

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 23

rok 1977

**WYKORZYSTYWANIE SYNTETYCZNYCH
ŚRODKÓW DO ULEPSZANIA GLEB**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

23

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

23

IGNACY DECHNIK, RYSZARD DĘBICKI

WYKORZYSTYWANIE SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW DO ULEPSZANIA GLEB

**WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

1977

Komitet Redakcyjny
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował ZYGMUNT ZIEMKA
Redaktor techniczny BARBARA SKWARCZYŃSKA

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1977.
Nakład: 400 egz. Objętość: ark. wyd. 8,90, ark. druk. 12,75. Papier
offsetowy kl. III, 70 g, 61 × 86. Oddano do druku 20 V 1977.
Druk ukończono w czerwcu 1977. Wrocławska Drukarnia Naukowa.
Zam. 330/77 — G-13 Cena zł 28.—

W S T ą P

Badania możliwości szybkiego ulepszania gleb, szczególnie poprzez bezpośrednią poprawę ich struktury syntetycznymi substancjami strukturotwórczymi (polimerami), rozpoczęte na szerszą skalę w latach pięćdziesiątych obecnego stulecia. Już wówczas określono, że stosowane substancje syntetyczne powinny zapewniać: trwałość powstałej struktury gleby, korzystne zmiany właściwości fizycznych, fizykochemicznych i biologicznych gleb oraz odpowiednie efekty ekonomiczno-produkcyjne. Substancje te powinny się więc charakteryzować jednocześnie bardzo pewnym rozkładem i bardzo dużą aktywnością w glebie. Chociaż od podjęcia badań w tym kierunku upłynęło już ponad 25 lat (wprowadzenie pierwszego preparatu zwanego „Krilium” w roku 1951 przez Monsanto Chemical Company, USA) dotychczas nie wynalezione takiego środka, który spełniałby wymienione warunki.

W Polsce stosowaniem syntetycznych substancji strukturotwórczych zajmowano się raczej fragmentarycznie. Obecnie wszechstronny rozwój chemii budzi nadzieje na skuteczniejsze poszukiwania efektywniejszych substancji syntetycznych do ulepszania gleb. Potrzeby w tym zakresie są duże. Określa je konieczność intensyfikacji produkcji rolniczej, a w tym także rekultywacji terenów przemysłowych, zagospodarowania nieużytków i walki z erozją.

Podjęcie dalszych prac dotyczących możliwości wykorzystywania

środków syntetycznych do ulepszania właściwości gleb wymagało opracowania przeglądu dotychczasowego dorobku w tym zakresie.

PODSTAWY STOSOWANIA SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW DO ULEPSZANIA GLEB

Współczesna nauka i praktyka rolnicza zna wiele sposobów poprawy właściwości fizycznych środowiska glebowego. Efekty znanych powszechnie metod tradycyjnych, takich jak: uprawa mechaniczna, nawadnianie i odwadnianie, nawożenie organiczne, wapnowanie, glinowanie oraz dobór płodozmianu i inne próbuje się wzmacniać stosowaniem substancji syntetycznych, szczególnie strukturotwórczych (53, 54, 130, 141, 145, 192, 245, 258, 311, 312, 318, 327). W warunkach intensyfikacji produkcji roślinnej te zabiegi poprawy właściwości fizycznych środowiska glebowego są bowiem niewystarczające z trzech co najmniej powodów (4, 9, 31, 145, 151, 195, 297):

- 1) wymagają długiego okresu stosowania;
- 2) brak we współczesnym rolnictwie dostatecznej ilości nawozów organicznych, które mogłyby wyrównywać deficyt związków próchnicznych i polisacharydów;

- 3) większość naturalnych związków strukturotwórczych występujących w glebie, wytwarza strukturę mało trwałą ze względu na szybką mineralizację tych związków przez mikroorganizmy.

Bliższe poznanie zjawisk towarzyszących tworzeniu i stabilizacji gruzełków glebowych pozwoliło na przyjęcie hipotezy, że naturalne środki strukturotwórcze w glebie mogą być zastąpione przez substancje syntetyczne, które, przechodząc ze stanu rozpuszczalnego w nierozpuszczalny, będą tworzyły trwałe agregaty glebowe.

W pierwszych doświadczeniach nad sztucznym wytwarzaniem struktury wykorzystywano jeszcze naturalne substancje klejące, takie jak rozpuszczalne humiany amonu, potasu i sodu. Związki te w reakcji wymiany z kompleksem sorpcyjnym gleby nienasyconej zasadami uwalniały kwas huminowy, który podczas wysychania przechodził w formę nierozpuszczalną w wodzie, tworząc błonki na częściach glebowych i w ten sposób działał strukturotwórczo (46, 352, 353, 354, 356). Wprowadzono także ligniny oraz klej żywiczny, który otrzymywano przez zmydlenie ługiem kalafonii technicznej.

Rektwór zmydłonej kalafonii, w której przeważa kwas abietynowy jest adsorbowany przez cząstki gleby, w wyniku czego tworzą się agregaty wodoodporne. Mechanizm działania abietynianu potasu jest jednak inny niż humianów, dlatego właściwości fizyczne tych gleb różnią się od właściwości gleb traktowanych humianami. Cząsteczki kwasu abietynowego orientują się grupami hydrofilowymi w stronę cząstek glebowych, a grupami hydrofobowymi w kierunku przestworów kapilarnych, dlatego podczas wysychania cząstki glebowe nabywają właściwości hydrofilowych. Z tego powodu wodoodporność uwarunkowaną tymi substancjami nazwano hydrofobną - w odróżnieniu od wodoodporności hydrofilowej lub humianowej. Pełniejsza wodna wskutek pewnej hydrofobizacji klejem abietynowym niece się zmniejsza. Jednakże w warunkach dostatecznego uwilgotnienia nie odgrywa to istotnej roli w zaopatrzaniu roślin uprawnych w wodę (46, 353).

Wyniki badań nad strukturotwórczym działaniem syntetycznych substancji przedstawiono w roku 1951 na sympozjum w Filadelfii (American Association for the Advancement of Science i Monsanto Chemical Company). Były to wielkocząsteczkowe substancje typu organicznych polimerów linowych nazwanych „Krilium” (4, 151,

217,289,350). Mimo dużego zainteresowania, uwięzzonego w następnych kilku latach opatentowaniem ponad 100 podobnych substancji syntetycznych, okazało się, że ich produkcja jest zbyt kosztowna, dlatego nie mogły być wprowadzone do szerokiej praktyki rolniczej. Późniejsze lata też nie przyniosły efektywnych rozwiązań tego zagadnienia. Na konferencjach w latach 1972 i 1975 określono teoretyczne podstawy i ukierunkowania dalszych badań w tym zakresie. Jako punkt wyjścia przyjęto, że współczesna nauka dysponuje odpowiednimi środkami do badań kompleksowych współzależności czynników fizycznych w glebie, decydujących o wzroście i plonowaniu roślin. Wyniki tych badań powinny dać odpowiedź na pytanie: które czynniki środowiska glebowego mogą być poprawione w wyniku stosowania substancji syntetycznych. Jednocześnie podkreśla się, że substancje te będą efektywnie działać tylko łącznie z dobrze wykonywanymi zabiegami tradycyjnymi. Do najważniejszych czynników glebowych zaliczano: strukturę, stosunki wodno-powietrzne, właściwości mechaniczne, temperaturę, pojemność wymienną kationów oraz zawartość soli (9,37, 52-55,133,145,297,328,341). Właściwości te mogą być poprawiane nie tylko przez zastosowanie syntetycznych środków strukturotwórczych typu organicznych polimerów liniowych, ale także innych środków sztucznych, takich jak: tworzywa sztuczne pienne, wymiennicze jonowe, substancje powierzchniowe czynne, produkty odpadowe przemysłowe i inne. Dotyczy to zarówno gleb lekkich o dużej zawartości frakcji piasku i słabym kompleksie sorpcyjnym, jak i gleb ciężkich ilastych, które często wykazują tendencję do akumulacji soli, małej przepuszczalności, słabej aeracji i dużego zaskorupiania (31,53,70,195,354).

Dobór syntetycznych substancji oddziałujących korzystnie na

glebę, szczególnie na jej strukturę, zależy w dużym stopniu od mechanizmu tworzenia i stabilizacji agregatów w środowisku glebowym. Na ten temat jest wiele teorii i wyników badań, które warto omówić bardziej szczegółowo.

AGREGACJA W NATURALNYM ŚRODOWISKU GLEBOWYM

Mechanizm tworzenia się agregatów w naturalnym środowisku glebowym nie jest dotychczas całkowicie poznany. Jak wiadomo, jest to złożony proces, na który wpływa cały kompleks czynników edaficznych: biotycznych i abiotycznych oraz klimatycznych, a mianowicie: mechaniczny i mineralogiczny skład gleby, zawartość i właściwości próchnicy, charakter oddziaływania części mineralnej i organicznej, substancje cementujące, mikroorganizmy i mezofauna, warunki wilgotnościowe, procesy zamarzania i rozmarzania, nawilżania i osuszania, korzenie roślin, a także mechaniczne oddziaływanie na glebę poprzez zabiegi uprawowe. Względna ważność tych czynników zależy od warunków środowiska, w którym tworzone są agregaty glebowe. Wyjaśnieniem mechanizmu tworzenia się struktury i roli poszczególnych czynników w tych procesach zajmowało się wielu badaczy, którzy przedstawili również obszerne opracowania, m.in.: Giedrojc, Tiulin, Kaczyński, Russell, Allison, Harris i inni (9,46,121,145,191,291,332).

Różnorodność składników glebowych, uważanych za środki utrwalające gruzełki, spowodowała, że powstało wiele teorii, które usiłują wyjaśnić fizykochemiczne i chemiczne zjawiska zachodzące w procesach wytwarzania i stabilizacji agregatów. Nie ma oczywiście prostego wyjaśnienia, które można by przyjąć we wszystkich przypadkach, ale jedno ogólne stwierdzenie nie budzi wątpliwości: wzajemne oddziaływanie koloidów mineralnych i orga-

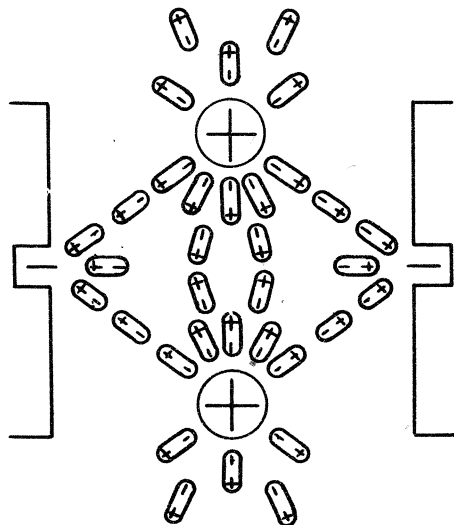
nicznych decyduje o stabilizacji agregatów, a zatem decyduje też o produkcyjności danego typu gleby (9,102,195).

Greenland (130,131), Harris i współaut. (145) przedstawili aspekty chemiczne i fizykochemiczne stabilizacji agregatów w obszernych pracach przeglądowych na temat agregacji gleb. Harris i współaut. (145) sugerują, że wytwarzanie wodoodpornych agregatów w glebie jest możliwe poprzez następujące mechanizmy:

- 1) łączenie cząstek ilastych przez dipole wody;
- 2) krzyżowe połączenie i udział sił międzykrystalicznych oraz wzajemne oddziaływanie kationów wymiennych pomiędzy zorientowanymi blaszkami minerałów;
- 3) okrywanie cząstek glebowych przez wytrącone lub nieodwracalnie odwodnione koloidy, np. krzemiany, półtoratlenki oraz humiany;
- 4) stabilizacja agregatów przez utrudnione wejście do nich wody, spowodowane obecnością hydrofobowych substancji organicznych, jak tłuszcze, woski i żywice;
- 5) międzycząstkowe wiązanie przez polimery organiczne, które tworzą wiązania poprzez ich grupy funkcyjne z powierzchniami dwu lub więcej cząstek ilastych.

Według E.W. Russella (290) i E.J. Russella (292) jony wymienne i ładunki na powierzchni cząstek ilastych współdziałają z cząsteczkami wody pomiędzy powierzchniami (ryc. 1); siły wiążące zwiększają się, gdy sąsiadujące ze sobą cząstki ilaste zostają zorientowane. W wyniku tej orientacji dodatnie końce cząsteczek wody odchodzą od kationów wymiennych i są przyciągane przez sąsiednie, ujemnie naładowane, kryształy minerałów ilastych. Jeżeli usuniemy z układu wodę, wówczas minerały ilaste stają się bardziej zbite. Kryształy minerału są bliżej siebie,

a ich powierzchnie płaskie są zorientowane równoległe do siebie. Powstanie tak przeplatanego układu pokrywających się minerałów ilastych stanowi matrycę do wytworzenia agregatów wodoodpornych.



Ryc. 1. Schemat wiązania pomiędzy cząstkami gliny tworzącymi agregat (Russell, 292)

Martin i Aldrich (220) sugerują, że minerał ilasty stanowi dominujący i pierwotny środek, który wiąże razem w procesie agregacji cząstki iłu, pyłu i ziarna piasku. Rola substancji organicznej może polegać jedynie na modyfikowaniu sił, za pomocą których cząstki mineralne są wzajemnie powiązane. Zgodnie z tym poglądem, siły kohezji pomiędzy cząstkami minerałów, a nie cementujące działanie substancji organicznej, są główną siłą, która determinuje powstawanie agregatów. Siły kohezji, działające pomiędzy cząstkami minerałów ilastych, mogą wywoływać:

a) wiązanie przez łańcuchy dipoli wody, b) mostkowanie pomiędzy cząstkami minerałów przez polarne długolańcuchowe cząsteczki organiczne, c) mostkowanie poprzeczne i uczestnictwo międzykrystalicznych sił jonowych i wzajemne oddziaływanie kationów pomiędzy zorientowanymi blaszkami minerałów. Uważano też, że w pewnych warunkach międzykrystaliczne siły jonowe pomiędzy cząstkami minerałów mogą same powodować wytwarzanie agregatów glebowych.

Inny proces, który wywołuje tworzenie trwałych agregatów glebowych, to nieodwracalna dehydratacja krzemianów zaadsorbowanych na powierzchni minerałów ilastych. Tlenki żelaza i glinu oraz ich wodorotlenki posiadają podobną funkcję w agregacji gleb, ponieważ uwodnione żele tych tlenków zachowują się tak jak substancje cementujące w czasie ich dehydratacji (212). Filipowicz (97) podaje, że akumulacja próchnicy w glebie nie poprawia struktury gleby, o ile nie towarzyszy jej zwiększenie zawartości koloidalnych, uwodnionych tlenków żelaza. Sideri (301) uważa, że rozpuszczalne humiany są orientowane przez cząstki minerałów i tworzą cienkie otoczki, które w procesie suszenia ulegają nieodwracalnej dehydratacji i cementują cząstki w trwałe agregaty. Bardzo ważny mechanizm stabilizacji agregatów stanowi, według Williamsa (356), przenikanie roztworów aktywnej próchnicy typu kwasów huminowych i ulminowych do gruzełków glebowych, gdzie następuje ich wytrącanie jako nierozpuszczalnych związków humusowych. Giedroję (121) przedstawia natomiast dwa stadia procesu agregacji gleby: a) koagulacja koloidów glebowych pod wpływem jonów Ca i tworzenie mikroagregatów pierwszego rzędu, b) cementowanie mikroagregatów w makroagregaty przez wysokodispersyjne substancje organiczne. Tiulin (332) rozszerzył teorię Giedroję-

cia i wydzielił dwie grupy koloidów: a) charakteryzującą luźną formę wiązania substancji próchnicznych z siatką krystaliczną minerałów ilastych poprzez wymienny wapń, b) charakteryzującą połączenia substancji próchnicznych z mineralną częścią gleby poprzez R_2O_3 . Tiulin uważał pierwszą grupę koloidów za najistotniejszą, zarówno pod względem tworzenia ważnej dla roślin struktury, jak i udziału w reakcjach wymiany zachodzących w glebie.

Wielu autorów (35,145,152,153,319) zwraca uwagę na znaczenie hydrofobowych składników organicznych gleby, takich jak tłuszcze, woski i żywice w procesie stabilizacji agregatów. Główna rola tych składników polega na zabezpieczeniu wejścia wody do gruzełków (agregaty stają się nieprzepuszczalne dla wody) poprzez obniżenie ich zwilżalności. Obniżenie zwilżalności agregatów może wynikać nie tylko z obecności organicznych składników hydrofobowych. Zjawisko to może być czasami związane z występowaniem organo-ilastych kompleksów hydrofobowych. Chesters (42) podaje np., że bentonit i białka, jeśli występują oddzielnie, są hydrofilnymi substancjami, natomiast kompleks powstały po ich połączeniu posiada już własności hydrofobowe. Kompleksy hydrofobowe mogą oddziaływać dwojako: a) utrudniają wejście wody do środka agregatów, b) wiążą cząstki glebowe ze sobą (145).

W większości teorii dotyczących roli substancji organicznej w procesie agregacji gleby przyjmuje się, że składniki organiczne tworzą wiązania z powierzchnią jednej lub dwu cząstek minerałów ilastych, nie tworzą jednak siatki (matrycy) wokół cząstek glebowych. Russell i Martin (290,216) uważają, że składniki polarne substancji organicznej mogą zastępować cząsteczki wody jako połączenia pomiędzy kationami wymiennymi a powierzchniami minerałów ilastych. Według Greenlanda i Schampa (132,297)

połączenie poszczególnych cząstek glebowych i minerałów stanowią substancje humusowe, które są mieszaniną organicznych substancji polimerowych o różnym ciężarze cząsteczkowym i różnej budowie (liniowe, kuliste, rozgałęzione itd.). Polimery organiczne, występujące w środowisku naturalnym, wchodzi w skład następujących grup: polisacharydy (np. celuloza), białka, ligniny, kwasy nukleinowe i kauczuk. Polisacharydy, białka i ligniny tworzą ogromną, kompleksową siatkę nierozpuszczalnej substancji humusowej. Wszystkie te związki zawierają wystarczającą ilość grup polarnych, aby zapewnić ich adsorpcję na cząstkach glebowych, a połączenia krzyżowe oraz siły van der Waalsa pomiędzy łańcuchami, zapewniają dobrą kohezję cząstek glebowych (297).

