

Wojciech Tołoczko*, Arkadiusz Niewiadomski*

ŁATWY SPOSÓB OZNACZANIA ILOŚCI CO₂ UWALNIANEGO Z GLEBY

EASY WAY TO ASSAY THE AMOUNT OF CO₂ RELEASED FROM SOIL

Słowa kluczowe: metodyka, respiracja gleb, CO₂ w glebie.

Key words: methodology, soil respiration, CO₂ in soil.

It was presented an effective way to assign the amount of CO₂ released from the soil. It was used the chemical Warder's method with the closed chamber. The authors showed a couple of solutions to measure the emission of CO₂ from soil with the aid of simple laboratory equipment. The changes and modifications allowed to increase the repeatability of the results and to eliminate the necessity of transporting the samples to the laboratory.

1. WPROWADZENIE

Głównym produktem rozkładu materii organicznej w glebie jest CO₂ (tlenek węgla IV), przez co jego zawartość w powietrzu glebowym jest nieporównywalnie większa niż w powietrzu atmosferycznym. Wymiana gazowa między glebą i atmosferą od dawna znajdowała się w kręgu zainteresowań wielu badaczy [Harrison i in. 1995, Kramer 1981, Rastogi i in. 2002]. Zwiększenie koncentracji CO₂ w atmosferze i jego ewentualny wpływ na zmiany klimatyczne sprzyja rozważaniom na temat respiracji glebowej i jej udziału w cyklu obiegu węgla w atmosferze.

Paul i Clark [2000] podają, że jedynie ok. 10% całkowitej ilości CO₂ wydzielanego z gleby to efekt oddychania korzeniowego. Pozostała ilość może posłużyć do oceny intensywności procesów mikrobiologicznych zachodzących w poziomie próchnicznym. Mierząc ilość CO₂ uwalnianego w różnych porach roku, w warunkach zmiennej temperatury i uwilgotnienia gruntu, można uchwycić dynamikę tego procesu.

* **Dr Wojciech Tołoczko, dr Arkadiusz Niewiadomski – Pracownia Gleboznawstwa i Geoekologii, Katedra Geografii Fizycznej, Uniwersytet Łódzki, ul. Narutowicza 88, 90-139 Łódź; kontakt: tel. 42 665 59 30; e-mail: glebozn@uni.lodz.pl; e-mail: arek_niew@interia.pl**

Pomiary wydzielania CO₂ z gleby mogą być prowadzone na kilka sposobów, m.in. przez absorpcję gazów w podczerwieni za pomocą technik: NDIR (ang. Non Dispersive Infra Red) i IRGA (ang. Infra Red Gas Analyzer) [Bekku i in. 1997]. Ze względu na dużą dynamikę procesu, niemal wszystkie metody wymagają prowadzenia pomiarów długoterminowych [Ambus, Robertson 1999].

2. METODYKA

Bednarek i in. [2004] do pomiaru ilości CO₂ uwalnianego z gleby proponują stosowanie kolb stożkowych napełnianych w laboratorium roztworem 0,1 mol·dm⁻³ KOH. Kolby należy zamknąć korkami, przewieźć na stanowisko w terenie, tam otworzyć i prowadzić pomiar w zamkniętej komorze przez 24 godziny. Po ekspozycji – czyli absorpcji CO₂ przez roztwór 0,1 mol·dm⁻³ KOH – kolby należy zamknąć korkami i zabrać do laboratorium w celu wykonania stosownych analiz. Autorzy niniejszej pracy proponują modyfikację tej metodyki, polegającą na zmianie:

- 1) naczynia, w którym będzie zachodzić reakcja,
- 2) sposobu jego usytuowania na powierzchni gleby,
- 3) miejsca wykonania kluczowego miareczkowania.

Prezentowana poniżej modyfikacja metody oznaczania CO₂ wydzielanego z gleby dotyczy wykonania wszystkich prac pomiarowych w terenie, na stanowisku badawczym, oraz wielkości i sposobu umieszczania w glebie naczynia z 0,1 mol·dm⁻³ roztworem NaOH.

Tlenek węgla IV jest cięższy od powietrza, dlatego należy jak najniżej umieścić krawędź naczynia, w którym będzie znajdował się roztwór wodorotlenku. Pod tym względem rozważano użycie m.in. szkiełka zegarkowego i szalki Petriego, umieszczonych na trójnogu. Niewielka powierzchnia kontaktu z glebą i duża powierzchnia kontaktu ciecz – powietrze, na której zachodziłaby reakcja chemiczna wydawała się idealnym rozwiązaniem. Trudności nastręczała duża powierzchnia parowania i przenoszenie cieczy do naczynia, w którym prowadzono miareczkowanie.

