wypadkach stosunek masa gleby: objętość roztworu wynosił 1:10, a czas mieszania próbek – 24 godziny. Następnie roztwory były odwirowywane (20 min i 13 500 rpm) i filtrowane (użyto filtrów chromatograficznych o średnicach porów rzędu 0,45µm). Tak oczyszczone próbki oznaczono pod względem zawartości różnych jonów glinu metodą HPLC/IC. Zastosowana metoda polega na rozdzieleniu poszczególnych jonów glinu na podstawie wartości ich ładunku dodatniego.

Budowa instrumentu HPLC została dokładnie opisana przez Drabka i współautorów [2005].

Metoda HPLC/IC umożliwia rozdział form Al do trzech różnych grup, zgodnie z ich ładunkiem elektrycznym: $Al(X)^{1+}$; $Al(Y)^{2+}$ i Al^{3+} .

3. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

3.1. Skład granulometryczny

Badane gleby cechował zróżnicowany skład granulometryczny, z dominacją piasku gliniastego i gliny piaszczystej, ze znaczną zawartością części szkieletowych, których ilość zwiększała się w profilu glebowym wraz z głębokością. Zawartość części spławialnych była niewielka i wynosiła średnio 3 – 4% (tab. 1).

Tabela 1. Skład granulometryczny badanych gleb

Table 1. Mechanical composition of investigated soils

Profil	Poziom genetyczny	Miaższość poziomu [cm]	Zawartość frakcji [%]				Grupa granulometryczna
			części szkieletowe	piaski	pyły	iłły	
1	A	0–9	20	73	26	1	pg2
	AE	9–20	22	65	32	3	gp2
	B _{br}	20–50	27	97	3	0	pl2
	C	>50	40	86	13	1	ps3
2	A	0–5	49	71	27	3	gp3
	B _{br}	5–30	67	58	36	6	użg
	CR	>30	64	66	30	4	użg
3	AC	0–8	20	86	13	1	ps2
	C/R	>8	25	40	48	13	gz2
4	A	0–11	5	84	15	2	pg
	B _{br}	11–37	9	83	15	2	pg1
	CR	>37	13	62	34	3	gp1
5	E _{es}	0–7	1	92	8	0	pl
	B _h	7–16	3	84	14	1	pg
	B _{fe}	16–25	7	68	27	5	gp1
	C	>25	5	65	32	3	gp

3.2. Odczyn gleb i kwasowość wymienna

Wyniki pomiaru wartości pH w badanych glebach wykazały jednoznacznie kwaśny i silnie kwaśny charakter tych utworów glebowych (tab. 2). Odczyn badanych gleb wahał się w granicach od 3,6 do 5,4 (w H₂O) i od 2,9 do 4,4 (w KCl). Jednocześnie wartości pH generalnie zwiększały się w profilu glebowym wraz z głębokością, co było efektem malejącego wpływu materii organicznej, która przyczyniała się do zakwaszenia poziomów powierzchniowych badanych gleb. Podobną sytuację zaobserwowano w odniesieniu do kwasowości wymiennej, której wartości były największe w poziomach wierzchnich i tu wynosiły do 12 mol(+)/100g. Najmniejsze wartości kwasowości wymiennej występowały w zakresie 0,5 – 1,0 mol(+)/100g, w poziomach skały macierzystej (tab. 2).

Tabela 2. Odczyn (wartości pH), kwasowość wymienna (K_w) i glin wymienny (Al^{3+}_w) badanych gleb**Table 2.** Reaction of soils and their exchange acidity and exchangeable aluminium

Profil	Poziom genetyczny	Miąższość poziomu [cm]	pH		K_w	Al^{3+}_w
			w H_2O	w 1M KCl		
1	A	0–9	3,9	3,1	11,6	10,9
	AE	9–20	4,2	3,6	8,4	8,2
	B_{br}	20–50	4,4	4	4,6	4,5
	C	>50	4,4	3,7	4,2	4,2
2	A	0–5	4,2	3,2	3,7	3,4
	B_{br}	5–30	4,1	3,6	6,7	6,5
	CR	>30	4,2	3,8	5,8	5,7
3	AC	0–8	4,6	3,7	2,1	2,0
	C/R	>8	5,1	4	2,2	2,2
4	A	0–11	5,4	4,4	0,5	0,4
	B_{br}	11–37	5,2	4,1	1,0	1,0
	CR	>37	5,3	4,1	0,9	0,8
5	E_{es}	0–7	4,1	3,1	0,7	0,4
	B_h	7–16	3,6	2,9	7,7	6,9
	B_{fe}	16–25	4,5	4,3	1,9	1,8
	C	>25	4,6	4,4	0,9	0,8