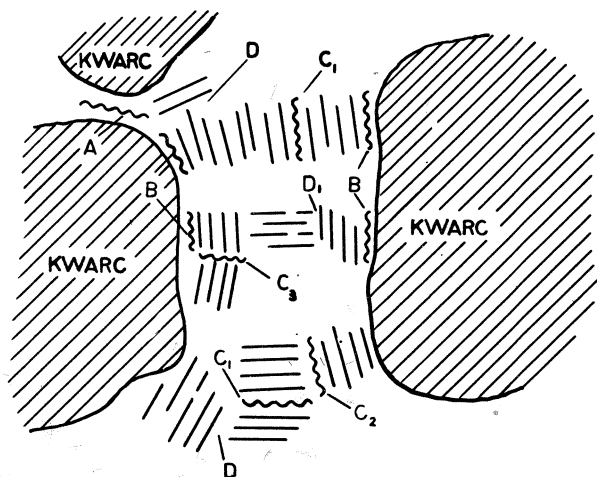
Sugeruje się, że podstawową rolę w procesie stabilizacji wytworzonych gruzełków glebowych odgrywają koloidy liniowe substancji organicznej (np. polisacharydy, które stanowią 5-20% substancji organicznej w glebie) a nie, jak dotychczas sądzono, kwasy huminowe, które są kulistymi, wielocząsteczkowymi polimerami organicznymi. Allison (9) uważa, że kwasy humusowe mają ograniczony wpływ na trwałość agregatów, gdyż są: zbyt duże, posiadają niepożądaną konfigurację, mają ograniczoną liczbę wolnych grup funkcyjnych, które mogą łączyć się z powierzchniami minerałów. Emerson (81,84,85) podaje, że kwasy humusowe są tak łatwo rozkładane, że nie mogą stanowić ważnej substancji wiążącej i utrwalającej gruzełki glebowe, ale jeśli są dodane w postaci rozpuszczalnych soli, jak np. humian sodowy, to ich efektywność jest znacznie większa aniżeli nierozpuszczalnych kwasów huminowych. Stwierdzenia te są absolutnie niezgodne z wynikami badań radzieckich, cytowanych m.in. przez Czudnowskiego i współaut. (46).

Na podstawie badań Allisona (9), Harrisa i współaut. (143,144), Martina i współaut. (221,222,223), wiadomo, że polisacharydy, produkowane przez mikroorganizmy, są zróżnicowane pod względem odporności na rozkład, ale trudno określić, w jakim stopniu ta odporność warunkowana jest charakterem danego polisacharydu, a w jakim spowodowana działaniem ochronnym gleby. Istnieje kilka przyczyn zróżnicowanej odporności naturalnych polisacharydów na rozkład:

- 1) naturalna odporność niektórych z nich;
- 2) kompleksowanie z metalami (Fe, Al, Zn, Cu) zwiększające odporność;
- 3) możliwość enzymatycznej repolimeryzacji jednostek strukturalnych, a obejmującej całą lub część cząsteczki polisacharydu (222);
- 4) wiązanie pomiędzy aktywnymi grupami organicznych składników a minerałami ilastymi (130,131), szczególnie wewnątrz pakietów minerałów trójwarstwowych, które zabezpiecza je przed szybkim rozkładem mikrobiologicznym;
- 5) zatrzymywanie wewnątrz agregatów substancji organicznych (polisacharydów), które są tam odporne na biologiczny rozkład (83), gdyż mikroorganizmy nie mogą na nie oddziaływać (warstwa polisacharydu wewnątrz agregatu ma grubość około 4 Å, a bakterie glebowe od 5 000 do 10 000 Å - 269).

Dotychczas nie udało się wyizolować bakterii z agregatu i dlatego większość badaczy, którzy zajmują się agregacją gleby (Emerson, Marshall i inni), uważa, że jest to fundamentalna przyczyna trwałości agregatów glebowych. Opierając się na podanych wynikach, Emerson (83) przedstawił hipotetyczny model układu domen minerału, substancji organicznej i kwarcu w gruzełku glebowym (ryc.2).

Domena minerału ilastego jest to grupa kryształów minerału lub pakietów o uprzywilejowanej orientacji, złączonych blisko przez kationy lub wiązania mostka wodorowego pomiędzy ścianami kryształu i zachowujących się jako jednostki pojedyncze (zespoły, agregaty minerału).



Ryc. 2. Ułożenie domen minerału, substancji organicznej kwarcu w gruzełku glebowym, A: kwarc - substancja organiczna (koloid liniowy) - kwarc, B: kwarc - substancja organiczna - domena, C: domena - substancja organiczna - domena, C₁: ściana - krawędź, C₂: - krawędź - ściana, C₃: - krawędź - krawędź, D, D₁: domena - domena, krawędź - ściana (Emerson, 83)

Stabilizacja agregatu wywoływana jest przy pomocy wzmocnienia wiązań kwarc - minerał przez połączenie za pomocą liniowych polimerów organicznych kryształów kwarcu z zewnętrzną powierzchnią lub krawędzią domen minerału.

Clapp i współaut., Harris i współaut., Martin i współaut. (43, 145, 220, 222) podają, że zdolność agregacji organicznych polimerów liniowych jest funkcją ciężaru cząsteczkowego, konfiguracji, liczby aminowych, hydroksylowych lub karboksylowych grup funkcyjnych obecnych w cząsteczce polimeru. Wysoka aktywność wiążąca polisacharydów wynika więc z ich następujących właściwości (222):

- 1) długości i struktury liniowej łańcucha polimeru, które pozwalają łączyć im dwie lub więcej powierzchni cząstek elementarnych gleby, tworząc flokuły;
- 2) elastycznego charakteru, który determinuje liczbę punktów przyczepności na cząstkach gleby, dzięki czemu bardziej efektywne stają się siły van der Waalsa;
- 3) dużej liczby grup hydroksylowych ($-OH$), które mogą brać udział w wiązaniach mostka wodorowego;
- 4) istnienia grup karboksylowych ($-COOH$), które pozwalają na powstawanie wiązań jonowych poprzez dwu- i trójwartościowe kationy w miejscach wymiany jonów na powierzchni minerałów ilastych.

Ponieważ większość polisacharydów ma charakter polianionowy i są one rozpuszczalne w wodzie, łączą więc cząstki minerałów ilastych ze sobą poprzez wiązanie chemiczne utworzone pomiędzy grupami funkcyjnymi polimeru a zewnętrznymi krawędziami kryształów minerału.

Greenland (130, 131, 132) stwierdza, że adsorpcja substancji humusowych zachodzi głównie za pomocą wiązania jonowego wywołanego przez kationy wielowartościowe lub tlenki jako substancje pośredniczące pomiędzy substancją humusową a cząstką minerału ilastego, podczas gdy adsorpcja polisacharydów jest głównie wynikiem sił adsorpcji fizycznej. Potwierdza on również, że istotne dla przebiegu agregacji gleb są następujące własności poli-

meru: ciężar cząsteczkowy, kształt, charakter ładunku oraz stężenie polimeru w glebie.

Badania nad wpływem ciężaru cząsteczkowego polimeru (polisacharydów), konfiguracji, stopnia polimeryzacji na agregację systemu glebowego potwierdzają wyniki otrzymane z zawiesinami minerałów ilastych. Należy jednak ostrożnie ekstrapolować te wyniki na glebę w stanie naturalnym, gdyż rozcieńczone zawiesiny ilaste traktowane polisacharydami mogą zachowywać się inaczej niż minerały ilaste w warunkach polowych (101).

Harris i współaut. (145), na podstawie dotychczasowych wyników badań nad mechanizmem agregacji przedstawili bardzo szczegółowe zestawienie (tab. 1), w którym charakteryzują możliwe sposoby łączenia cząstek glebowych w agregatach oraz ich stabilizację.

Z dokonanego przeglądu wynika, że największą rolę w procesach tworzenia agregatów glebowych i ich stabilizacji odgrywają wysokocząsteczkowe substancje organiczne o charakterze polimerów liniowych. Dlatego też przyjmuje się, że istnieje możliwość uzupełniania tych naturalnych strukturotwórczych związków organicznych odpowiednio dobranymi i wprowadzonymi do gleby substancjami syntetycznymi.

PODZIAŁ, CHARAKTERYSTYKA I MECHANIZM DZIAŁANIA

SYNTECZNYCH ŚRODKÓW STOSOWANYCH DO ULEPSZANIA GLEB

Podziały syntetycznych środków do ulepszania gleb

Istnieje dużo opatentowanych syntetycznych i naturalnych środków ulepszania gleb, znanych jest kilka ich klasyfikacji, w których za główne kryteria podziału przyjmuje się: skład chemiczny, sposób oddziaływania, sposób i dziedziny zastosowania,

Tab. 1. Mechanizmy wiązania agregatów glebowych (Harris i współaut., 1945)

I. Domena - domena	II. Domena - polimer organiczny - domena	III. Kwarco- (pył, koloidy organiczne lub nieorganiczne) - kwarc
A. Ściana - ściana Mostek kationowy pomiędzy ścianami (powierzchniami) ujemnymi. Mechanizm podobny do tego, który wywołuje orientację blaszek minerału ściana⁻...Mn⁺... ściana.	A. Krawędź - polimer - (domena) 1. Wymiara anionowa: dodatnie miejsca krawędzi z grupami karboksylowymi polimeru (86, 240, 260, 289, 344). Krawędź Al-OH⁺... "OOC-R-COO"... 2. Wiązanie wodorowe pomiędzy hydroksylem krawędzi a grupą karbonylową lub amidową polimeru (80, 157, 158, 184). O H Krawędź-OH... O=C-R-C-N-HO-krawędź H 3. Mostek kationowy pomiędzy miejscem ujemnym krawędzi a grupą karboksylową polimeru: Krawędź-O⁻...Mn⁺... "OOC-R-COO"... 4. Przyciąganie siłami van der Waalsa pomiędzy krawędzią a polimerem (130, 131). B. Ściana - polimer - (domena) 1. Wiązanie wodorowe pomiędzy grupami (OH) polimeru a wewnętrznymi lub zewnętrznymi tlenami powierzchni krzemianu (84, 87). Ściana Si-O...OH-R-OH... 2. Mostek kationowy pomiędzy ścianą wewnętrzną domeny a (COOH) polimeru lub innymi grupami polarnymi (86, 290). zew. ściana...Mn⁺... "OOC-R-COO"... 3. Siły van der Waalsa pomiędzy ścianą a polimerem (130, 131).	A. Chemiczne wiązania ustalone pomiędzy żelazami uwodnionych gli-nokrzemianów na powierzchni kwarcu a grupami aktywnymi innych komponentów agregatów (83). B. Ziarna kwarcu zatrzymane w ma-trycy iłu i pyłu utrwalonych wcześniej przez: 1. orientację cząstek ilastych (220, 292), 2. nieodwracalnie odwodnione krzemiany, półtoratlenki, lub kompleksy humusowe i półtoratlenków (97, 212), 3. nieodwracalnie odwodnione substancje humusowe (304, 350), 4. mikroagregaty wielkości pyłu, utrwalone przez humany żelaza (332), 5. organiczne koloidy i domeny minerałów ilastych związanych mechanizmami wymienionymi w I i II dziale.

Objaśnienie: Mn⁺ = wolny kation lub dodatnio naładowany tlenek lub wodorotlenek metalu.

R = Polimer organiczny z osią ustawną poziomo lub pionowo do domeny minerału ilastego.

pochodzenie itp. Cechą charakterystyczną wszystkich środków ulepszania gleb jest ich zdolność do tworzenia bądź też stabilizacji agregatów lub też zdolność zmiany niektórych właściwości fizycznych i chemicznych gleb (stosunki wodne, pojemność wymienna kationów i inne). Dominującą i najbardziej poznaną grupę stanowią organiczne, wysokocząsteczkowe polimery liniowe rozpuszczalne w wodzie (polielektrolity), które były też pierwszymi syntetycznymi środkami wprowadzonymi pod nazwą handlową „Krilium”. Dotychczas opisane środki syntetyczne są różnie dzielone przez badaczy.

Schamp (297) wyróżnia następujące grupy:

- polielektrolity,
- emulsje homopolimerów i kopolimerów estrów poliwinylu i polibutadienu,
- pochodne celulozy,
- pochodne ropy naftowej,
- substancje żywiczne różnego pochodzenia,
- substancje pochodzące z fermentacji i przeróbki odpadów: trocin, roślin przemysłowych, ścieki, odpady papiernicze, rolnicze itd.

De Boodt (53) sklasyfikował syntetyczne substancje ulepszania gleb według sposobów oddziaływania na różne właściwości gleby:

- a) środki wywołujące zjawiska hydrofilowe (polielektrolity);
- b) środki powodujące hydrofobizację gleby (wybrane emulsje bitumiczne),
- c) środki zwiększające temperaturę powierzchniowej warstwy gleby (niektóre emulsje bitumiczne);
- d) środki utrwalające tylko strukturę gleby uprawnej, przez co staje się ona luźniejsza i nie utrudnia rozwoju systemu korzeniowego roślin;

e) środki zmierzające do zwiększenia pojemności wymiennej kationów (np. emulsje o silnym charakterze kwasowym, roztwory krzemianów Al i Mg, wymiennicze jonowe).

Podział De Boodta nie implikuje, że zagadnienia utrwalania i poprawy struktury zostały pominięte w procesie ulepszania gleb. Przeciwnie, wszystkie substancje w przyjętym podziale mogą bezpośrednio oddziaływać na proces tworzenia się optymalnej dla rozwoju roślin struktury gleby.

Kullmann (195) dzieli syntetyczne środki ulepszania gleb na 3 grupy:

- a) pośrednio działające środki ulepszania gleb;
- b) bezpośrednio działające;
- c) związki działające pośrednio i bezpośrednio.

Grupa pierwsza obejmuje wszystkie substancje, które po wprowadzeniu do gleby utrwalają jej luźniejszą budowę, poprawiają stan strukturalny, zwiększają jej odporność na działanie czynników termicznych i mechanicznych, wytwarzając w ten sposób optymalny stan dla rozwoju roślin. Środki te nie zawierają jednak wody, a więc nie działają bezpośrednio na zawartość wody i powietrza w glebie. Należą tu środki, które warunkują, poprzez siły adsorpcji, van der Waalsa i kohezji, tworzenie nowych gruzełków bądź stabilizację już istniejących w glebie. Wpływają one również na różne siły działające na powierzchni gleby w miejscach zetknięcia się różnych faz (procesy sorpcji, napięcie powierzchniowe, kondensacja itd.) oraz środki, które mają wpływ na zwilżalność gleby. Są to: wszystkie flokulatory, substancje powierzchniowo czynne, detergenty (niektóre), alkohole tłuszczowe i inne.

Druga grupa to środki, których wprowadzenie do gleby łączy się z bezpośrednią poprawą stosunków wodno-powietrznych, dzięki

ich specyficznej budowie. Są to substancje syntetyczne, które wytwarzają pianę, mogą zatrzymywać i magazynować wodę, składniki pokarmowe oraz mają zdolność przekazywania ich roślinom. Tworzą one z glebą mieszaninę niejednorodną, która może być rozdzielona na poszczególne komponenty metodami mechanicznymi i fizycznymi. Poprawiają one strukturalność gleb, rozluźniają je i zwiększają jednocześnie ich pojemność wodną. Należą tu m.in.: „Styromull”, „Hygromull”, „Pianizol” i inne.

Pomiędzy tymi grupami wydzielić można grupę związków, które działają pośrednio i bezpośrednio (wszystkie emulsje bitumiczne, żele nieorganiczne, wymieniające jonowe i inne). Przez zastosowanie emulsji uzyskuje się stabilizację powierzchniowej warstwy gleby, podwyższenie temperatury, zmniejszenie parowania, a przez to osiąga się większą zawartość wody w glebie.

W obrębie każdej grupy, a nawet każdego punktu, korzystny jest dalszy podział środków ulepszania gleb według ich składu chemicznego i sposobu działania. Przyjęty przez nas podział syntetycznych środków do ulepszania gleb obejmuje:

- a) flokulatory,
- b) substancje powierzchniowo czynne, detergenty,
- c) substancje emulsyjne,
- d) tworzywa sztuczne pienne,
- e) wymieniające jonowe,
- f) produkty odpadowe przemysłowe i inne.

Podział ten został oparty na różnym mechanizmie oddziaływania związków wchodzących w skład poszczególnych grup, chociaż nie uniknięto przy tym pewnych powtórzeń, np. niektóre związki wykazujące zdolność zmiany zwilżalności gleby oraz niektóre emulsje mogą oddziaływać także jako flokulatory. Przyjęty podział

ułatwia charakterystykę oraz wyjaśnienie mechanizmów działania tych związków.

Charakterystyka i mechanizm działania syntetycznych środków do ulepszania gleb

Flokulatory

W literaturze naukowej określenia flokulacja i koagulacja są często używane zamiennie, chociaż dotyczą dwóch różnych procesów. Z punktu widzenia fizykochemicznego, flokulacja jest makroskopowo podobna do koagulacji, ponieważ efekt końcowy jest ten sam - agregacja ziaren.

Koagulację należy rozumieć jednak jako proces łączenia się pojedynczych ziaren koloidalnych pod wpływem dodatku nieorganicznych elektrolitów w większe zespoły składające się z kilku ziaren. Efekt ten, zgodnie z teorią stabilności koloidów Deriagina, Londona, Verveya, Overbecka spowodowany jest zmniejszeniem sił odpychania elektrostatycznego (znika stabilizująca warstwa dyfuzyjna - obniża się potencjał elektrokinetyczny, aż do wartości bliskich zeru, zaczynają działać siły van der Waalsa). Natomiast flokulację określa się często jako zjawisko łączenia się drobnych cząstek zawieszin w większe agregaty przez warstewki hydratacyjne, bez konieczności uprzedniego obniżenia potencjału elektrokinetycznego. Jednym z czynników odróżniających flokulację od koagulacji jest fakt, że flokulacja może zachodzić nawet przy znacznych wartościach potencjału elektrokinetycznego w przeciwieństwie do koagulacji. Ponadto, w procesie koagulacji otrzymujemy osad zbity, nieporowaty, trudny do sączenia, natomiast zawieszina sflokulowana daje się łatwo filtrować, flokuły są większe niż koagulatory, mają luźną strukturę włóknistą (cyt. za 29).