Rozważano jeszcze stosowanie innych naczyń, jednak najlepsze i najwygodniejsze okazało się zastosowanie zlewek o pojemności 60 cm³, które powszechnie wykorzystuje się do potencjometrycznego pomiaru pH gleby. W takim naczyniu 25 cm³ roztworu NaOH zajmuje mniej niż połowę jego objętości. Smukły kształt (walec) umożliwił umieszczenie zlewki napełnionej roztworem wodorotlenku w zagłębieniu w glebie, co dodatkowo zbliżyło krawędź naczynia do powierzchni gleby.

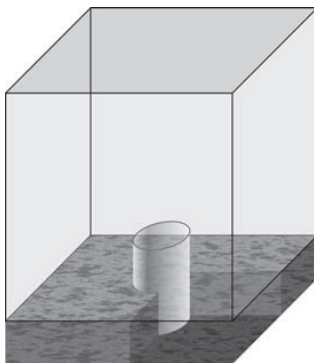
Zlewkę umieszczoną w gruncie należy odizolować od powietrza atmosferycznego naczyniem o dowolnej pojemności, ale znanej powierzchni, np. pudełkiem z polipropylenu o pojemności ok. 1,3 dm³. W 1 dm³ powietrza atmosferycznego znajduje się 0,0007-0,0008 g CO₂, można zatem założyć, że powietrze w zamkniętej komorze nie wpłynie na wynik oznaczenia. Dopiero nieroztropne pozostawienie naczynia z roztworem 0,1 mol·dm⁻³ NaOH bez przykrycia przez kilkanaście minut zauważalnie zmieniłoby wynik końcowy.

Zastanawiano się czy większe stężenie wodorotlenku zwiększy zakres działania metody. Gazy mogą rozpuszczać się w cieczach na dwa sposoby – w sposób fizyczny i z reakcją chemiczną. Rozpuszczanie fizyczne na pewno jest funkcją temperatury, ale również silnie zależy od zawartości jonów w cieczy. Stąd rozpuszczalność O₂, CO₂ i innych gazów w wodzie słodkiej jest większa niż w słonej. W naszym przypadku woda zawiera dużo jonów OH⁻, więc rozpuszczanie w niej CO₂ (prowadzące do powstania kwasu węglowego H₂CO₃) będzie trwało tak długo, aż powstający kwas węglowy zneutralizuje zasadę sodową dając węglan sodu (Na₂CO₃). Sprawdzone, że w porównaniu do 0,1 mol·dm⁻³ NaOH zastosowanie 0,2 mol·dm⁻³ NaOH zmniejsza rozpuszczalność CO₂, co może wydatnie przyczynić się do zniekształcenia uzyskiwanych wyników.

Odczynniki: 0,1 mol·dm⁻³ NaOH, 0,1 mol·dm⁻³ HCl oraz wskaźniki – oranż metylowy i fenoloftaleina.

Aksesoria: biureta automatyczna, pipeta o pojemności 25 cm³, zlewki o pojemności 60 cm³, bagietka szklana, pudełko z polipropylenu o pojemności ok. 1,3–1,5 dm³, nóż terenowy, stolik turystyczny.

Absorbentem CO₂ jest 25 ml 0,1 mol·dm⁻³ NaOH, który wlewamy do zlewki (pojemność 60 cm³), po czym całość umieszczamy w glebie w celu rozpoczęcia reakcji. Tlenek węgla IV jest cięższy od powietrza, dlatego proponujemy umieszczenie naczynia w uprzednio wykonanym, np. nożem terenowym, niewielkim zagłębieniu w glebie (rys.1).



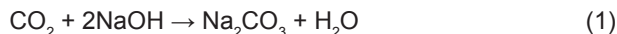
Ryc.1. Zestaw pomiarowy do oznaczania ilości CO₂ w zamkniętej komorze

Fig. 1. The measurement set for determining the CO₂ amount in a closed chamber

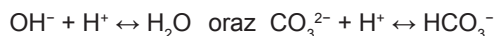
Autorzy zakładali maksymalne zbliżenie krawędzi naczynia do powierzchni gruntu, problem stanowi jednak możliwość dostania się do naczynia ciał obcych, takich jak drobinki gleby, kawałki roślin, organizmy żywe. W komorze zamkniętej (w pudełku) ewentualne ruchy konwekcyjne zależą od pory dnia i insolacji, w nocy ustają. W celu ujednoczenia wyników, podczas słonecznej pogody, można okładać pudełko folią aluminiową, która odbija docierające do jego powierzchni promieniowanie słoneczne. Nie daje to jednak zadowala-

jących efektów w warunkach dużego nasłonecznienia. W miejscach o bardzo dużym nasłonecznieniu korzystniej byłoby wprowadzić zacienienie, np. za pomocą parasola.