3.3. Udział form glinu

Zawartość jonów glinu $Al(X)^+$ w badanych glebach wahała się w granicach od 5,5 do 24,0 mg/kg w KCl i od 2,5 do 20,7 mg/kg w H_2O , jony glinu $Al(Y)^{2+}$ występowały w zakresie od 0,9 do 16,9 mg/kg w KCl i od 0,4 do 8,2 mg/kg w H_2O , forma Al^{3+} natomiast mieściła się w analizowanych glebach w przedziale od 40,8 do 806,4 mg/kg w KCl i od 0,63 do 6,73 mg/kg w H_2O . Można tym samym ocenić skuteczność czynnika ekstrahującego. Roztwór KCl jest bardziej odpowiedni do analizy obecności jonów Al^{3+} w glebie, woda natomiast stanowi odpowiedni czynnik ekstrahujący w odniesieniu do jonów występujących w formie $Al(Y)^{2+}$ lub $Al(X)^+$. Potwierdza to założenie wielu badaczy, że woda dejonizowana używana jako czynnik ekstrahujący jest właściwym związkiem do imitowania warunków naturalnych, roztwór KCl zaś umożliwia zbadanie jonów glinu potencjalnie niebezpiecznych, uruchamiających w warunkach niskiego pH.

Każdy rodzaj jonów Al pośród form glinu występujących w glebach może mieć toksyczny wpływ na rośliny lub stanowić potencjalne zagrożenie dla wzrostu i rozwoju roślin. Generalnie, toksyczność glinu dla roślin zmniejsza się w następującym porządku: polimery Al_{13} (ale nie w formie fosforanowej czy krzemianowej), Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$ i $AlSO_4^+$. Uważa się, że Al związany w fluorkach lub organicznych kompleksach i $Al(OH)_3$ nie jest toksyczny [Drabek i in. 2003].

Zawartość poszczególnych jonów jest zróżnicowana w profilu glebowym. Generalnie zawartość jonów $Al(X)^+$ ekstrahowanych roztworem KCl zwiększała się w badanych glebach wraz z głębokością, zaś w próbkach analizowanych przy udziale wody ilość wyekstrahowanych jonów nieznacznie malała wraz z głębokością w profilu glebowym. Podobna zależność miała miejsce w odniesieniu do jonów glinu $Al(Y)^{2+}$ i Al^{3+} . Jest to kolejny dowód na wpływ użytego czynnika ekstrahującego warunki w środowisku naturalnym. Otrzymane wyniki badań zwracają uwagę na zależność między pH a jonami glinu. Wraz z głębokością w profilu glebowym wartość pH maleje, podobnie jak zawartość jonów glinu w roztworze wodnym (wszystkie formy). Jedynym wyjątkiem było zachowanie się jonów Al^{3+} w próbkach pobranych z profilu 5, w którym ilość obecnych jonów zwiększała się wraz z głębokością (tab. 3).

Tabela 3. Zawartość poszczególnych jonów glinu w KCl i H_2O

Table 3. The content of particular Al forms extracted by KCl and H_2O

Profil	Poziom genetyczny	Miaższność poziomu [cm]	Al_{KCl}			Al_{H_2O}		
			[mg kg ⁻¹]			[mg kg ⁻¹]		
			$Al(X)^+$	$Al(Y)^{2+}$	Al^{3+}	$Al(X)^+$	$Al(Y)^{2+}$	Al^{3+}
1	A	0–9	5,50	7,24	477,43	20,68	2,37	1,15
	AE	9–20	6,16	9,46	40,83	8,18	0,60	1,47
	B _{br}	20–50	9,24	10,74	528,91	6,18	0,43	1,41
	C	>50	–	–	–	–	–	–
2	A	0–5	8,02	4,97	564,07	9,30	1,00	3,53
	B _{br}	5–30	16,78	9,41	806,38	3,29	0,47	–
	CR	>30	7,50	0,88	31,43	–	–	–
3	AC	0–8	10,24	4,53	385,36	16,41	1,33	2,24
	C/R	>8	24,04	16,95	647,88	2,50	0,35	–
4	A	0–11	10,87	9,30	537,03	22,03	1,83	2,20
	B _{br}	11–37	5,87	3,18	543,77	7,41	0,66	0,83
	CR	>37	5,20	3,92	526,75	6,48	0,56	0,63
5	E _{es}	0–7	15,12	4,17	–	4,35	1,99	3,00
	B _h	7–16	8,21	–	–	8,99	8,21	3,02
	B _{fe}	16–25	15,33	3,16	–	7,95	7,61	7,14
	C	>25	11,41	2,99	–	7,52	3,47	6,73

Objaśnienia: – nie oznaczano.