Zjawisko flokulacji jest złożone, gdyż cząstki ciała stałego są bardziej różnorodne (np. pod względem kształtu, energii powierzchniowej, potencjału elektrokinetycznego itp.) niż roztwory koloidalne, same zaś flokulatory są, z chemicznego punktu widzenia, związkami o dość różnorodnej i skomplikowanej budowie. Zasadniczą cechą flokulacji wydaje się stanowić możliwość mechanicznego szczepiania się ze sobą cząstek ciała stałego przez bardzo długie i rozczłonkowane makrodrobiny flokulatorów.

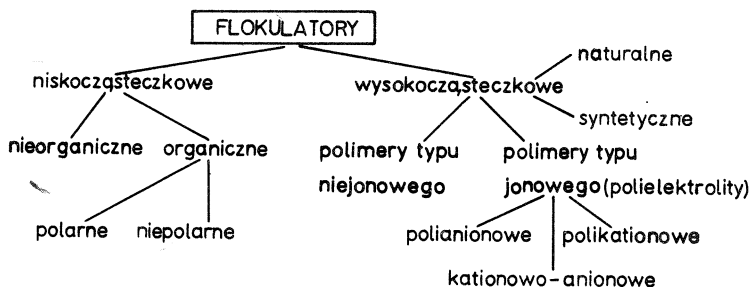
Należy jednak stwierdzić, że panują obecnie dość rozbieżne poglądy dotyczące samej definicji, jak też jej teoretycznego wyjaśnienia - definicja budzi nadal wiele zastrzeżeń. Sformułowanie ścisłej i niebudzącej sprzeciwu definicji flokulacji jest trudne. Wydaje się więc, że stosunkowo najmniej sprzeciwu budzi definicja La Mera: „pod określeniem flokulacji należy w naszych czasach rozumieć zjawisko destabilizacji agregacyjnej suspensji”.

Jak z powyżej przedstawionych faktów wynika, sam proces flokulacji nie jest ani prosty, ani łatwy, ani też dokładnie poznany. Dlatego też autorzy opracowania pisząc o mechanizmie działania flokulatorów i o mechanizmie flokulacji w środowisku glebowym nie przedstawili szerzej prac dotyczących zjawiska flokulacji jako takiego, m.in. prac Kitchnera, La Mera, Volda, Kuzkina i innych, gdyż literatura na ten temat została przedstawiona w opracowaniach dotyczących teorii zjawisk powierzchniowych.

Wspomniano już, że flokulatory są to środki, które wywołują zjawisko flokulacji zawiesin. Nie wszystkie więc substancje stosowane jako środki ulepszania gleb powodują flokulowanie cząstek stałych w zawiesinach ilastych. Ze względu na duże zróżnicowanie struktury flokulatorów wyodrębniono dwie podstawowe grupy (29):

- 1) flokulatory niskocząsteczkowe,
- 2) flokulatory wysokocząsteczkowe.

Dalszy podział flokulatorów przedstawić można wg schematu:



Flokulatory niskocząsteczkowe: nieorganiczne to: $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$, $\text{Ca}/\text{OH}/2$; organiczne polarne - kwasy tłuszczowe i ich sole, wyższe aminy; niepolarne - węglowodory.

Najważniejszą i najliczniejszą grupę flokulatorów wykorzystywanych jako środki strukturotwórcze stanowią wysokocząsteczkowe organiczne polimery typu jonowego - polielektrolity. Składają się one z ogromnej ilości jednostkowych ogniw monomeru, tworzących łańcuch, wzdłuż którego rozmieszczone są grupy funkcyjne flokulanta, np. COOH , NH_2 , SH , OH , CONH_2 itp. Grupa nadaje związkowi charakter kationowy, anionowy lub amfoteryczny i powoduje jego rozpuszczalność w wodzie (łańcuch polielektrolitów składa się z segmentów obdarzonych najczęściej jedną dysocjującą grupą funkcyjną). Łańcuch polimeru może być alifatyczny (zbudowany z grup CH_2), heterocykliczny, peptydowy itp. i może zawierać 10-50 tysięcy cząstek podstawowych, osiągając długość 250-3000 Å (przyjmuje się, że dla układów koloidalnych charakterystyczne

są cząsteczki o wymiarach zawartych w przedziale 100-10 000 Å), a masa cząsteczkowa polimeru waha się od kilkudziesięciu tysięcy do kilku milionów (29,145,297).

Wszystkie polielektrolity podzielono na trzy grupy:

1. Polianionowe - dysocjujące w wodzie na zwykły kation i duży ujemny polianion. Polielektrolity anionowe źle koagulują roztwory koloidalne, gdyż posiadają ten sam znak ładunku elektrycznego jak drobne cząstki zawiesin i dlatego przyjmuje się, że działają one przede wszystkim jako flokulatory. Przykładem takich polielektrolitów są naturalne polisacharydy oraz syntetyczne kopolimery octanu winylu i kwasu maleinowego (VAMA) o nazwie handlowej „Krilium” lub CRD-186.

2. Polikationowe - dysocjujące w wodzie na zwykły anion i duży polikation. Polielektrolity kationowe, dzięki dodatniemu ładunkowi, mogą znacznie obniżać lub zubożniać potencjał dzeta (ujemnie naładowanych cząstek koloidalnych) i w ten sposób przyspieszać ich przejście w żel, tzn. wywołują zjawisko koagulacji. Działają one zarówno jako koagulanty i jako flokulanty, np. octan poli-dwumetylo-aminoetylometakrylanu i inne.

3. Kationowo-anionowe, dysocjujące w wodzie na dużą liczbę dodatnich i ujemnych grup, np. zhydrolizowany poliakryloamid (HPAN).

Całą grupę organicznych flokulatorów wysokocząsteczkowych dzieli się także na:

a) naturalne - używane bezpośrednio lub po pewnej modyfikacji, np. z odpadów przemysłu celulozowego, krochmalniczego itd.,

b) syntetyczne - otrzymywane z odpowiednich monomerów przy wykorzystaniu dwu ogólnych reakcji: 1) polimeryzacji addycyjnej polegającej na przyłączaniu jednostek monomerycznych do rosną-

cego łańcucha polimeru; mechanizm tego przyłączenia może być wolnorodnikowy lub jonowy: kationowy lub anionowy; 2) polikondensacji monomerów (w tym przypadku łączeniu się jednostek monomerycznych towarzyszy zwykle wydzielanie wody - 19).

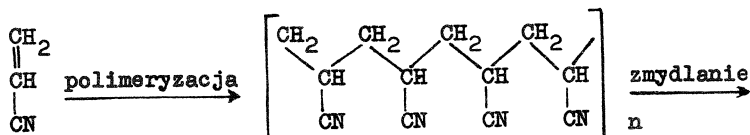
Ważną grupę polimerów organicznych naturalnych stanowią polisacharydy, które powstają w wyniku kondensacji cukrów prostych połączonej z wydzieleniem wody. W naturalnym środowisku glebowym polisacharydy czyli koloidy liniowe o różnym ciężarze cząsteczkowym, są syntetyzowane głównie przez mikroorganizmy.

Dużą grupę stanowią flokulatory naturalne otrzymywane przy sporządzaniu pochodnych celulozy. Preparatem od dawna stosowanym do różnych celów, a ostatnio również wykorzystywanym jako środek strukturotwórczy, jest karboksymetyloceluloza (CMC), najczęściej stosowana w postaci soli sodowej. Otrzymuje się ją przez działanie kwasem jednochlorooctowym na celulozę. Substancja ta jest znacznie łatwiej rozpuszczalna od czystej celulozy (stanowi ona często niejednorodną mieszaninę, ponieważ obok włókien celulozy zawiera również drobne ich cząsteczki). Preparaty CMC różnią się stopniem twardości, lepkości i zawartością włókien (94,96). Podobne zastosowanie jako flokulatory znajdują produkty utleniania celulozy, kwasy poliuronowe oraz takie preparaty, jak celuloza metylowa (190), (nazwy handlowe: Tylose i Methocel - NRD) i octan celulozy. Działanie ich oparte jest na strącaniu osadów wskutek zobojętniania polikwasu lub polizasady obecnymi amfoterycznymi zanieczyszczeniami z wytworzeniem wielocząsteczkowych usieciowionych związków (195).

Drugim głównym surowcem do produkcji flokulatorów naturalnych jest skrobia. Do tej grupy należą polskie preparaty: P-26, P-19 wytwarzane przez kausyfikację skrobi sodą, Polgel, skrobia

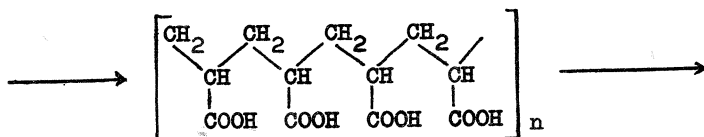
ciśnieniowa i inne (29). Flokulatory skrobiowe produkowane są także w innych krajach: M-12 - radziecki flokulator otrzymywany jako produkt odpadowy przy produkcji krochmalu z ziemniaków, Quartec - bardzo efektywny preparat otrzymywany z nasion bobu w USA, Flokal 202-S to zhydrolizowany krochmal produkcji CSRS oraz wiele innych (patrz tab. 2).

Flokulatory otrzymywane z produktów naturalnych są obecnie w coraz większym stopniu zastępowane syntetycznymi polimerami liniowymi o budowie zbliżonej do związków polimerycznych występujących w próchnicy (150, 151). Są to sole kwasów poliakrylowych i inne poliwinylaty.

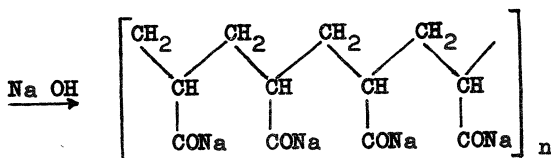


nitryl kwasu
akrylowego

nitryl kwasu poliakrylowego

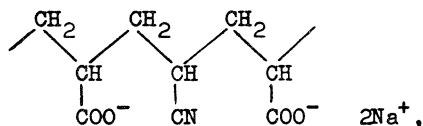


kwas poliakrylowy (PAA)

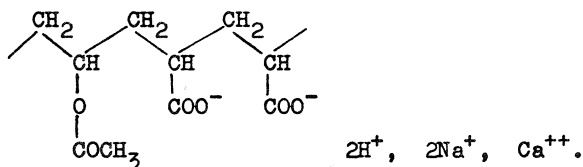


sól sodowa kwasu poliakrylowego

Najbardziej znanymi polielektrolitami używanymi jako substancje strukturotwórcze są dwa polimery wyprodukowane po raz pierwszy w Stanach Zjednoczonych przez Monsanto Chemical Company, którym nadano nazwę handlową „Krilium”. Otrzymano je na drodze konwencjonalnej techniki polimeryzacji winylu. O budowie chemicznej tych dwóch związków wiemy, że jeden jest solą sodową zhydrolizowanego poliakrylonitrylu (HPAN, marka CRD-189), a drugim innym karboksylowanym polimerem o dużych wahaniami zawartości wapnia i tlącego można go uważać za częściową sól wapniową. Jest to kopolimer octanu winylu i kwasu maleinowego (VAMA, marka CRD-186; 4,117,134,217,300).



HPAN (CRD-189)



VAMA (CRD-186)

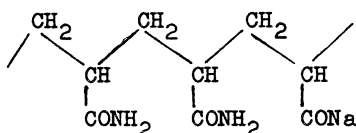
„Krilium” jest substancją drobno zmieloną o barwie lekko żółtej lub szarobiałej, budowie krystalicznej, o nieznacznej hygroskopijności i mimo że właściwy związek jest bardzo hygroskopijny - łatwo rozpuszcza się w wodzie. Jako środki strukturotwórcze stosowane są także jego sole sodowe, potasowe, wapniowe lub amonowe. Zależnie od warunków przyrządzania zmieniają się

Tab. 2. Syntetyczne i naturalne substancje strukturotwórcze typu polimerów liniowych

Nazwa lub skrót	Substancja aktywna	Pochodzenie	Literatura
HFAN(CRD-189)	zhydrolizowany poliakrylonityl	Monsanto Chemical Company, USA	4,5,6,7,62,78,103, 113,140,150,151,159, 162,179,181,205,217, 233,303,309,310,320, 321,348,350
VAMA(CRD-186)	kopolimer octanu winylu i kwasu maleinowego	" "	4,5,6,7,11,62,72,73, 103,139,140,150,151, 157,158,162,169,170, 171,205,217,219,220, 233,242,243,275,303, 309,310,317,320,321, 350
HEMA	kopolimer izobutyłu i na półamiodowej półamonowej soli kwasu maleinowego	" "	11,62,220
K - 8	kopolimer kwasu metakrylowego i metakryloamidu	ZSRR	227,281,282,286,325
Rohagit	kopolimer kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego	RFN	161,195
GAF, S-17	kopolimery bezwodników kwasu maleinowego	General Anilina and Film Corp. USA	321
PVA (ELIVANOL i in.)	polialkohol winylu	USA, Japonia	10,33,41,53,81,82,87, 128,148,181,313,314, 315,330,339,357,358, 364
Verdickung AN	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ -poliakrylan	NRD	170,176,233,253,331, 333
Solakrol	(sól amonowo-sodowa kwasu poliakrylowego)	Węgry	45,177,178,179,312a,b
K-4, K-5		ZSRR	1,12,131,138,169,171, 172,243,261

Flokal 101, PAN	poliakrylonitryl	Czechosłowacja, ZSRR	29, 171, 172, 243, 286, 309
PAM	poliakryloamid	USA, Belgia, ZSRR, Bułgaria, Czecho- słowacja, Polska	10, 17, 53, 64, 107, 108, 113, 114, 147, 148, 171, 227, 243, 250, 282, 286, 287, 309, 325, 339, 345
Separan 2601, AP30	zhydrolizowany poliakryloamid	USA	18, 47, 67, 108, 113, 114, 170, 309, 333
Gigtar-S	" "	Polska	122
Magnafloc-351	" "	Allied Colloid Co. W. Brytania	57, 324
GIPAN	zhydrolizowany poliakrylonitryl	ZSRR	1, 124, 138, 171, 172, 243, 261
PAA	kwas poliakrylowy	USA	33, 344
-	polimetakrylan sodowy	USA	289, 312
CMC: 7H, 7HC	karboksymetyloceluloza	ZSRR, USA i inne	62, 46, 151, 213, 309, 310
Superfloc	-	USA	33
Aerotil	-	American Cyamid Co.	153, 234
Aglusol	-	Union Chem. Belgia	309
Pol-gel, P-26	skrobia	Polska	29

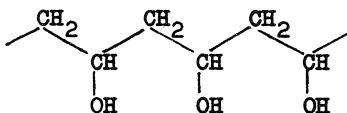
również produkty znajdujące się w handlu i są sprzedawane jako wodne roztwory lub jako suchy proszek, np. zagęszczony Verdikung AN (NRD), podobnie jak Solakrol (Węgry), są to 20% wodne roztwory całkowicie zmydlonego poliakrylanu sodowo-amonowego. Natomiast K-4 (ZSRR) jest częściowo zmydlonym poliakrylanem sodowym, który wykazuje zawartość 9% azotu związanego w cząsteczce nitrilu (1,12,261,243). Flokal 101 to również preparat oparty na poliakrylonitrylu, a produkowany jest w Czechosłowacji. Dużą grupę flokulatorów stanowią preparaty oparte na poliakryloamidzie, np. Separan 2601 (USA), Gigtar-S (polski preparat w postaci 8% bardzo lepkiego roztworu, substancją aktywną jest tutaj częściowo zhydrolizowany poliakryloamid), Magnafloc-351 (W. Brytania), PAM Pomid (ZSRR) i inne (tab. 2).



Poliakryloamid (PAM)

Szczególnie skuteczne w tworzeniu struktury glebowej okazały się kopolimery, jak wspomniany już VAMA, czy też K-8 (ZSSR - kopolimer kwasu metakrylowego i metakryloamidu), Rohagit (RFN - kopolimer kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego), IBMA (USA - kopolimer izobutyli i na półamidowej półamonoowej soli kwasu maleinowego) i inne (tab. 2).

Bardzo efektywnym flokulatorem jest również wysokocząsteczkowy polimer typu niejonowego - polialkohol winylu (PVA), w postaci białego proszku, rozpuszczalny w wodzie. Otrzymywany jest przez zmydlanie octanu winylu (135).



polialkohol winylu (PVA)

Przedstawione preparaty stanowią niewielką grupę, wybraną spośród olbrzymiej liczby opatentowanych flokulatorów.

Mechanizm oddziaływania poszczególnych grup flokulatorów jest zróżnicowany w zależności od tego, czy i jaki rodzaj flokulatora bierze udział w procesie agregacji, przy czym w literaturze naukowej najwięcej uwagi poświęca się badaniu mechanizmów flokulacji:

- 1) przy użyciu długołańcuchowych związków organicznych (sole kwasów tłuszczowych, wyższe aminy);
- 2) przy użyciu polielektrolitów (naturalnych i sztucznych);
- 3) przy użyciu niejonowych polimerów wysokocząsteczkowych.

Flokulacja według pierwszego mechanizmu jest ściśle związana z charakterem powierzchni cząstek i ze środowiskiem, w którym się one znajdują. Charakter powierzchni cząstek decyduje o oddziaływaniach istniejących pomiędzy ciałem stałym i cieczą, np. dodanie niektórych związków organicznych, zawierających polarną grupę funkcyjną i długi łańcuch węglowodorowy obniża zwilżalność cząstek glebowych poprzez adsorbowanie tych związków grupami polarnymi na powierzchni minerałów, przez co stają się one hydrofobowe. Utworzona otoczka ochronna uniemożliwia kontakt minerału (cząstek glebowych) z ośrodkiem ciekłym, a poprzez łańcuchy węglowodorowe następuje dodatkowe łączenie się dwóch zhydrofobizowanych cząstek pomiędzy sobą z utworzeniem flokuły (29,195, 206). Szerzej mechanizm oddziaływania substancji powierzchniowo czynnych zostanie omówiony w następnym podrozdziale.