Uwalniany z gleby CO_2 reaguje z roztworem NaOH wg równania:



Aby określić ilość wydzielonego CO_2 wystarczy oznaczyć nadmiar $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH , który nie wziął udziału w powyższej reakcji. Zastosowano do tego celu alkacymetryczne oznaczanie NaOH i Na_2CO_3 obok siebie, metodą Wardera [Minczewski, Marczenko 1985]. Polega ona na dwóch miareczkowaniach próbek $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworem kwasu solnego wobec dwóch wskaźników, kolejno: fenoloftaleiny i oranżu metylowego. Przeprowadzamy w ten sposób reakcję dwustopniowego zobojętniania powstałego roztworu Na_2CO_3 . W pierwszej kolejności, wobec fenoloftaleiny, będą zobojętniane aniony OH^- , których obecność jest spowodowana nadmiarem NaOH , oraz aniony CO_3^{2-} w wyniku dysocjacji Na_2CO_3 do wodorowęglanów:



W punkcie równoważnikowym, po odbarwieniu fenoloftaleiny, gdy w roztworze są już (obok Cl^-) tylko aniony HCO_3^- , roztwór będzie bezbarwny, a jego pH będzie wynosiło 8,3. Następnie do tej samej próbki dodaje się oranżu metylowego i miareczkuje, aby zobojętnić powstały wodorowęglan sodu NaHCO_3 wg równania:



W trakcie miareczkowania obserwujemy stopniową zmianę zabarwienia roztworu z jasnożółtego (słomkowego) na jasnopomarańczowy (cebulowy, łososiowy).

3. WYKONANIE I OBLICZENIA

W terenie, do zlewki wlać 25 cm^3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH , włożyć ją do wykonanego nożem, specjalnie dla tego naczynia, otworu w glebie i przykryć pudełkiem nacinając grunt wokół niego tak, aby wcisnąć jego krawędź 2–3 cm w grunt, co pozwoli je unieruchomić i jednocześnie uszczelnić. Objętość reakcyjna powinna być zbliżona we wszystkich pomiarach. W przypadku naszych badań terenowych wynosiła ona ok. 1 dm^3 , gdyż pudełka miały objętość $1,3 \text{ dm}^3$.

Po zaplanowanym czasie reakcji (6, 12 lub 24 godziny) należy usunąć pudełko, wyjąć zlewkę i w niej rozpocząć miareczkowanie. Na stoliku turystycznym postawić biuretę automatyczną i miareczkować mieszaninę reakcyjną (czyli NaOH i Na_2CO_3) roztworem

0,1 mol·dm⁻³ HCl wobec 2–3 kropli fenoloftaleiny, do odbarwienia roztworu. Zanotować objętość zużytego kwasu solnego (*A* cm³). Przez cały czas miareczkowania druga osoba powinna intensywnie mieszać szklaną bagietką zawartość zlewki. Następnie dodać 2-3 krople oranżu metylowego i miareczkować dalej kwasem do zmiany barwy roztworu z żółtej na jasnopomarańczową (cebulową, łososiową). Zanotować łączną objętość kwasu zużytego na pierwsze i drugie miareczkowanie (*B* cm³). Powinna ona wynosić od 24,9 do 25,1 cm³. Ilość kwasu zużyta do miareczkowania wodorotlenku wynosi: $2A - B$ cm³, a na miareczkowanie węglanu sodu: $2(B - A)$ cm³. Objętości *A* i *B* użyte do obliczeń powinny być średnią z miareczkowań 3-5 próbek środowiskowych.

Ze stechiometrii równania (1), stężenia i objętości 0,1 mol·dm⁻³ roztworu NaOH oraz proporcji molowych wynika, że: 25 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ NaOH zawierając 0,0025 mola NaOH mogłoby przereagować z 0,00125 mola CO₂, czyli 1 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ NaOH zaabsorbuje 0,00005 mola CO₂ co stanowi 2,2 mg tlenu węgla IV.

Masę CO₂ (g) wydzielonego z 1 m² powierzchni w ciągu doby można obliczyć wg wzoru:

$$\text{CO}_2 = 2(B-A) \cdot 2,2 \cdot P \cdot C \cdot 0,001 \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}] \quad (3)$$

gdzie: *A* – objętość HCl zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny; *B* – całkowita objętość HCl zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego razem; liczba 2,2 – masa CO₂ w mg zubożniana przez 1 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ roztworu NaOH; *P* – mnożnik rozwijający analizowaną powierzchnię do 1 m² (zależny od powierzchni komory, jeśli 1 dm² to *P*=100); *C* – mnożnik przeliczający czas doświadczenia do 24 godzin; 0,001 – przelicznik wagowy mg na g CO₂.