Interesujący jest także udział poszczególnych jonów glinu. Glin w postaci Al^{3+} dominuje nad pozostałymi oznaczanymi formami glinu w glebie, tym samym zagrożenie aktywności biologicznej w badanych glebach jest duże. Obecność tych kationów przyczynia się do obumierania lasów. Wysoki udział jonów Al^{3+} był związany z małą wartością pH oraz niską jakością materii organicznej. Te parametry są typowe dla gleb leśnych [Drabek i in. 2003]. Przy większych wartościach pH natomiast udział jonów $Al(X)^+$ się zwiększał.

4. WNIOSKI

1. Udział jonów glinu w KCl wskazuje, że w pewnych warunkach duża ilość toksycznego glinu może zostać uruchomiona do roztworu glebowego.
2. Silnie kwaśny odczyn gleb wpływa na większą mobilność jonów glinu, w szczególności formy Al^{3+} .
3. W badanych glebach dominowały wśród obecnych form glinu jony Al^{3+} . Jony Al^{3+} występowały w badanych glebach w ilościach często dziesiątki razy większych niż kationy jedno- i dwudodatnie glinu.
4. Porównanie udziału wodnorozpuszczalnych i ekstrahowanych KCl jonów Al, wykazuje, że woda nie ma zdolności do uruchomienia większych ilości Al^{3+} . Wodne ekstrakty mogą zatem symulować uruchamianie Al do roztworu glebowego w normalnych warunkach i oznaczać aktualną toksyczność glinu. Z drugiej strony ekstrakcja KCl opisuje potencjalne zagrożenie w sytuacji silnego zakłócenia warunków w glebie. Potwierdzone zostało przekonanie, że czynniki ekstrahujące mają wpływ na ilość wyekstrahowanych jonów glinu i formę tych jonów, tym samym mogą imitować warunki środowiska naturalnego lub potencjalne ryzyko.

PIŚMIENNICTWO

- BARSZCZAK T., BILSKI J. 1983. Działanie glinu na rośliny. *Postępy Nauk Przyrodniczych* 4: 16–24.
- BERGGREN D. 1992. Speciation and mobilization of aluminium and cadmium in Podzols and Cambisols of Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* 62: 125–156.
- BORUVKA L., KOZAK J., DRABEK O. 1999. Species of Al ions in soils of North Bohemian Mountains as related to selected soil characteristics. *Rostlinna Vyroba*. 45 (5): 229–236.
- BORUVKA L., MLADKOVA L., DRABEK O. 2005. Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 1796–1806.
- BORUVKA L., MLADKOVA L., PINEZEK V., DRABEK O., VASAT R. 2007. Forest soil acidification assessment using principal component analysis and geostatistics. *Geoderma* 140: 374–382.
- DRABEK O., BORUVKA L., MLADKOVA L., KOCAREK M. 2003. Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry* 97: 8–15.
- DRABEK O., MLADKOVA L., BORUVKA L., SZAKOWA J., NIKODEM A., NEMECEK K. 2005. Comparison of water-soluble and exchangeable form of Al in acid forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 1788–1795.
- DROZD J., LICZJAR M., WEBER J., LICZJAR S.E., JAMROZ E., DRADRACH A., MASTALSKA-CETERA B., ZAWERBNY T. 1998. Degradacja gleb w niszczonych ekosystemach Karkonoszy możliwości jej zapobiegania. *Pol. Tow. Subst. Humus*: 125.

- FILIPEK T. 1988. Występowanie glinu ruchomego w glebie i jego oddziaływanie na rośliny. *Postępy Nauk Rolniczych* 44: 113–114.
- KOZAK J., BORUVKA L. 1998. Species of Al ions as related to some characteristics of both agricultural and forest soils of the Sumava Region. *Rostlinna Vyroba* 44 (9): 419–426.
- MULDER J, STEIN A. 1994. The solubility of aluminium in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochim Cosmochim Acta* 58:85–94.
- POKOJSKA U. 1994. Nowe poglądy na toksyczność różnych form glinu. *Rocz. Glebozn.* 45(1/2): 109–117.
- RITCHIE G.S.P. 1995. Soluble aluminium in acidic soils: Principles and practicalities. *Plant and Soil* 171: 17–27.
- ROSSELAND B.O., ELDHUSET T.D., STAURNES M. 1990. Environmental effects of aluminium. *Environ Geochem Health* 12:17–27
- WALNA B., SPYCHALSKI W., SIEPAK J. 2005. Assessment of potentially reactive pools of aluminium in poor forest soils using two methods of fractionation analysis. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 1807–1816.