Syntetyczne polimery liniowe posiadają grupy funkcyjne i właściwości podobne do polisacharydów występujących w środowisku glebowym, stąd też wysunięto hipotezę, że mechanizm agregacji wywołwany przez syntetyczne polimery jest podobny do mechanizmu działania naturalnych polimerów, chociaż, wg Greenlanda (130), mechanizm reakcji polimerów z minerałami nie jest jeszcze dobrze zrozumiały. Greenland (134) uważa także, że istnieje zasadnicza różnica pomiędzy tymi procesami, a mianowicie, gdy do gleby dodawana jest naturalna substancja organiczna, to wywoływane zmiany są kompleksowe, tzn. spowodowane są one wzbudzoną aktywnością biologiczną w glebie, a także zmianami w siłach międzycząsteczkowych, na skutek adsorpcji organicznych makrocząstek przez kolojdy glebowe. Natomiast zmiany, które następują przy dodawaniu stosunkowo małych ilości polimerów syntetycznych, są wynikiem zmian tylko w siłach międzycząsteczkowych. Oddziaływanie syntetycznych polimerów liniowych może być różne: tworzenie wiązań międzycząsteczkowych może wzmacniać flokulację układu zdyspergowanego, może stabilizować istniejący, lecz niepewny stan układu lub też pozornie trwałe rozmieszczenie cząstek (130, 131, 134). Aby jednak to nastąpiło, pomiędzy cząsteczkami flokulatora a cząsteczkami zawiesiny powinno zajść albo elektrostatyczne wzajemne przyciąganie całych cząstek lub różnie naładowanych fragmentów powierzchni cząstek, albo tworzenie się wiązań wodorowych lub też nierozpuszczalnych związków poprzez wiązania chemiczne (141, 297), czyli musi nastąpić adsorpcja fizyczna lub reakcja chemiczna substancji wiążącej na powierzchni cząstek wiązanych. Stąd też, jakiegokolwiek rozważania mechanizmu ulepszania gleb przez zastosowanie syntetycznych polimerów liniowych są w konsekwencji badaniem procesu adsorpcji polimerów na po-

wierzchni cząstek glebowych. Warunkiem powstania trwałej struktury jest więc, wg Hallswortha (141), wywołanie względnie stałej adsorpcji polimerów.

Istotne znaczenie w przebiegu procesu flokulacji posiada mechanizm adsorpcji polimerów liniowych organicznych, który jest uzależniony od rodzaju sił wywołujących to zjawisko (343). Wyodróżniamy następujące rodzaje sił powierzchniowych, które wywoływać mogą adsorpcję: a) siły van der Waalsa, b) wiązania mostka wodorowego, c) wiązania jonowe, d) wiązania kowalentne. W tab. 3 przedstawiono względną energię niektórych wiązań (141). W zależ-

Tab. 3. Porównanie energii wiązań występujących w procesie adsorpcji (Hallsworth, 141)

Wiązania	Typ wiązania	Kcal/mol.
wiązania jonowe	Li F	238,9
	Cs I	134,9
częściowe wiązania jonowe	C - H	87,3
	O - H	110,2
	F - H	147,5
pojedyncze wiązanie kowalentne	C - C	58,6
	H - H	103,4
	N - N	23,0
wiązania wodorowe	F - H...F	6,7
	O - H...O	4,5
	N - H...N	1,3
wiązanie siłami van der Waalsa	około 1 Kcal/wiązanie	

ności od tego, która z podanych sił predomинуje w procesie, możemy wyróżnić różne typy adsorpcji: molekularne, jonowymienne, aktywowane, czyli chemisorpcje oraz reakcje powierzchniowe.

Teoria flokulacyjnego działania polimerów typu niejonowego i jonowego (polielektrolitów) oparta została na adsorpcyjnej aktywności flokulatora, przy czym mechanizm adsorpcji liniowych

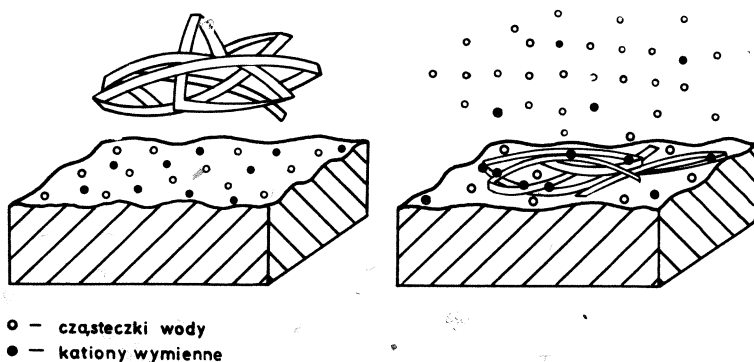
polimerów organicznych przez cząstki ilaste oraz ich flokulacja zależą od charakteru ładunku danego polimeru. Organiczne polikationy (289) i polimery obojętne (85,130,131) są adsorbowane na podstawowych powierzchniach minerałów ilastych, powodując rozszerzenie się sieci w minerałach typu montmorylonitu. Ujemnie naładowane polimery nie zmieniają układu minerału i dlatego muszą być adsorbowane raczej na krawędziach powierzchni minerału niż pomiędzy ujemnie naładowanymi blaszkami podstawowymi (85, 129, 139,157,158,289).

Według pierwszych badań Emersona i współaut. (85,87) oraz Greenlanda (130,131) nad mechanizmem oddziaływania organicznych polimerów liniowych typu niejonowego w glebie sugerowano, że cząsteczki polimerów, jak np. syntetycznego polialkoholu winylu (PVA) czy też naturalne dekstryny, reagują z podstawowymi powierzchniami montmorylonitu i przenikają pomiędzy poszczególne blaszki krzemowe tworząc międzywarstwowe kompleksy, które nie pęcznieją w wodzie (330). Energia adsorpcji PVA powstawała z serii wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi polimeru a tlenami z powierzchni blaszek krzemianu. Tym też tłumaczono trwałość agregatów glebowych. Badania fizykochemicznych zjawisk powierzchniowych (343) wykazały, że wiązanie za pomocą mostków wodorowych zachodzi w przypadku, gdy jedna substancja ma charakter dysprotydu - może oddawać proton (H) - druga zaś jest protonobiorcą - emprotydem. Proton jest bardzo ruchliwy i może wiązać dwie cząsteczki, np. $\text{H}-\text{F}:\dots\text{H}:\text{F}$ lub $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{O}}}:\dots\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$. Jest rzeczą oczywistą, że proton (H) może wiązać także ze sobą różne cząsteczki, z których jedna jest dysprotydem, inna - emprotydem. W przypadku adsorpcji z roztworów wodnych adsorpcja przy udziale wiązań mostka wodorowego może nie nastąpić, mimo że

substancja ulegająca adsorpcji jest dysprotydem, a adsorbent ma właściwości protonobiorcy. Zdarza się to wówczas, gdy substancja rozpuszczona wiąże się (wiązaniem H) z cząsteczkami H_2O silniej niż z adsorbentem. Hydratacja takich grup protonotwórczych jak - OH, - COOH jest tak silna, że nie dochodzi do adsorpcji przy udziale mostków wodorowych. Nowsze badania (71,229,241) wykazały, że główny mechanizm wiążący cząsteczki polimeru z cząstkami glebowymi stanowi oddziaływanie wzajemne kationów wymienionych z dipolami grup alkoholowych poprzez wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczki wody, które znajdują się w otoczeniu hydratacyjnej kationu wymiennego i im mocniejsze jest przyciąganie cząsteczki wody do kationu, tym łatwiej tworzą wiązania wodorowe. Natomiast przypuszcza się, że PVA oraz prostsze alkohole i woda nie są zdolne do tworzenia silnych wiązań wodorowych z tlenami powierzchni krzemianowych i stąd wynikać może zjawisko oddziaływania pośredniego lub bezpośredniego z kationami wymiennymi (241). Wiązania wodorowe są słabe, jeżeli wytwarzane są w środowisku silnie uwodnionym, ale ponieważ mają charakter addytywny, to długa elastyczna cząsteczka polimeru z dużą liczbą grup hydroksylowych wzdłuż całej długości łańcucha może być silnie związana z powierzchnią minerału w wyniku wytwarzania się ogromnej liczby wiązań wodorowych. Jeżeli glebę suszymy, wówczas wiązania wodorowe będą coraz bardziej ułożone pomiędzy cząsteczkami wody w linii prostej do kationów wymiennych i grup hydroksylowych na cząsteczce polimeru i wiązania te staną się w konsekwencji mocniejsze. Reasumując, w tym wiązaniu cząsteczki wody są połączeniem pomiędzy cząsteczką polimeru a kationem cząstki ilastej gleby (134,291).

Polimery zaadsorbowane wiązaniem wodorowym bardzo trudno ule-

gają desorpcji z powierzchni minerału, ponieważ następuje zwiększenie translacyjnej entropii układu przy nawilżaniu w porównaniu z układem niezaadsorbowanym; przy adsorpcji polimeru na powierzchni zostaje usunięta duża liczba cząsteczek wody z sąsiedztwa kationów wymiennych, w ten sposób zwiększa się przypadkowość ich ruchu a tym samym i ich entropia translacyjna (87,129,134, 200,241,291), (ryc. 3). Ponadto, jeśli polimer jest przytwierdzony do powierzchni dużą liczbą kontaktów (połączeń): segment

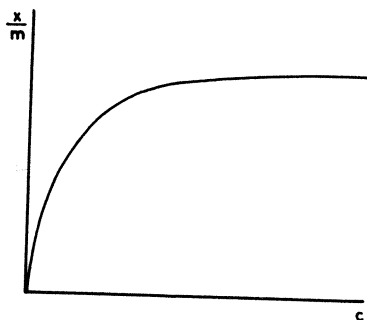


Ryc. 3. Ilustracja adsorpcji cząsteczki polimeru na powierzchni minerału. Gdy polimer jest silnie adsorbowany tzn. jeżeli czysta energia oddziaływania segment polimeru - powierzchnia minerału jest większa od wartości krytycznej ($E > E_c$), następuje duża desorpcja cząsteczek wody poprzednio zaadsorbowanej, a tym samym następuje wzrost entropii, która wzmacnia proces adsorpcji (Greenland, 134)

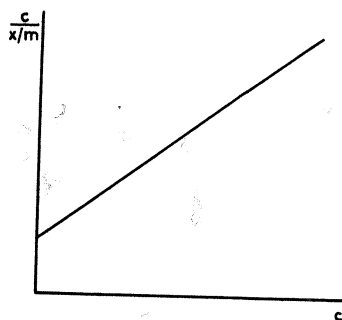
polimeru - powierzchnia poprzez wiązanie wodorowe, to jest niemożliwe, aby we wszystkich punktach styku polimeru z powierzchnią minerału desorpcja następowała jednocześnie.

Procesowi adsorpcji polimeru towarzyszy więc, jak zresztą każdemu procesowi fizykochemicznemu, zmiana energii (efekt energetyczny w postaci ciepła adsorpcji), która świadczy o wielkości

oddziaływania adsorbentu (polimeru) z powierzchnią adsorbenta (cząstek glebowych). Adsorpcja polimeru przez glebę może być opisana równaniem adsorpcji Langmuira (295), które ma postać następującą:



$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C}$$



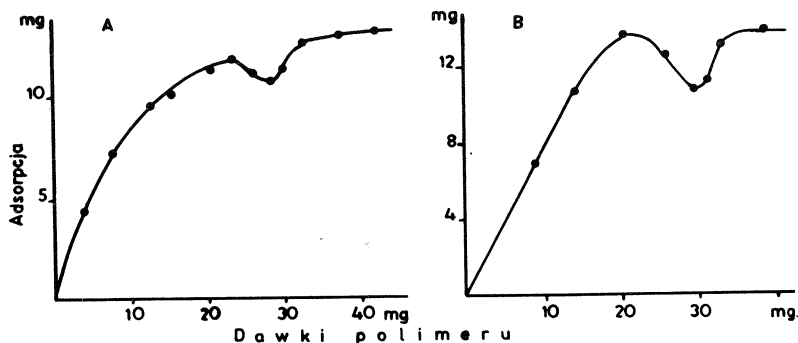
$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{C}{k_2}$$

Ryc. 4. Postać równania Langmuira (Schamp i Huylebrosck, 295)

gdzie: x/m jest to ilość polimeru zaadsorbowanego na jednostkę wagową adsorbenta, C - stężenie równowagowe, k -wartości stałe.

Gdy porównano to z wynikami doświadczalnymi (ryc. 5A i B oraz 6A i B), okazało się, że istnieje doskonała zgodność pomiędzy nimi.

Krzywe na ryc. 5 wskazują, że wielkość adsorpcji jest funkcją ilości dodanego polimeru. Początkowo zachodzi całkowita adsorpcja polimeru; gdy zaś dodawane są coraz większe jego ilości, adsorpcja dąży do plateau. Można zauważyć specyficzne zjawisko, polegające na obniżeniu wielkości adsorpcji wraz ze wzrostem stężenia polimeru. Na ryc. 6A i B wartości te są przekształcone na izotermy adsorpcji i, jak widać, posiadają prawie idealny kształt izoterm Langmuira, z wyjątkiem wartości w minimum na krzywych przedstawionych na ryc. 5.

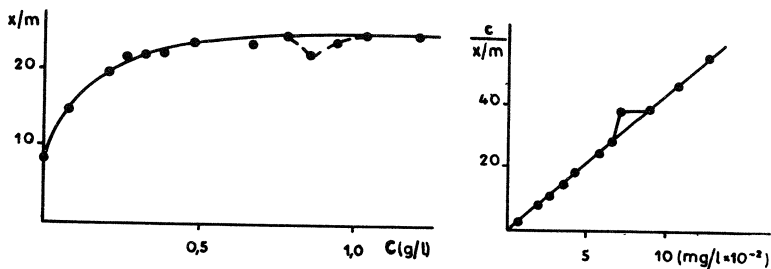


Ryc. 5. Adsorpcja polimeru w funkcji dodawanych ilości polimeru na: A) kaolinicie-H, PAA o ciężarze cząsteczkowym 140000, B) montmorylonicie-H, PAA o ciężarze cząsteczkowym 1150000, (Schamp i Huylebroeck, 295)

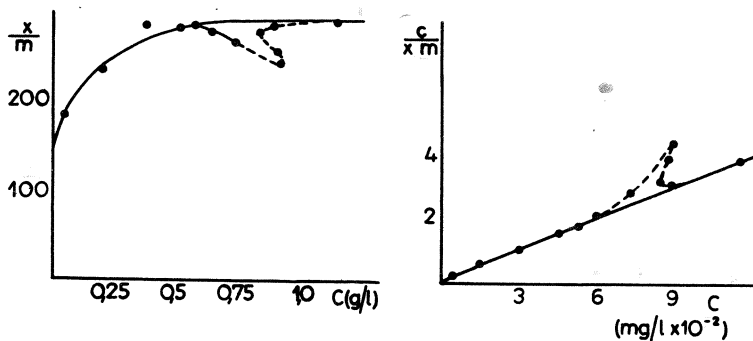
Zgodność ta jest zadziwiająca z dwóch powodów (295):

1. Równanie Langmuira opiera się na równowadze, w której prędkości adsorpcji i desorpcji są równe, podczas gdy układ doświadczalny jest całkowicie reakcją nieodwracalną, czego dowodzi brak desorpcji polimeru z cząstek glebowych. O tym, że nie istnieje równowaga, świadczy fakt, że jeśli równowagę końcową wykreślimy w stosunku do zaadsorbowanej ilości polimeru, to w niektórych przypadkach dla jednej wartości ilości zaadsorbowanego składnika mogą wystąpić trzy różne stężenia końcowej odwrotnie. Nieodwracalność tej adsorpcji można łatwo zrozumieć rozważając, że jedna cząsteczka polimeru jest przytwierdzana do cząstki ilastej przez kilka wiązań i aby nastąpiła desorpcja polimeru, wszystkie te wiązania musiałyby być zerwane jednocześnie, a prawdopodobieństwo wystąpienia tego jest bardzo małe.

2. Teoria Langmuira zakłada, że każda zaadsorbowana cząsteczka zajmuje taką samą powierzchnię, co również wydaje się nieprawdopodobnym w przypadku adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek gle-



Ryc. 6A. Izotermy adsorpcji PAA o ciężarze cząsteczkowym 140000 na kaolinicie-H, (Schamp i Huylebroeck, 295)



Ryc. 6B. Izotermy adsorpcji PAA o ciężarze cząsteczkowym 1150000 na montmorylonicie-H, (Schamp i Huylebroeck, 295)

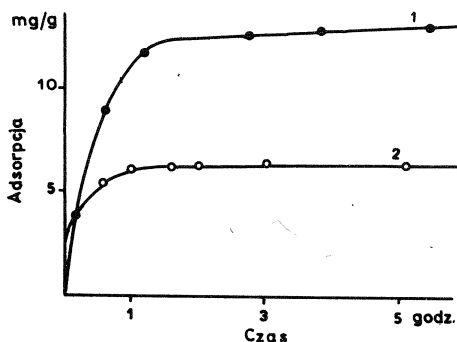
bowych. Wyniki otrzymane przez Schampa i Huylebroecką (295) wskazują, że powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę polimeru w czasie adsorpcji jest proporcjonalna do objętości łańcucha w roztworze, który z kolei sam jest funkcją stężenia, determinowanego przez wielkość adsorpcji oraz jej szybkość. W badaniach Schampa interesujące jest minimum we wszystkich izotermach adsorpcji. Stwierdzono, że występuje ono zawsze przy tym samym

stężeniu początkowym polimeru, niezależnie od użytego minerału, całkowitej ilości dodanego polimeru czy też stężenia końcowego. Schamp sugeruje, że występowanie tego minimum związane jest z właściwościami roztworu polimeru, a nie z właściwościami powierzchni adsorbującej.

Z badań Greenlanda (135) wynika, że polialkohol winylu jest silnie adsorbowany z roztworu wodnego i tworzy warstwę o średniej grubości około 10 Å na całej zewnętrznej powierzchni adsorbenta. Jeżeli polimer dodawany jest do całkowicie rozproszonej zawiesiny montmorylonitu-Na, zawierającej mniej niż 1 g minerału/100 ml, to występuje całkowite pokrycie powierzchni minerału. Natomiast jeśli polimer dodawano do zawiesin zawierających > 1 g minerału/100 ml, wówczas wytwarzane przez polimer wiązania międzycząstkowe powodują flokulację cząstek ilastych. Część powierzchni wewnątrz agregatów jest niedostępna dla polimeru i dlatego obniżona zostaje wielkość adsorpcji. Podobnie jak dla montmorylonitu, również w przypadku innych minerałów ilastych (kaolinit, illit i inne) energia adsorpcji pochodzi ze wzrostu entropii w wyniku desorpcji dużej liczby cząsteczek wody dla każdej zaadsorbowanej cząsteczki polimeru (135). Adsorpcja polimeru jest tak silna, że nie można usunąć go działaniem pirofosforanu, który jednak desorbuje polimery anionowe. Polimery obojętne różnią się tym od polielektrolitów, że mogą łatwo, drogą dyfuzji, przechodzić w głąb porów gleby i im ich ciężar cząsteczkowy jest niższy, tym głębsza jest penetracja polimeru wewnątrz agregatów glebowych (295, 357-360), ale jednocześnie zmniejsza się zdolność do tworzenia wiązań międzycząstkowych; następuje jego niekorzystne rozmieszczenie wewnątrz domen minerału i mikroagregatów. Głębsze przenikanie polimerów o niższym

ciężarze cząsteczkowym wynika także z różnej szybkości ich adsorpcji (ryc. 7).