4. PRZYKŁADY OBLICZEŃ

Jeżeli doświadczenie prowadzono przez 4 godziny na powierzchni 1 dm² i podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny odbarwienie roztworu nastąpiło po zużyciu 24,0 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, a na miareczkowanie wobec oranżu metylowego zużyto dodatkowy 1,0 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, to masa CO₂ uwalnianego z 1 m² wyniesie:

$$2(25,0 - 24,0) \cdot 2,2 \cdot 100 \cdot 6 \cdot 0,001 = 2,64 \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}]$$

Jeżeli doświadczenie prowadzono przez 3 godziny na powierzchni 1 dm², a podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny odbarwienie roztworu nastąpiło po zużyciu 23,3 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, zaś na miareczkowanie wobec oranżu metylowego zużyto jeszcze 1,6 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, to masa CO₂ uwalnianego z 1 m² wyniesie:

$$2(24,9 - 23,3) \cdot 2,2 \cdot 100 \cdot 8 \cdot 0,001 = 5,63 \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}]$$

Jeżeli doświadczenie prowadzono przez 24 godziny na powierzchni 1 dm² i podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny odbarwienie roztworu nastąpiło po zużyciu 17,4 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, a na miareczkowanie wobec oranżu metylowego zużyto 7,7 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ HCl, to masa CO₂ uwalnianego z 1 m² wyniesie:

$$2(25,1-17,4) \cdot 2,2 \cdot 100 \cdot 1 \cdot 0,001 = 3,39 \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}\text{]}$$

5. PODSUMOWANIE

Przedstawiona metoda jest prostym, a zarazem skutecznym sposobem mierzenia ilości CO₂ uwalnianego w określonym czasie z danej powierzchni gruntu. Po wprowadzeniu zaproponowanych zmian, powtarzalność wyników pomiaru wydzielania CO₂ metodą komorową z wykorzystaniem chemicznej metody Wardera w obrębie poszczególnych stanowisk powinna być bardzo duża. W tym miejscu należałoby zastanowić się nad wprowadzeniem czynników modyfikujących, takich jak np.: kategorie użytkowe (grunty orne, łąka, las), różne terminy wykonywanych pomiarów (cykliczność), przedziały czasowe np.: dzień lub noc, zmienność temperatury gleby, wilgotności, porowatości czy zasobności w materię organiczną.

Na wartość uzyskiwanych wyników mogą mieć wpływ także szczątki organiczne niewidoczne na powierzchni badanej gleby, dlatego należy wykonać co najmniej 3 równoległe analizy. Należy również zastanowić się nad mnożnikiem *P* we wzorze (3), by precyzyjnie przeliczyć powierzchnię badaną na 1 metr kwadratowy.

Ciśnienie w komorze zamkniętej może wzrastać, ale nie z powodu uwalniania CO₂, lecz parowania wody. Ubytek tlenu pod pudełkiem zastępuje identyczna objętość CO₂, ale ten reaguje z wodorotlenkiem więc ciśnienie wewnątrz powinno się zmniejszać i ułatwić uwalnianie CO₂ z gleby. Niekiedy obserwuje się kondensację pary wodnej na ściankach wewnątrz pudełka, czemu zdecydowanie sprzyja wilgotność gleby.

PIŚMIENICTWO

- AMBUS P., ROBERTSON G. P. 1999. Automated near-continuous measurement of carbon dioxide and nitrous oxide fluxes from soil. *Soil Science Society of America Journal* vol. 79: 5–13.
- BEDNAREK R., DZIADOWIEC H., POKOJSKA U., PRUSINKIEWICZ Z. 2004. *Badania ekologiczno-gleboznawcze*. WN PWN, Warszawa: 344.
- BEKKU Y., KOIZUMI H., OIKAWA T., IWAKI H. 1997. Examination of four methods for measuring soil respiration. *Applied Soil Ecology* vol. 5 (3): 247–254.
- HARRISON A. F., HOWARD P. J. A., HOWARD D. M., HOWARD D. C., HORNUNG M. 1995. Carbon storage in forest soils. *Forestry*, vol. 68: 335–348.

- KRAMER P. J. 1981. Carbon dioxide concentration, photosynthesis and dry matter production. *BioScience* vol. 31: 29–33.
- MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z. 1985. *Chemia analityczna. Analiza ilościowa*, t. 2, PWN, Warszawa: 432.
- PAUL E. A., CLARK E. 2000. *Mikrobiologia i biochemia gleb*. UMCS, Lublin: 400.
- RASTOGI M., SINGH S., PATHAK H. 2002. Emission of carbon dioxide from soil. *Current Science* vol. 82 (5): 510–517.