Adsorpcja polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym następuje bardzo szybko, osiągając plateau po kilkunastu minutach, podczas gdy dla polimerów niskociąsteczkowych początek adsorpcji jest gwałtowny, dalej jednak jej przebieg jest powolny i dopiero po kilkunastu godzinach kończy się, osiągając plateau. Wyjaśnia to fakt, że istnieją tu dwa rodzaje adsorpcji: 1) bezpośrednia



Ryc. 7. Szybkość adsorpcji polimeru o różnym ciężarze cząsteczkowym na kaolinicie-H: 1 - ciężar cząsteczkowy 140 000, 2 - ciężar cząsteczkowy 1 150 000 (Schamp i Huylebroeck, 295)

szybka adsorpcja polimeru na zewnętrznych powierzchniach minerału i 2) dużo wolniejsze przenikanie polimeru w głąb agregatów. Drugi rodzaj adsorpcji nie występuje ani na montmorylonicie, ani przy polimerach o wysokim ciężarze cząsteczkowym, gdyż cząsteczki ich są zbyt duże, aby mogły przechodzić z roztworu do porów w agregatach ilastych (130, 131, 134, 241, 295).

Nieco inaczej zachowują się polimery niejonowe w kontakcie z powierzchniami tlenków i wodorotlenków glinu i krzemu (tab. 4).

Tab. 4. Maksymalna adsorpcja polialkoholu winylu przez niektóre minerały ilaste, tlenki i wodorotlenki (Greenland, 135)

Minerał	Powierzchnia właściwa m^2/g	Maksymalna adsorpcja PVA g/g	Ciężar PVA zaadsorbowanego na jednostkę powierzchni $(\text{g}/\text{m}^2) \times 10^4$
Na-montmorylonit	725	0,80	11,1
Ca-montmorylonit	115	0,14	12,1
illit Fithian	93	0,12	12,9
illit Grundite	105	0,13	12,5
illit Willalooka	132	0,14	7,0
kaolinit Malone	17	0,015	10,6
kaolinit Rocky Gully	36	0,034	9,8
halojzyt Djebel Debar	60	0,02	3,3
gibsyty	48	0	0
bohemit	108	0	0
alumin	256	0	0
alumin 800°C	220	0	0
krzemionka	155	0	0
krzemionka 800°C	127	0,094	7,4

Na podstawie tabeli można wnioskować, że PVA nie jest adsorbowany na powierzchniach Al-OH i Si-OH, podczas gdy na powierzchni Si-O zachodzi duża adsorpcja tego polimeru. Zjawisko to można wyjaśnić następująco: woda jest bardzo silnie związana wiązaniem mostka wodorowego z powierzchniami Si-OH i Al-OH, dlatego jej zastąpienie przez cząsteczki PVA jest bardzo trudne. Natomiast wodna powierzchnia Si-O jest bardzo słabo związana wiązaniami wodorowymi (203) i w konsekwencji może być zastąpiona polimerem, z wyjątkiem bezpośrednio związanych cząsteczek z kationami wymiennymi na powierzchni. Duże różnice w zachowaniu się powierzchni Si-O i Si-OH przy adsorpcji wody i składników organicznych mogą być ważne w zrozumieniu reakcji adsorpcji zachodzących w glebach (134,135).

Duże cząsteczki polimerów obojętnych, mogą być również zatrzymywane na powierzchni minerałów siłami van der Waalsa, jeżeli atomy cząsteczek są wystarczająco blisko powierzchni minerału, tzn. jeśli znajdują się w strefie wzajemnego oddziaływania (343). Mogą one być przybliżone w procesie suszenia i wówczas zachodzi proces adsorpcji, a polimer jest trudny do zdesorbowania, tak jak w poprzednio omówionym zjawisku. Natura sił van der Waalsa nie posiada jednolitego charakteru i z tego względu w adsorpcji molekularnej wyróżnia się następujące oddziaływania adsorbenta i adsorbentu (343):

1. Gdy cząsteczki adsorbenta i adsorbentu posiadają charakter trwałych dipoli, wówczas energia ich wzajemnego oddziaływania, określona jako e f e k t o r i e n t u j ą c y, wynosi:

$$U_0 = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{r^6 kT}$$

gdzie: U - wartość trwałego zestawu dipolowego, r - odległość międzycząsteczkowa, k - stała Boltzmanna.

2. Drugim rodzajem oddziaływania jest tzw. e f e k t i n d u k c y j n y, który polega na wytwarzaniu indukowanego momentu dipolowego w dotąd obojętnej cząstce, na którą oddziałuje inna, polarna cząsteczka. Wartość energii tego oddziaływania wyraża się wzorem:

$$U_1 = \frac{2 \alpha \mu^2}{r^6} ;$$

gdzie: α = polaryzowalność cząsteczki obojętnej.

3. W przypadku cząstek nie będących trwałymi dipolami ani jonami, energia ich wzajemnego oddziaływania polega na tzw. e f e k c i e d y s p e r s y j n y m, który jest wynikiem

powstawania chwilowych dipoli na skutek zachodzących w cząsteczce fluktuacji chmury elektronowej, spowodowanej ruchami elektronów i jąder w danej cząsteczce. Jeśli fazy tych fluktuacji są symetryczne, cząsteczki (nie będące trwałymi dipolami) wykazują rezonans i przyciągają się wzajemnie. Wartość tego efektu energetycznego jest spośród wszystkich najmniejsza i wyraża się wzorem:

$$U_D = \frac{3}{4} h\nu_0 \cdot \frac{\alpha^2}{r^6}$$

gdzie: h - stała Plancka, ν = częstość drgań (fluktuacja).

Hallsworth (141) donosi, że siły van der Waalsa są ważne w reakcjach powierzchniowych z dwóch powodów: 1) ponieważ wynikają z wzajemnego oddziaływania atomów lub cząsteczek: są odpowiedzialne więc za wzajemne przyleganie cząsteczek mikroskopijnej wielkości - w przypadku braku specjalnych sił odpychania oraz 2) oprócz przyciągania elektrostatycznego, które jest wynikiem różnic w wielkości ładunków w niektórych punktach powierzchni, tylko siły van der Waalsa działają w długim zakresie (zasięgu), chociaż ich zdolność przyciągania maleje gwałtownie wraz ze wzrostem odległości i powyżej $1.5 \mu\text{m}$ są one nieistotne.

Zachowanie się polielektrolitów jest bardziej kompleksowe niż polimerów niejonowych, ponieważ na ich kształt i inne właściwości silniej oddziałuje pH i stężenie elektrolitu, które określa z kolei zakres dysocjacji obecnych grup jonizujących i ich oddziaływanie z cząsteczkami rozpuszczalnika (134).

Jak oczekiwano, bardzo silne oddziaływanie zachodzi pomiędzy polielektrolitami a przeciwnie naładowanymi powierzchniami (134, 241, 289, 292). Polielektrolity kationowe (np. poli-dwuetyloaminoetylometakrylan) dzięki dodatniemu ładunkowi uczestniczą w wy-

mianie kationów z powierzchniami minerałów, o czym świadczy zmiana odległości pomiędzy warstwami w sieci krystalicznej montmorylonitu (289). Mogą one zubożać lub obniżać potencjał dzeta ujemnie naładowanych cząstek koloidalnych, co wywołuje zjawisko koagulacji zawiesin minerałów ilastych. Występuje tu silna adsorpcja polimeru na cząstkach glebowych poprzez przyciąganie siłami elektrostatycznymi adsorbentu i adsorbenta; mogą również powstawać połączenia międzycząsteczkowe, jeżeli cząsteczki polimeru są wystarczająco duże (145).

Minerały ilaste i polianiony tworzą zewnętrzne kompleksy, w których połączenie występuje pomiędzy polimerem i krawędzią powierzchni dwu lub kilku kryształów ilastych (80, 83, 134, 145, 241, 289, 292). Greenland sugeruje, że polimery anionowe wiążą kryształy minerałów ilastych razem w formie „sznura kulek”, ponieważ związki te w przeciwieństwie do polimerów niejonowych nie mogą opadać na ujemnie naładowane podstawowe powierzchnie minerałów ilastych i nie mogą rozprzestrzeniać się na powierzchniach granicznych.

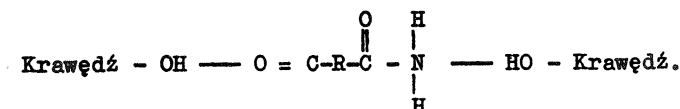
Wyodrębniono trzy główne mechanizmy, które determinują wytwarzanie się wiązań pomiędzy polimerami anionowymi a minerałami (145):

1. Tworzenie wiązania pomiędzy ujemnymi grupami hydroksylowymi polimeru a dodatnio naładowanymi krawędziami minerałów - wymiana anionowa (86, 238, 239, 240, 289, 344):



2. Tworzenie wiązania wodorowego pomiędzy wolnymi grupami hydroksylowymi lub atomami tlenu krawędzi minerału a karboksy-

lami lub hydroksylami polimeru (80,157,184):



3. Tworzenie mostka kationowego pomiędzy grupami karboksylowymi polimeru a ujemnymi miejscami krawędzi powierzchni minerału (130,131,134,145,241):



gdzie: R - polimer, Mn^+ - wolny kation lub dodatnio naładowany tlenek czy wodorotlenek metalu.

Ruehrwein i Ward (289) badali mechanizm agregacji ilów przez polianion - polimetakrylan sodowy (ester kwasu polimetakrylowego). Polimer adsorbowany był powoli aż do poziomu nasycenia, który był równy anionowej pojemności wymiennej minerału. Według Packtera (260) adsorpcja CMC przez montmorylonit zachodzi dzięki wiązaniom elektrostatycznym pomiędzy grupami karboksylowymi polimeru a dodatnio naładowanymi krawędziami blaszek minerału.

Z badań adsorpcji HPAN na kaolinie Mortensen (238,239) wyciąga wniosek, że polimer ten jest adsorbowany jako pojedyncza warstwa na zespole miejsc, które są nosicielami ładunków dodatnich, w wyniku wystawiania sieci krystalicznej glinu na krawędziach pakietu minerału. Emerson (86) sugeruje również, że jednym z mechanizmów, dzięki któremu polimery karboksylowane wiążą razem kryształy montmorylonitu-Ca, jest przytwierdzanie grup karboksylowych do jonów glinowych krawędzi minerału.

Wiązanie zewnętrznych powierzchni montmorylonitu-Na wyjaśniono obecnością małej ilości jonów glinu na zewnętrznych powierzchniach podstawowych kryształów. Przez innych badaczy (134,344)

mechanizm wymiany anionowej został przyjęty jako zjawisko wyjaśniające adsorpcję polimerów anionowych przez minerały ilaste. Badania widma w podczerwieni wykazały, że wiązania wodorowe są również istotnym mechanizmem regulującym adsorpcję polimerów anionowych na powierzchni cząstek glebowych (184). Wiązania te występują pomiędzy grupami hydroksylowymi polimeru i wystającymi grupami hydroksylowymi na krawędziach kryształów ilastych.

O tym, że adsorpcja polianionów zachodzi tylko na zewnętrznych powierzchniach lub krawędziach minerału dowodzą również badania promieniami X, które wykazały, że nie występuje tu przenikanie międzywarstwowe polimerów anionowych (130, 263, 264). Według Kullmanna (195), nakładanie polimerów anionowych na krawędzie płaszczyzn warstwy minerału stanowi reakcję powierzchniową i może być nazwane chemisorpcją, podczas gdy np. Waksmundzki (343) zwraca uwagę, że proces reakcji powierzchniowej, w wyniku której powstaje najczęściej nierozpuszczalny związek pokrywający powierzchnię minerału, uniemożliwiający dalszą reakcję, nie może być utożsamiany z procesem adsorpcji aktywowanej, czyli chemisorpcją.

Kullmann (195) podaje, że działanie polianionów jest uwarunkowane przez zdolność do głównego wiązania wartościowości, o czym zresztą niektórzy autorzy wątpią, przy czym liczba i rozmieszczenie grup funkcyjnych w polimerze ma decydujące znaczenie. Obok bezpośredniego wiązania między minerałami a polimerami anionowymi występują także wiązania pomostowe poprzez kationy, wiązanie pomostu wodorowego i siły van der Waalsa. Stopień trwałości tych wiązań ma następującą kolejność: wiązanie głównej wartościowości > wiązanie wartościowości ubocznej (mostek wodorowy) > siły van der Waalsa (195).

Badania mechanizmów adsorpcji polimerów anionowych przeprowadzano na minerałach ilastych. Nie ma dotychczas badań, które wyjaśniałyby oddziaływanie tych polimerów z uwodnionymi tlenkami glinu i żelaza, które, jak wiadomo, są dobrymi adsorbentami substancji humusowych (46,91).

Większość interpretacji oddziaływania liniowych polimerów organicznych na fizyczne i fizykochemiczne właściwości gleby została oparta na wynikach badań modelowych, prowadzonych z zawiesinami minerałów ilastych (84,130,289). Również wszystkie informacje o czynnikach rządzących efektywnością flokulacji iłów i stabilizacji agregatów glebowych przy zastosowaniu liniowych polimerów organicznych zostały oparte na badaniach z zawiesinami ilastymi. Dlatego też ekstrapolowanie tych wyników na warunki glebowe należy prowadzić bardzo ostrożnie, gdyż rozcieńczone zawiesiny ilaste traktowane polimerami mogą zachowywać się inaczej niż minerały ilaste w naturalnych warunkach glebowych (235). Obecnie dowiedziono, że zjawisko flokulacji jest wynikiem przytwierdzania pojedynczych cząstek polimeru do dwu lub kilku cząstek ilastych (134,199,200), a zakres wiązania międzycząsteczkowego zależy od bardzo wielu czynników, m.in. nawet od metod mieszania zawiesiny i roztworu polimeru (129,200).

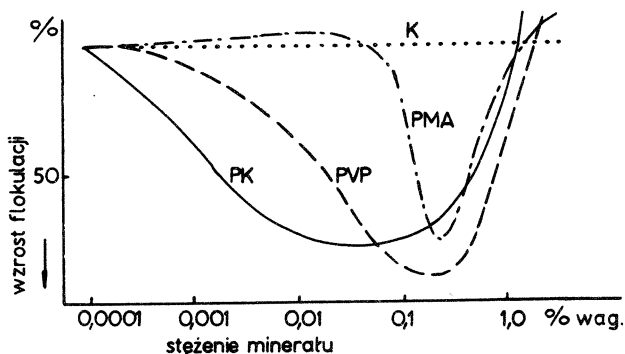
Według Montgomery'ego i Hibbarda (235) polimer, który jest aktywnym środkiem agregującym glebę, może być rozpatrywany jako grupa aktywnych miejsc połączona za pomocą szkieletu polimeru, który sam przez się nie posiada zdolności agregowania cząstek glebowych. Aktywność agregacyjna jest związana z funkcjonalnością polimeru, gdzie funkcjonalność oznacza stosunek liczby aktywnych grup segmentu polimeru do ogólnego ciężaru tego segmentu. Przy niskich wartościach funkcjonalności polimer nie jest

wystarczająco rozpuszczalny w wodzie i nie może znajdować się w bezpośredniej styczności z cząstkami glebowymi z powodu względnie małej liczby grup polarnych. Jest więc niezdolny do tworzenia trwałych wiązań z cząstkami glebowymi, a wytworzone flokuły są łatwo rozpraszane przy wstrząsaniu (200). Przy dużych wartościach funkcjonalności polimer ma tendencję do łatwego rozpuszczania się i wówczas jest wymywany z gleby. Dlatego oprócz funkcjonalności optymalnej istnieje też optymalny ciężar cząsteczkowy polimeru, który ma istotny wpływ na jego efektywność agregującą (68,134,199,235). Z jednej strony łańcuch polimeru powinien być tak długi, aby mógł tworzyć mostki pomiędzy cząstkami glebowymi, z drugiej natomiast ogranicza go krytyczny ciężar cząsteczkowy, gdyż większe cząsteczki polimeru są już nieefektywne. Ponadto efektywność polimeru obniża się, gdy wzrasta liczba połączeń poprzecznych polimeru i następuje jego usiecianie, skrócenie itp. (129,130,235),

Inne badania potwierdzają wpływ rodzaju polimeru i jego ciężaru cząsteczkowego, konfiguracji i stopnia podstawienia na agregację układu glebowego. Badania wykazały (100), że flokulacja kaolinitu nie jest warunkowana tylko długością łańcucha, ale sam charakter ładunku polimeru liniowego decyduje już o jego efektywności flokulacyjnej (ryc. 8).

Potwierdzają to także późniejsze doświadczenia Schampa (295), który podaje, że zaadsorbowane ilości polimeru są tego samego rzędu dla różnych polimerów niejonowych, podczas gdy dla anionowych są znacznie mniejsze, gdyż następuje odpychanie pomiędzy ujemną powierzchnią minerału i ładunkiem cząsteczek. Adsorpcja może zachodzić tylko na niektórych dodatnio naładowanych miejscach krawędzi minerału.

Z badań Bergmanna i Fiedlera (24) oraz Schampa i Huylebroecka (295) wynika, że agregacja zawiesiny kaolinitu przez polimeryczne zmydlane akrylany była funkcją ciężaru cząsteczkowego polimerów. Podobnie Fiedler i Bergmann (96) zauważyli, że karboksymetyceluloza (CMC) o dużej lepkości, a więc o dużym ciężarze cząsteczkowym agregowała zawiesiny kaolinitu i gleby, podczas gdy CMC o niskim ciężarze nie miała żadnego wpływu na przebieg flokulacji.



Ryc. 8. Wpływ różnie naładowanych polimerów liniowych o łańcuchach równej długości na flokulację kaolinitu, PK - polietylenoamina, PVP - poliwinylpiperolidyna, PMA - kwas polimetakrylowy, K - kontrola, (Flaig i współaut., 100)

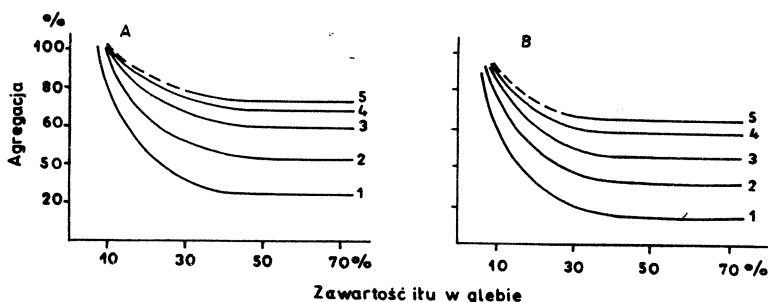
Flaig i Süchtig (99) stwierdzili, że polianiony o niskim ciężarze cząsteczkowym oddziałują ochronnie na zawiesinę kaolinitu, tzn. jest ona w stanie zdyspergowanym, a polianiony wysokocząsteczkowe wywołują flokulację; efekt flokulujący tych ostatnich wzrastał, gdy zwiększała się długość łańcucha polimeru. Podobnie Warkentin i Miller (334) wykazali, że efektywność agregująca PAA dla zawiesiny montmorylonitu była funkcją długości łańcucha polimeru. Według Healy i La Mera (149) optymalny ciężar cząsteczkowy

poliakryloamidu w reakcjach flokulacji wynosi 3×10^6 . Z badań Garra i Greenlanda (141) wynika, że polialkohol winylu o ciężarze cząsteczkowym 15 000 posiada zdolność do większego przenikania w głąb agregatów niż polimery o ciężarze 70 000 i 100 000, ale wytworzone agregaty były trwalsze przy zastosowaniu polimerów o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Natomiast efektywność CMC związana była ze stopniem jej polimeryzacji (298), a w przypadku karboksymetycelulozy-Na efekt agregacji był bezpośrednią funkcją stopnia podstawienia (145).

Bardzo istotne znaczenie w procesie flokulacji ma również stopień hydrolizy stosowanych polimerów. Według badań Masleńkowej i współaut. (224-228) najbardziej aktywne są polimery przy 30-50% stopniu hydrolizy. Wytwarzają one największy procent wodoodpornych agregatów - 95%, podczas gdy polimer niehydrolizowany wytwarza ich tylko 58%. Masleńkowa (225) podaje również inny bardzo ciekawy wniosek, że przy 30% stopniu hydrolizy polimeru występuje najmniejsza koagulacja (największe zmętnienie i najmniejsza wielkość cząstek), ale jednocześnie stwierdza się największą ilość wodorowych wiązań i największy procent wodoodpornych agregatów.

Agregacja zawiesin ilastych przez polimery zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia polimeru i powierzchni właściwej ilów (6, 24, 145, 195, 344). Zwiększenie to jest prawdopodobnie funkcją obniżonych odległości międzycząstkowych wywołanych obecnością większej ilości kryształów minerału, które pozwalają na zwiększenie ilości wiązań pomiędzy ilami a cząsteczkami polimerów. Badania polowe potwierdziły wyniki otrzymane z zawiesinami ilastymi. Allison i Moore (6) stwierdzili, że stabilizacja agregatów przez VAMA i HPAN była bezpośrednio związana z powierzchnią właściwą

i zawartością ilu w glebie (ryc. 9). Również inne liczne badania potwierdziły, że stopień agregacji przez polianiony zależy od zawartości ilu i pyłu w glebie (4,151,163,195,217,278) oraz od typu minerałów ilastych, np. dla montmorylonitu stopień agregacji osiąga szczególnie wysokie wartości (195). Laws (205) donosi jednak, że efektywność agregacji obniża się, jeśli zawartość ilu wzrasta do poziomu ponad 10-15%.



Ryc. 9. Graficzne przedstawienie wpływu zawartości ilu w glebie na stopień agregacji w zależności od polimeru i jego stężenia: A - VAMA, B - HPAN: 1 - 0,25%, 2 - 0,1%, 3 - 0,2%, 4 - 0,3%, 5 - 0,4%, (Allison i Moore, 6)

Najwyższy początkowy efekt stabilizacji osiągnięto na glebach piaszczystych przez zastosowanie HPAN, ale czas oddziaływania tego polimeru był najdłuższy na glebach o dużej zawartości pyłu i ilu (162). Jednakże dotychczas nie została jeszcze określona dolna granica zawartości frakcji spławialnej, przy której występowałoby już efektywne oddziaływanie polimerów liniowych (195). Polimery liniowe mogą sklejać również grubsze frakcje gleby, np. można zabezpieczać przed deflacją luźne powierzchnie gleb piaszczystych, ale według Kullmanna oraz Kretza i Völckera (192,188),

ze względów gospodarczych, należy jednak w tym celu stosować inne środki ulepszania gleb (emulsje bitumiczne). Ponadto trwałość wiązania pomiędzy ziarnami piasku jest mniejsza. Po kilkumiesięcznym składowaniu próbek piasku w czasie ich przemywania przechodziło do roztworu 90% polimeru, podczas gdy z próbek ilastych ulegało wymyciu tylko 50% (188).

Skuteczność syntetycznych organicznych polimerów liniowych zależy także od zawartości próchnicy w glebie. Kullmann (195) stwierdza, że stosowanie takich preparatów, jak: HPAN, VAMA, PAM i Rohagit na glebach zawierających duże ilości próchnicy, nie powoduje jej agregacji lub też w bardzo małym stopniu wpływa na stan struktury. Natomiast bardzo podatne na działanie polimerów liniowych są gleby o niskiej zawartości substancji organicznej. W literaturze naukowej brak jest danych o efektywności oddziaływania polimerów przy zawartości różnego typu próchnicy i jej ilości.

Dla danej powierzchni cząstek glebowych potrzebne są określone ilości środków strukturotwórczych, aby wywołać maksymalną agregację (139,195). Poniżej optymalnego stężenia polimeru wzrost agregacji następuje przy jednoczesnym zwiększaniu stężenia polimeru. Dalsze dodawanie polimeru ponad poziom optymalny wywołuje tylko niewielki dodatkowy wzrost agregacji, ponieważ wszystkie aktywne miejsca wiążące na powierzchni cząstek glebowych są już wykorzystane.

Niskie stężenia wysoko spolimeryzowanej karboksymetycelulozy (CMC) dyspergują kaolinit i gleby, w wyższych stężeniach wykazują efekt agregujący (95). Dodanie niskich stężeń polimetakrylanu do zawiesiny również nie wywołuje flokulacji cząstek ilastych, a wprost przeciwnie, zwiększa peptyzację układu, ponieważ

dla wywołania zjawiska flokulacji w zawieszinie traktowanej polimerem wymagane jest także wyższe stężenie jonów sodu niż w układzie czystym, bez dodatku polimeru (289). Gdy układ polianionu i zawiesiny odwrócono i dodawano polimetakrylanu do zawiesiny ilastej, która zawierała ilości jonów sodu zdolne do flokulacji, to szybkości flokulacji i tworzenia agregatów zwiększyły się w porównaniu do zawiesiny bez polianionów. W wyjaśnieniu tego zjawiska Ruehrwein i Ward (289) sugerowali, że dodanie polianionu do rozproszonej i rozcieńczonej zawiesiny łączy wywołuje adsorpcję cząsteczek polimeru pojedynczo na małych frakcjach cząstek ilastych. Zaadsorbowany polianion zwiększa wzajemne odpychanie ujemnie naładowanych cząstek ilastych i są one tak oddalone od siebie, że wytworzenie połączeń mostkowych pomiędzy nimi jest niemożliwe. W zawieszinie sflokulowanej, cząstki łączy były wystarczająco blisko siebie, aby adsorpcja długiego łańcucha cząsteczki polimeru nastąpiła na więcej niż jednej cząstce minerału. Wytworzone flokuły wykazywały trwałość i nie były rozpraszane, nawet jeżeli usunięto środek flokujący.

Flaig i Slichtig (99) donoszą, że niskie stężenia polimerów wykazują działanie ochronne w zawieszinie kaolinitu, a wyższe stężenia wywołują flokulację układu. Jednakże dalsze zwiększanie stężenia polianionu doprowadza do ponownej dyspersji kaolinitu. Optymalny wpływ PAA na agregację montmorylonitu wystąpił przy stężeniu polimeru 0,2% (w stosunku do minerału), co odpowiada rzędowi wielkości oszacowanej liczby dodatnich miejsc wiązanych na krawędzi płaszczyzn kryształu minerału (344). Efektywność agregacji obniża się przy stężeniach polimeru $> 0,2\%$. Przy tych stężeniach zachodzi prawdopodobnie adsorpcja jednej lub kilku cząsteczek polianionu na powierzchni jednej cząstki

ilu, tak że ogranicza to wzajemne wiązanie pomiędzy nimi. Zaadsorbowane polianiony wywołują dużą elektryczność cząstek ilastych i występuje wzajemne odpychanie cząstek, nawet w obecności stężenia kationów, które zdolne jest do wywołania flokulacji.

Według Kullmanna (195) należy bezwzględnie przestrzegać dawkowania polimerów. Na podstawie szerokiego przeglądu literatury podaje on, że stosowane ilości powinny mieścić się w przedziale od 0,02 do 0,2% suchej substancji środka strukturotwórczego w stosunku do suchej masy gleby. Wielkości dawek uzależnione są od rodzaju zabiegu, rodzaju środków, metod ich zastosowania itp. Autor podaje też, że dla ulepszenia warstwy ornej do głębokości 22 cm należy zastosować 6-60 q/ha środków ulepszających, przy powierzchniowym natomiast zastosowaniu: 0,7-1,25 q/ha lub też od 0,15-0,5 q/ha przy ulepszaniu międzyrzędzi. Ponadto, ilości flokulatorów są zróżnicowane, w zależności od dziedziny zastosowania, a przede wszystkim od właściwości danej gleby (tab. 5).

Efektywność oddziaływania polimerów organicznych na stan gleby jest warunkowana również stężeniem i typem jonów nieorganicznych obecnych w roztworze glebowym. Jony te wpływają

Tab. 5. Dawki chemicznych środków ulepszania gleb dla różnych zabiegów (Sherwood i Engibous, 300)

Głębokość wprowadzenia środków cm	Cała powierzchnia pola			Rzędowo		
	Dawki w %			Dawki w %		
	0,02	0,07	0,10	0,02	0,07	0,10
	funt/akr			funt/akr		
6	400	1400	2000	44	156	222
4	266	933	1333	29	104	148
2	133	467	667	15	52	74
Na powierzchni	33	117	167	4	13	19

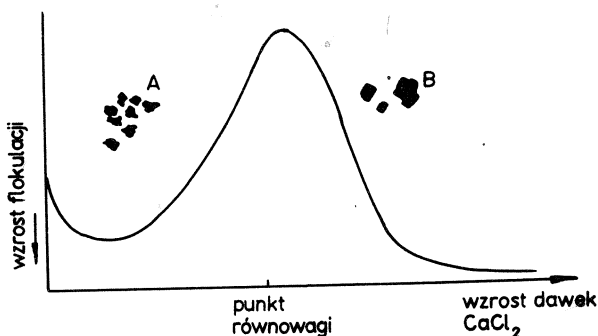
na rozpuszczalność, konfigurację i aktywność grup funkcyjnych polimeru (130,131,145,195,241). Polianiony są zwykle dodawane do gleby w postaci rozpuszczalnych soli sodowych. Wytrącenie polimeru, jako soli nierozpuszczalnej lub jako niezdysocyjowanego kwasu, obniża efektywność agregacji, jeżeli nastąpiło przed przeniknięciem polimeru do gleby. Jeżeli jednak wystąpiło po przejściu polimeru do gleby, to powstałe agregaty są trwalsze, ponieważ polimery mocniej wiążą się z cząstkami glebowymi poprzez wzajemne oddziaływanie kationów zasorbowanych lub wytrąconych na powierzchni minerału. Tak więc polianiony posiadają właściwości podobne do kwasów humusowych, które dodawane w postaci rozpuszczalnych soli sodowych stanowią efektywne środki agregujące, co zostało opisane bardzo wcześnie przez Williama (356). Ponadto, efektywność rozpuszczalnych humianów wzrasta także, gdy są wytrącane po związaniu cząstek glebowych, analogicznie jak w przypadku syntetycznych polimerów.

Stężenie jonów wapnia, potasu, magnezu, sodu oraz różnych soli (9,53,54,145) ma istotne znaczenie przy oddziaływaniu poszczególnych polimerów. Jones i współaut. (166,167) stwierdzili, że stabilizacja agregatów glebowych przez HPAN była obniżana przez azotany i chlorki Ca i Mg, a zwiększana przez wodorotlenki K, Na i Mg oraz KH_2PO_4 . Gdy HPAN dodawano do gleby i utrwalono agregaty wcześniej od wprowadzenia soli nieorganicznych, wówczas występowało tylko niewielkie dodatkowe zwiększenie stabilizacji agregatów. Badania wykazały, że wpływ soli na tworzenie się gruzełków w glebie gliniastej następował zgodnie z liotropowym szeregiem kationów i anionów. Przyjęto, że większy promień jonowy wywołuje mniejsze przyciąganie pomiędzy HPAN a jonami, odpowiednio więc silniejsze przyciąganie HPAN z cząstkami gleby.

Laws (205) stwierdził, że obecność wolnego węglanu wapnia obniża efektywność dodawanych polianionów, chociaż podniesienie pH gleby z 7,0 do około 7,3 przez zastosowanie CaCO_3 zwiększa ich efektywność. Zasolenie gleby różnie wpływa na wielkość jej agregacji przez polianiony, np. Allison (4) wykazał, że wysokie stężenie Na w glebie zwiększa efektywność agregacji. W literaturze są sprzeczne dane co do wpływu stężenia CaCl_2 na tworzenie agregatów przy dodawaniu polimerów liniowych. Jedni piszą o bardzo silnym zmniejszaniu się zdolności polimerów do tworzenia gruzełków przy dodawaniu CaCl_2 (195), natomiast inni donoszą o wzmożonym działaniu polimeru K-4 w obecności CaCl_2 na glebie szarej (69). Według Flaiga i współaut. (98,101), wraz ze wzrastającymi dawkami CaCl_2 do zawiesiny i polimetakrylanu wzrastała flokulacja, ale po przejściu tzw. punktu równoważności, wystąpiła całkowita dyspersja układu. Zjawisko to autorzy wyjaśniają skręcaniem się liniowych łańcuchów cząsteczek polimerów w spirale. Według tych i nowszych danych (101,134) można przypuszczać, że organiczne polielektrolity biorą tym większy udział w procesie agregacji, im są bardziej rozciągnięte. Zwiększanie dawek CaCl_2 poza punkt równowagowy wywołuje ponowną flokulację zawiesiny. Różne formy agregatów pierwszej i drugiej flokulacji pozwoliły przyjąć wyjaśnienie, że w przypadku drugiej flokulacji minerał ilasty jest współwytrącany przez jony Ca jednocześnie z minerałem flokulowanym (ryc. 10).

Hedrick i Mowry (151) podają, że stopień agregacji gleby przez polianionowe substancje jest niezależny od wartości pH środowiska glebowego. Jednakże Alderfer (3) donosi, że HPAN i VAMA wykazywały obniżoną efektywność w glebie, której pH było < 5 . Podobnie też tworzenie wodoodpornych gruzełków przez Krilium

było większe w glebie obojętnej niż w glebie zakwaszonej (283, 284). Według Kullmanna (190) zawartość wapnia wpływa na skuteczność środków strukturotwórczych poprzez zmianę wartości pH, np. procentowa zawartość agregatów wodoodpornych jest kilkakrotnie wyższa przy działaniu VAMA na glebę o odczynie obojętnym niż



Ryc. 10. Agregacja kaolinitu przy różnych dawkach CaCl_2 w obecności polimetakrylanu (Flaig i współaut., 98)

w glebie posiadającej odczyn kwaśny (pH 4,4). Wiąże się to ściśle z właściwościami polimerów, które w zakresie gleb kwaśnych wykazują mniejszą lepkość i zaczynają tworzyć z łańcuchów liniowych nieregularne kępki (kłaczk), których efektywność strukturotwórcza jest znacznie mniejsza.

Efektywność środków strukturotwórczych zależy także od wielu innych czynników, m.in. od: zawartości wody w glebie, sposobu zastosowania substancji (roztwór czy substancje suche), rozproszczenia i wymieszania jej z masą glebową itp.

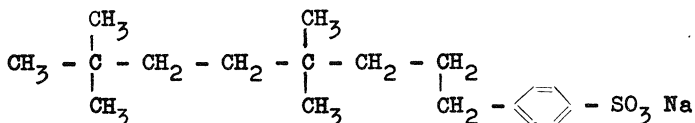
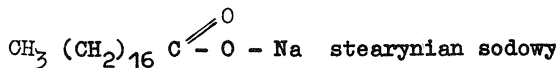
Substancje powierzchniowo czynne, detergenty

W grupie tych związków znajdują się zarówno długołańcuchowe związki organiczne o 10-18 atomach węgla w cząsteczce, które

oprócz zdolności zmiany zwilżalności ciała stałego mogą tworzyć flokuly poprzez łączenie się dwóch zhydrofobizowanych cząstek za pomocą łańcuchów węglowodorowych, przy czym mechanizm tworzenia flokuł jest nieco inny niż przy zastosowaniu organicznych polimerów liniowych, jak i związki, które oddziałują tylko na napięcie powierzchniowe, czyli zmieniają wielkość kąta zwilżania gleby, bez zdolności tworzenia flokuł.

Substancje, które zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy lub napięcia na powierzchni styku pomiędzy dwiema cieczami, określane są jako substancje powierzchniowo czynne. Produkowane obecnie syntetyczne detergenty znajdują coraz szersze zastosowanie dzięki swoim właściwościom hydrofobowym, które wynikają z budowy ich cząsteczek. Zawsze posiadają grupę przyciągającą cząsteczki, która jest polarną częścią cząsteczki rozpuszczalną w wodzie (hydrofilową) oraz odpychającą (hydrofobową), długą część węglowodorową (44,195). W rolnictwie znajdują one coraz szersze zastosowanie, szczególnie wówczas, gdy istnieją niekorzystne układy stosunków wodnych, w zabiegach przeciwerozyjnych, w melioracjach wodnych, a także oddziałują na niektóre właściwości fizyczne gleb hydrofobowych, m.in.: zwiększają szybkość infiltracji wody i przewodnictwo hydrauliczne, poprawiają strukturę, zmniejszają parowanie (246,346,347).

Z chwilą rozpoczęcia produkcji na skalę przemysłową syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych z produktów naftowych zmniejszyło się zużycie naturalnych detergentów tzn. soli sodowych kwasów tłuszczowych (44). Wzory typowych detergentów naturalnych i syntetycznych są następujące:

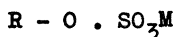


p-dodecylo-benzosulfonian sodowy (DBS) lub
alkilo-benzeno-sulfonian sodowy (ABS).

Te dwa związki posiadają grupy hydrofilowe i hydrofobowe, alifatyczny i aromatyczny łańcuch węglowodorowy i dzięki tej dwoistej naturze cząsteczki ich posiadają właściwości detergentów.

Klasyfikacja substancji powierzchniowo czynnych oparta jest głównie na ich elektrolitycznej dysocjacji i w zależności od charakteru grup polarnych wyróżniamy substancje: anionowe, kationowe oraz niejonowe.

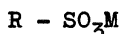
Typowe detergenty anionowe to:



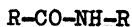
pierwszorzędowe
sulfonoalkile



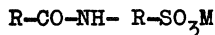
drugorzędowe sulfonoalkile



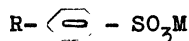
sulfonoalkile



sulfonoamidy



sulfonoamidy



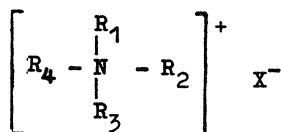
alkiloasilsulfonaty

gdzie: R - łańcuchy węglowodorowe, M - kationy,  - pierścienie aromatyczne.

Najbardziej rozpowszechnione są izomery alkilobenzenosulfonatu sodowego (ABS) z grupy alkiloasilsulfonatów. Stanowią one

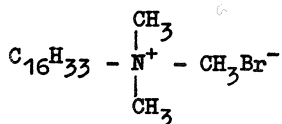
większość detegentów typu anionowego, stąd też ich najczęstsze występowanie w środowisku glebowym i wodnym. Stosowano również inne preparaty anionowe, o różnych nazwach handlowych: Petro Ag. Special - alkil naftalenowy sulfonianu sodowego (334,346), Dreft - siarczan sodowolaurylowy $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (334,346).

Wzór detergentów kationowych jest następujący:



gdzie: R_1, R_2, R_3 - często proste łańcuchy, R_4 - często pierścień aromatyczny, X - Halogen lub kwas.

Do bardzo aktywnych substancji powierzchniowo czynnych kationotwórczych zaliczane są aminy lub ich sole (165,195,281), np. chlorek pierwszorzędowej aminy (PAC) i chlorek dwumetylodwualki-loamonowy (DDAC). Należą tutaj także: CTAB, czyli bromek cetyl-trójmetyloamonowy o wzorze:

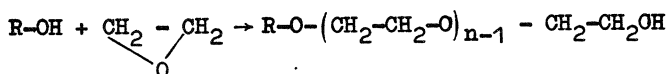


i CPC, czyli chlorek cetylopirydyny (293):  $N^+ - C_{16}H_{33}Cl^-$.

Jako substancję powierzchniowo czynną o charakterze kationowym Valoras i współaut. (334) oraz Watson i współaut. (346) zastosowali także G- 263, N-acetylo N-etylomorfiny etylosiarczan, produkowany przez Atlas Chemical Industry Inc., USA.

Detergenty niejonowe powstają przez polimeryzację kilku cząsteczek tlenu etylu na substancji z aktywnym wodorem. W tym

przypadku alkohol reaguje kolejno z „n” liczbą cząsteczek tlenku etylu tworząc nowy alkohol polioksyetylowy:



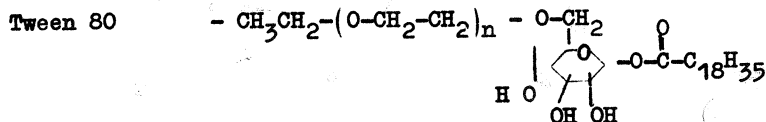
gdzie: R - łańcuchy węglowodorowe.

Łańcuchy polietylenowe mogą dalej reagować z kwasami tłuszczowymi, alkoholami tłuszczowymi, alkilofenolami, aminami itd. Do bardziej znanych niejonowych środków powierzchniowo czynnych należą:

Soil Penetrant - alkilowy poliglikol alkoholu etylowego (al-
(246,247,334, 346,347) kyl polyoxyethylene ethanol) produkowany
przez Emery Ind.Inc.USA.

Aqua Gro - 50% estru poliglikolowego i 50% eteru poli-
(246,247,334, 346,347) glikolowego (50% polyoxyethylene esters of
cyclic acid, 50% polyoxyethylene ethers of
alkylated phenols), Aquatrols Corp. of Ame-
rica,

Sterox CD - ester poliglikolowy oleju talowego (poly-
(246,247,334) oxyethylene ester of tall oil), Monsanto
Chemical Co.,



Wśród niejonowych środków hydrofobizowania znajdują się także alkohole tłuszczowe o 9-20 atomach węgla w cząsteczce (195,204). Wchodzą tutaj nie tylko chemicznie czyste produkty, ale także mieszaniny alkoholi tłuszczowych albo resztki po destylacji.

W handlu znajdują się one przeważnie w postaci emulsji, gdyż są nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie, ale dobrze rozpuszczalne w alkoholu i eterze, np. PC Alkohol KV (NRD), który jest mieszaniną nasyconych alkoholi tłuszczowych o długości łańcucha C_{10} do C_{20} , natomiast Oxydat FO-22 (NRD) jest produktem pozostałym po destylacji (195). Ponadto przeprowadzono również badania przydatności, jako środków ulepszania gleb, takich alkoholi, jak: Nonanol (195), zemulgowany alkohol talowy (13, 185), heksadekanol (14, 249, 257) i inne.

Efekt końcowy działania substancji powierzchniowo czynnych w ośrodkach trudno zwilżalnych jest zawsze taki sam, a mianowicie zachodzi zmiana napięcia powierzchniowego cieczy (γ) i cosinusa kąta styku cieczy z ciałem stałym (θ), czyli zmiana zwilżalności ciała stałego (347). Wzajemne powiązanie substancji powierzchniowo czynnych z cząstkami glebowymi jest jednak zróżnicowane w zależności od charakteru tych substancji (jonowe i niejonowe) i rodzaju powierzchni cząstek glebowych (44). Cząsteczki substancji zwilżających (zwanych także środkami hydrofobizacji) tworzą jednocząsteczkową warstwę-błonę na powierzchni ciała stałego, przy czym są one przytwierdzone do stałej podstawy cząstki. Następuje charakterystyczny układ cząsteczek jonów na powierzchni zetknięcia się fazy stałej z fazą ciekłą. Jeżeli cząsteczki substancji aktywnych kierują swoje grupy hydrofilowe do powierzchni ciała stałego, to jej reszta hydrofobowa jest skierowana na zewnątrz, a ustawienie cząsteczki do powierzchni ciała stałego jest prostopadłe. Przy takim układzie cząsteczek ciało stałe jest niezwilżalne, gdyż kąt graniczny jest większy od 90° . Cząstki gleby stają się hydrofobowe. Gdyby nastąpiło odwrotne ułożenie grup substancji powierzchniowo czynnej, to ciało stałe

wykazałoby właściwości hydrofilowe (195). Ułożenie cząsteczek na powierzchni ciała stałego następuje pod działaniem elektrostatycznych sił przyciągania, które powodują, że cząsteczki środka hydrofobizującego wypychają z powierzchni granicznej cząsteczki wody i same powlekają ciało stałe jednocząsteczkową błoną. Substancje anionowe, np. ABS, zostają zaadsorbowane w podobny sposób jak są adsorbowane cząsteczki polimerów liniowych na powierzchni cząsteczek ilastych. Kationowe substancje (CTAB, CPC i inne) są bardzo silnie adsorbowane działaniem sił elektrostatycznych przeciwnych ładunków substancji i powierzchni cząstek glebowych (293), natomiast niejonowe środki są adsorbowane poprzez wiązania mostka wodorowego pomiędzy grupami biegunowymi i powierzchniami minerałów ilastych (195).

Rozmiary hydrofobii zależą zarówno od rodzaju stosowanego środka, jak też od biegunowego wzajemnego oddziaływania i wiązania grupy hydrofilowej z cząstkami glebowymi. Z badań Lawa (204) wynika, że wiązania anionowych i niejonowych substancji powierzchniowo czynnych są znacznie słabsze niż wiązania kationowych środków. Oznacza to, że jeżeli nawet anionowe substancje spowodują silniejszą hydrofobizację powierzchni, to i tak będą one mniej efektywnie oddziaływały na strukturę i trwałość agregatów glebowych niż środki kationowe, gdyż przy ponownym zetknięciu z wodą są bardzo łatwo wymywane (293). Wayman i inni (cyt. za 44) badali adsorpcję ABS na różnych minerałach glebowych. Stwierdzili oni, że adsorpcja wzrasta, gdy zwiększa się stężenie ABS i liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym dla badanych typów (C 12 i C 15); wolna energia adsorpcji wzrasta, gdy rośnie ciężar cząsteczkowy substancji. Maksimum adsorpcji osiągnięto przy pH 4,0 w porównaniu do pH 7 lub pH 10. W środowisku

kwaśnym występuje więc duża liczba miejsc dodatnich na powierzchni minerału, które mogą adsorbować anionowy ABS. Ponadto adsorpcja ABS jest wzmagana przez wysoko wartościowe sole jonowe, tj.: $Al^{+++} > Ca^{++} > Na^{+}$. Podobne wyniki osiągnął także Dierjagin (66), który podaje, że środki hydrofobizujące działają tym silniej, im zawierają większą liczbę atomów węgla i mają większy ciężar cząsteczkowy, np. Nonanol o 9 atomach węgla tworzy na skutek sił międzycząsteczkowych bardzo długie łańcuchy cząsteczek, natomiast alkohole tłuszczowe o wysokim ciężarze cząsteczkowym mają mniejszą zdolność do wytwarzania pomostów wodorowych pomiędzy cząsteczkami podobnymi do siebie i dlatego wywołują znacznie silniejszą hydrofobizację cząstek glebowych. Według Kullmanna (195), stopień hydrofobizacji wzrasta wraz z ilością zastosowaną do momentu, gdy błona pokryje całą powierzchnię cząstki glebowej. Dalsze zwiększanie środka warunkuje tylko niewielki wzrost hydrofobii, ponieważ nie dochodzi do reakcji powierzchniowych. Działanie substancji powierzchniowo czynnych zależy także od typu minerału (44), powierzchni właściwej gleby (204,334), własności substancji powierzchniowo czynnej, np. badania Lawa (204) wykazały, że dla wodnych roztworów tych środków wielkość cząsteczek warunkuje ich zdolność do zmiany procesów fizykochemicznych w glebie. Według Fiedlera i Bergmanna (96) szybkość procesu hydrofobizacji zależy od rodzaju środka, np. metachlorosilan hydrolizuje bardzo szybko i tworzy dookoła agregatu warstwę krzemianu organicznego, która odpycha wodę. Istotne znaczenie dla efektywności oddziaływania substancji powierzchniowo czynnych ma sposób ich zastosowania w glebie (185, 257), np. bardziej efektywne jest zastosowanie powierzchniowe płytkie niż głębokie.

Ponieważ substancje powierzchniowo czynne wywołują hydrofobizację cząstek glebowych, pozwala to na zastosowanie tego rodzaju związków jako środków ulepszania gleb w kilku aspektach. Przede wszystkim zastosowanie środków powierzchniowo czynnych powoduje wzrost infiltracji i przepuszczalności wodnej gleb nieprzepuszczalnych-hydrofobowych (266,346,347). Szybkość filtracji zależy od napięcia powierzchniowego zastosowanej cieczy, kąta styku na granicy faz: ciecz - ciało stałe oraz od właściwości przewodzących gleb. Pelishek i współaut. (266) sugerują, że dodanie substancji czynnych do wody filtracyjnej nie wpływa na trwałość agregatów glebowych. Wyniki przedstawione przez Mustafę i Leteyę (246) wykazują zupełnie odwrotne zależności dla gleb hydrofobowych.

Oddziaływanie detergentów na trwałość struktury gleb jest odmienna na glebach hydrofilowych i hydrofobowych (246). Trwałość agregatów wynika głównie z utrudnionego wejścia wody, w wyniku zwiększenia kąta zwilżania i zmniejszenia napięcia międzyfazowego, do środka agregatu oraz niemożliwości rozpadu agregatów pod działaniem zwiększonego ciśnienia powietrza wewnątrz nich podczas nawilżania. Potwierdzają to również badania Pelishka i współaut. (266), którzy stwierdzają, że $\gamma \cos \theta$ zwiększa się przy dodawaniu substancji powierzchniowo czynnych do roztworu zwilżającego, jeżeli gleba ma właściwości hydrofobowe. Natomiast $\gamma \cos \theta$ jest względnie stały lub też obniżony, gdy środki dodawane są do wody stosowanej do zwilżania gleb hydrofilowych. Oddziaływanie środków hydrofobizacji zależy także od sposobu ich zastosowania, to znaczy, czy są stosowane łącznie z wodą nawadniającą, czy też przed lub po opadach. Z badań Mustafy i Leteyę (246,247) wynika, że dodawane łącznie

z wodą wywołują obniżenie trwałości agregatów, zmniejszają przepuszczalność, a w przypadku zastosowania przed nawadnianiem (opadem) zwiększają trwałość agregatów glebowych.

Stabilizacja struktury to drugi aspekt stosowania substancji powierzchniowo czynnych.

Trzecim czynnikiem jest oddziaływanie tych środków na parowanie i retencję wody w glebach. Według Lawa (204) zastosowanie substancji powierzchniowo czynnych powoduje obniżenie parowania, gdyż następuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego międzyfazowego pomiędzy cieczą i ciałem stałym. Obniża się więc kapilarny przepływ wody do warstwy powierzchniowej, a zatem wyparowują mniejsze ilości wody z powierzchni gleby. Wytwarza się przesuszona warstwa powierzchniowa, przez którą woda może przechodzić tylko w postaci pary wodnej (44,195,204).

Wielkość stosowanych dawek uzależniona jest od rodzaju środków i celu przeprowadzanych zabiegów, np. dla obniżenia napięcia powierzchniowego w wodzie stosowanej do nawodnień lub zmiany wielkości kąta styku pomiędzy fazami przy zastosowaniu środków typu ABS lub też niejonowych: Sterox, Soil Penetranti inne stosowano je w dawkach od 5 do 1000 ppm (44,246,247,266,334,346,347), natomiast przy wykorzystaniu alkoholi tłuszczowych lub pochodnych amin: od 0,05 do 0,1% w stosunku do suchej masy gleby (165,195,204,281).

W celu wywołania bardziej skutecznego oddziaływania substancji powierzchniowo czynnych - detergentów na właściwości gleby rozpoczęto stosowanie ich w połączeniu z liniowymi polimerami wysokocząsteczkowymi (165,281,293), których działanie ma charakter hydrofilowy, w przeciwieństwie do preparatów powierzchniowo czynnych. Sflokulowane i o pewnej odporności na działanie

wody cząstki glebowe traktowane środkami hydrofobizacji wykazują większą wodoodporność oraz bardziej korzystne zmiany innych właściwości fizycznych i fizykochemicznych gleby (281).

W literaturze spotyka się także negatywne wnioski dotyczące stosowania różnych syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych-detergentów w glebie (66,195). Hydrofobizacja powoduje obniżenie wsiąkania wody do gleby, zwiększa zagrożenie erozji powierzchniowej (porywanie zhydrofobizowanych cząstek glebowych przez spływające strumienie wody), powstawanie przesuszanej skorupy, która działać może jako warstwa izolująca czasami niekorzystnie itp. Dlatego przed zastosowaniem środków należy przewidzieć, jakie chcemy osiągnąć efekty końcowe oraz powinniśmy znać właściwości gleby, której ulepszanie ma być przeprowadzone na drodze zastosowania syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych.

Emulsje bitumiczne i polimerów syntetycznych

W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania emulsji bitumicznych i polimerów syntetycznych jako środków ulepszania gleb (50,51,52,53,195,285). Główną ich zaletą jest to, że jeśli są one prawidłowo zastosowane w glebie, micelle tworzące polimer wędrują do miejsc kontaktowych pomiędzy cząstkami gleby, stanowiąc połączenie pomiędzy nimi, np. pomiędzy ziarnami piasku a domenami minerałów ilastych (53). Podczas, gdy najpierw flokulację cząstek ilastych uważano za główną funkcję środków ulepszania gleb (130,145), obecnie większą uwagę zwraca się na tworzenie wiązań pomiędzy frakcją piasku a innymi komponentami gleby (51). Wyjaśniono, że cząstki ilaste są wystarczająco sflokulowane w glebach zawierających domeny ilaste (53,83,123), a brak jest im jedynie trwałych wiązań pomiędzy po-

szczególnymi ziarnami piasku, jak również pomiędzy domenami minerałów a piaskiem. Wiązania te są konieczne do wytworzenia trwałej struktury. W celu stworzenia tych połączeń w odpowiednich miejscach zastosowano syntetyczne środki emulsyjne (50-55, 195), wśród których mogą również występować związki działające jako flokulatory, w zależności od zastosowanego emulgatora. Jeśli gleba uprawna posiada optymalną porowatość, strukturę tej gleby możemy utrwalić, przy odpowiedniej wilgotności, przez: 1) spryskanie powierzchni gleby rozcieńczoną emulsją polimeru, która po wyparowaniu lub wchłonięciu przez glebę środka dyspersyjnego, tworzy cienką filmopodobną błonkę mulczu (195), lub 2) po wymieszaniu z glebą, dzięki ruchliwości miceli w kierunku menisków w punktach styku cząstek glebowych, tworzy lepiszcza pomiędzy tymi cząstkami (51,285).

Ponieważ emulsje bitumiczne są w tej chwili prawdopodobnie najtańszymi środkami, które mogą być łatwo emulgowane i rozprzodowane, jest zrozumiałe, że przeprowadza się szerokie próby nad określeniem ich przydatności jako środków do ulepszania gleb (51,105,106,107,108,193,195,206,207,208).

Przez umulsję rozumie się taki układ koloidalny, w którym ciekłe cząstki zawieszone są w innej cieczy jako ośrodku dyspersji. Otrzymuje się je przez mechaniczne rozdrabnianie składników w homogenizatorach (195). Skłonne są one jednak do wypadania z mieszaniny i dlatego należy je utrwalać przez zastosowanie emulgatorów, które obniżają napięcie graniczne pomiędzy płynami a przez to rozproszone cząstki (kropelki) stają się mniejsze. Emulsja może być następnie zabezpieczana przez substancje ochronne lub stabilizatory. Emulsje stosowane jako płynne okrywy mają konsystencję płynną i dobrze mieszają się z wodą (195).

Bituminy wytrącane są przy destylacji oleju ziemnego. Są to ciała stałe o barwie czarno-brunatnej. Punkt topnienia waha się w granicach $21-80^{\circ}\text{C}$ w zależności od składu chemicznego. Bituminy są rozpuszczalne, między innymi w siarczku węgla, oleju silnikowym, benzynie itp. W zależności od różnych czynników wykazują one właściwości miękkie lub twarde. Twardość określana jest wartością głębokości przenikania igły naskali 0,10 mm przy ciężarze 100 g przez 5 sek. w temp. 25°C (195). Recepty przyrządzania emulsji bitumicznych w różnych krajach są odmienne, ale w zasadzie zawartość bituminów waha się w granicach 45-55% (104,206).

Zastosowanie różnych emulgatorów decyduje o charakterze emulsji i dzielimy je (123,195) na:

- 1) emulsje anionowe - emulgatorami są: mydło z kwasów tłuszczowych i alkaliów oraz związki siarczynowe z alkaliami;
- 2) emulsje kationowe - mydła nieczynnne z kwasów tłuszczowych i amin;
- 3) emulsje niejonowe - bardzo rozdrobniona glina, np. bentonit oraz polioctan winylu i inne.

Emulsje te wykazują zróżnicowane wartości pH, np. emulsje anionowe pH 8-12, są wrażliwe na kationy i nie powinny być przechowywane w zbiornikach aluminiowych, natomiast alkiltrójmetylenodwuamina jest emulsją kationową (pH 2-6), która jest bardzo wrażliwa w stosunku do zasad. Emulsje niejonowe są niewrażliwe, bardzo stabilne i mogą być stosowane łącznie z nawozami mineralnymi bądź innymi substancjami chemicznymi używanymi w rolnictwie.

O przydatności danej emulsji bitumicznej decyduje więc jej trwałość, czyli odporność na wstrząsy, które wywołują deemul-

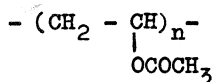
gację, właściwości emulgatorów, czyli substancji aktywnych, oraz właściwości samego bituminu. Twardość bituminu wpływa na jego lepkość, która z kolei zależy od temperatury i dlatego bardzo często używane są rozpuszczalniki pozwalające na oprysk emulsją bitumiczną nawet przy temp. 0°C . Zawartość fenoli w bituminie nie przekracza 0,007%, a więc nie oddziałuje toksycznie na rośliny, chociaż zależy to także od źródła pochodzenia bituminów (195,206). Z badań Schampa (296) również wynika, że brak zawartości benzenopirenu (substancji rakotwórczej) decyduje o przydatności bituminu do poprawy właściwości gleb. Najważniejszymi cechami wodnych emulsji bitumicznych są: zawartość bitumin, lepkość, pH, pozostałość na sicie cząsteko średnicy $> 0,63 \text{ mm}$ (może pozostać najwyżej do 0,1%), trwałość podczas składowania, gęstość, stabilność do temp. 0°C , zawartość fenoli i innych środków toksycznych oraz skuteczność oddziaływania w glebie (195,196,206).

• Oprócz czystych emulsji bitumicznych stosowane są również mieszaniny, jak np. bituminyz lateksem w stosunku 1:1 lub nawet 10:1 (Flexobit-NRD).

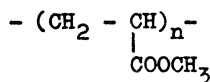
Również inne, niebitumiczne emulsje mogą być wykorzystywane jako środki ulepszania gleb: Unisol 91 (W. Brytania) jest mleczną emulsją oleju z lateksem, która zależnie od składu oleju mineralnego jest używana w mieszaninie ze Styrolem, Butadienem i Lateksem w stosunku od 5:1 do 19:1. Weimulsion (Szwecja) - to stabilna emulsja sporządzona na bazie oleju talowego z lateksem w stosunku 9:1. Jest to bardzo trwała emulsja, od 3 do 6 miesięcy, i rozcieńcza się z wodą w stosunku 1:1. Weimulsion-Extra stanowi mieszaninę z dodatkiem nawozów mineralnych o zawartości N 3%, P_2O_5 1% i K_2O 3%. Curasol AE (RFN) - to polietylenowa mieszanina, która rozpuszcza się w wodzie niezależnie od

stopnia twardości. Nerosin (ZSRR) oraz polskie emulsje Gleb-3 i Gleb-4 (3 - preparat bituminowo-sulfoamoniakalny, 4 - bituminowo-sulfomocznikowy), odznaczają się wraz z innymi (tab. 6) podobnym mechanizmem oddziaływania na gleby.

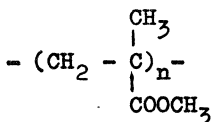
Oprócz emulsji bitumicznych, kauczuku naturalnego, lateksu, np. kopolimer styrenu i 1,3-butadienu (195,197) istnieje szereg polimerów syntetycznych nierozpuszczalnych w wodzie, tworzących emulsje. Dostępne w handlu preparaty mogą być wykorzystywane jako środki ulepszania gleb, np. (123):



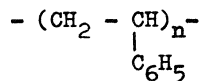
polioctan winylu (PVAc)



polimetakrylan (PMA)



polimetylometakrylan (PMMA)



polistyren (PS)

Bardzo trudno jest porównywać wyniki otrzymane po zastosowaniu różnych emulsyjnych preparatów, gdyż nieznane są ich niektóre właściwości (123,195). Według Goora i współaut. (123), głównymi parametrami charakteryzującymi syntetyczne emulsje polimeryczne są: chemiczna natura polimerów, stosunek monomeru do wody, tzw. stosunek fazowy, typ i ilość emulgatora (anionowy, kationowy lub niejonowy), inicjator, ciężar cząsteczkowy i wielkość cząstek. Wielkość cząstek emulsji można zwiększyć przez podniesienie stosunku fazowego, obniżenie ilości emulgatora lub zwiększenie stężenia inicjatora. Typ emulgatora również warunkuje wielkość cząstek emulsji, np. emulgatory niejonowe będą tworzyły cząstki większe niż emulgatory anionowe i kationowe. Ponadto właściwości emulsji można zmieniać przez dodanie środków zagęszczających,

Tab. 6. Naturalne i syntetyczne substancje emulsyjne stosowane jako środki ulepszenia gleb

Nazwa handlowa	Substancja aktywna	Producent	Literatura
Humofina-Bitumen	emulsja bituminów	Labofina, Belgia	51, 52, 53, 59 104, 108, 109
Humofina	" "	Holandia	58
Bitumen S	" "	NRD, Bułgaria, ZSRR	262, 331
Encap	emulsja bitumiczna	USA	192
Flexobit	emulsja bituminu + lateks	NRD	195
Unisol 91	emulsja olej+lateks	W. Brytania, RFN	195
Weimulsion	emulsja talowa	Szwecja	195
FW 4868, 2867	emulsja lateks + polimer	NRD	262, 331
DJ 501	kopolimer polioctanu winylu i estru kwasu maleinowego	NRD	194
Petroset SB-1	emulsja kauczukowa (butadien-styren)	Philips Petroleum Co., USA	59, 109, 110 213, 234
Polyco 2460	kopolimer styrenu-butadienu	Borden Chemical	213
SBR Latex	Styren + butadien + lateks	Shell Chemical Co.	213
Curasol AE Curasol AH	polioctan winylu i dwubutylomalein.	Hoechst AG	106, 234, 236
Ucedek	żywica winylowa	Union Chimique	106
EB-1	polistyren kwasu maleinowego i polistyrenu kwasu itakonowego	Holandia	58
PS	polistyren	USA, Belgia, RFN	123
PMA	polimetakrylan	"	123
PMMA	polimetylometakrylan	"	123
PVAc	polioctan winylu	USA	10, 364
Hulsh 801	-	RFN	236
Uresol 310	poliuretan	PRB FOAM, Belgia	110
DCA 70	polioctan winylu	Union Carbide, USA	104
SS1h	emulsja bitumiczna	Bitucoat Des Moines, Iowa	104
CRS2			
Bitucoat	emulsja bitumiczna	" "	234
-	emulsja bitumiczna	NRD i inne	46, 65, 209 210, 277, 339

zmiękczaczy, wypełniaczy lub też środków zwilżających. W dostępnych emulsjach, produkowanych na skalę przemysłową, większość ze wspomnianych parametrów jest nieznana.

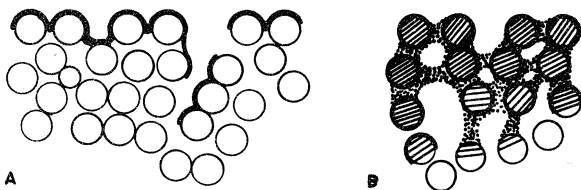
Mechanizm oddziaływania emulsji bitumicznych lub innych emulsji syntetycznych polimerów organicznych uzależniony jest od celu i sposobu zastosowania tych środków.

Jeśli emulsję bitumiczną stosuje się jako mulcz (powierzchniowa okrywa gleby) w celu uzyskania okresowej zmiany właściwości fizycznych w górnej warstwie gleby, poprawy gospodarki cieplnej (196,362), obniżenia parowania (210) lub ochrony gleb przed erozją (109,110,365), to wówczas wymagane są duże ilości tej substancji (195). Emulsja padając na powierzchnię gleby tworzy cienką, filmopodobną błonkę, która składać się może z kilku warstw cząsteczek i czasami dochodzi do grubości 1 mm (195). Z chwilą zetknięcia się emulsji z powierzchnią cząstek glebowych następuje proces deemulgacji, czyli odciążenie ośrodka dyspersyjnego - wody - poprzez siły ssące gleby. Wytworzona cienka błonka przytwierdzana jest do gleby dzięki adhezji lub siłom sorpcji. Wielkość przyczepności zależy także od charakteru ładunku emulsji. Stwierdzono, że emulsje kationowe wyróżniają się dobrą przyczepnością do gleby. Poza tym emulsje te, w przeciwstawieniu do emulsji anionowych, wykazują wysoką zdolność przylegania nawet w warunkach wysokiego uwilgotnienia gleby (196). Resztki wody, które pozostają po rozkładzie (deemulgacji) emulsji pomiędzy rozproszonymi cząstkami muszą odparować, aby cząsteczki bituminu przytwierdzone do cząstek glebowych wytworzyły gęstą, twardą i trwałą błonkę. Deemulgacja może być również wywołana przez powolne odparowanie wody, duże stężenie elektrolitów w roztworze glebowym lub mechaniczne uderzenie

emulsji o powierzchnię gleby. Szybkość deemulgacji zależy od wielkości cząstek zdyspergowanego bituminu (średnia wielkość 2-3 μm , a graniczne od 1 do 20 μm), zastosowanego emulgatora, lepkości i stężenia emulsji oraz typu gleby, jej wilgotności i budowy (195, 197, 206, 207, 208). Od tych właściwości uzależniona jest również głębokość przenikania emulsji, a tym samym powstawanie różnego typu błonek w powierzchniowej warstwie gleby. Według Kullmanna (195) na powierzchni gleby mogą powstawać dwa typy błonek:

A - błona leży na powierzchni gleby i powierzchni cząstek glebowych,

B - w powstawanie błony włączona jest górna warstwa gleby do głębokości kilku milimetrów (ryc. 11).



Ryc. 11. Schemat powstawania błonek: A - błona leży na powierzchni gleby, B - błona łączy cząstki glebowe do głębokości kilku milimetrów (Kullmann, 195)

Im większą stabilność wykazuje emulsja, tym później rozpoczyna się proces deemulgacji i tym głębiej emulsja wnika do gleby. Kullmann (196) podaje, że na glebie gliniastej głębokość wnikania emulsji nie przekracza 3 mm, a na glebie piaszczystej, według Zacharowa (365), dochodzi do 10 mm przy rozcieńczeniu emulsji z wodą w stosunku 1:9. O głębokości przenikania decyduje także stopień zagęszczenia gleby (207). Głębokość przenikania i typ powstawania błony można regulować w zależności od celu

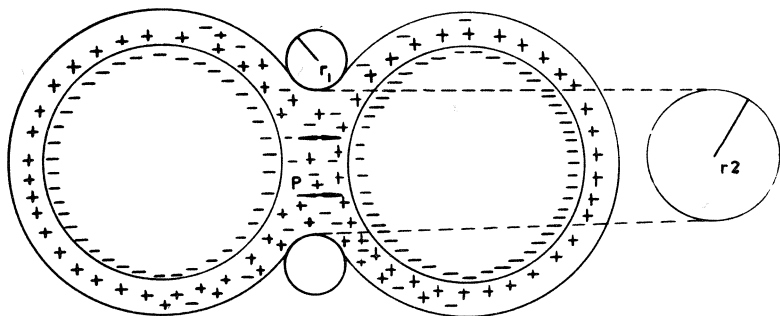
stosowanych zabiegów. Powstanie błonki typu A powoduje, że pory wewnątrzagregatowe i drobne, czasami nawet średnie pory między agregatami na powierzchni gleby są zamykane bituminami. Pory średnie i duże są częściowo otwarte i służą do wymiany gazowej. Na skutek hydrofobowych właściwości bitumin, nie mogą one jednak przewodzić wody. Przeciwdziała to kapilarnemu podnoszeniu się wody i wyparowywaniu z powierzchni gleby. Parowanie wody w tych warunkach może odbywać się tylko do fazy gazowej gleby, a następnie drogą dyfuzji porami dużymi i średnimi para wodna przenika do atmosfery. Ten mechanizm działania nazywany jest przez Wolfa i Holzweissiga (361) pośrednią hydrofobizacją. Znacznie większe obniżenie intensywności parowania osiąga się, gdy w glebie powstaje błonka typu B. Głębsze przenikanie emulsji powoduje pokrycie błonkami powierzchni każdego agregatu, a wytworzona błonka pomiędzy agregatami do głębokości kilku milimetrów skutecznie zmniejsza parowanie. Ten sposób nazywany jest hydrofobizacją strukturalną, gdyż powstałe połączenia pomiędzy agregatami warstwy powierzchniowej zwiększają stabilizację gleby i wodoodporność agregatów oraz zmniejszają skłonność do zaskorupiania się gleb ilastych, a w przypadku gleb piaszczystych obniżają zagrożenie erozyjne oraz podnoszą temperaturę gleb ulepszanych (195).

Skuteczność oddziaływania emulsji bitumicznych, stosowanych jako mulcze powierzchniowe, zależy od bardzo wielu czynników, między innymi od wspomnianych już właściwości chemicznych i fizycznych emulsji oraz od szybkości ustalania się błonki i jej twardnienia, czyli od szybkości deemulgacji oraz od wielkości dawek (195, 196). Czas twardnienia zależy od doboru rozpuszczalnika, dodanego stabilizatora i wynosić może od kilku minut do kilku lub kilkudziesięciu godzin. Nie powinien być on zbyt dłu-

gi, gdyż występujące opady mogą przemieścić emulsję do głębszych warstw gleby i wówczas nie tworzy się żadna błonka, która zmieniłaby niekorzystne właściwości traktowanej gleby.

Inny mechanizm oddziaływania zachodzi, jeśli emulsje bitumiczne lub inne emulsje polimerów są mieszane z glebą do określonej głębokości, w których stanowią one lepiszcza pomiędzy poszczególnymi cząstkami glebowymi (51,285).

Z przeglądu literatury na temat mechanizmów agregacji wynika, że optymalna struktura powstaje wtedy, gdy zawartość wody w glebie wynosi około 80-90% jej pojemności polowej (51,53). Przy tej wilgotności siły wiążące wywołane działaniem menisków wodnych są większe niż działanie sił rozpraszających i osiągają wartości maksymalne (ryc. 12).



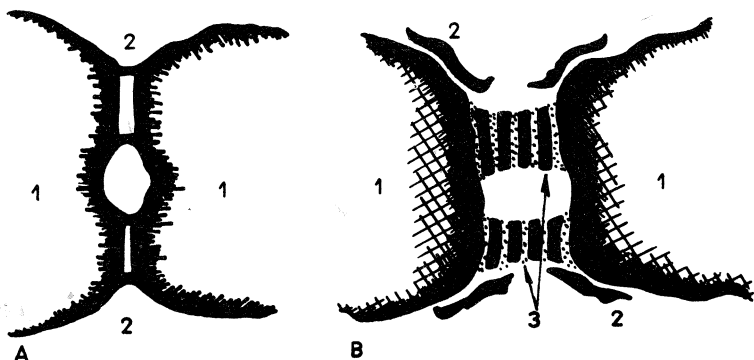
Ryc. 12. Schematyczne przedstawienie otoczek wodnych dookoła dwu cząstek glebowych z meniskami (De Boodt, 51)

Cząstki glebowe są przyciągane nawzajem przez meniski, ale odpychane przez ładunki w warstwie podwójnej. Należy odgraniczyć od siebie ilości wody tworzące meniski i wodę stanowiącą otoczkę cząstek. Gdy pomiędzy tymi dwoma „rodzajami” wody występuje po-

łączenie ciągle, to zawsze istnieje równowaga w objętości wody (53). Gdy natomiast dwie cząstki gleby, indywidualnie pokryte otoczką wodną określonej grubości, zetkną się ze sobą, wówczas wytwarzają się meniski pomiędzy nimi, a woda z otoczki przepływa i wypełnia przestrzenie w miejscach styku cząstek glebowych.

Bardzo szczegółowe i całkowite wyjaśnienie zjawisk fizycznych i fizykochemicznych zachodzących w procesie tworzenia połączeń pomiędzy cząstkami glebowymi przez substancje emulsyjne przedstawili Rigole i De Bisschop (285). Zjawiska te wyjaśniają tworzenie połączeń przez micelle bitumiczne pomiędzy cząstkami glebowymi. Ta koncepcja określona została jako stabilizacja struktury poprzez wędrujące (migrujące) micelle (51, 285). Jeśli kropla wody, zawierająca micelle bitumiczne, dotrze do płaszcza wodnego cząstki glebowej w dowolnym miejscu, to w wyniku działania sił kapilarnych i dużego kąta styku nadmiar objętości wody z otoczki wędruje wraz z micelą bitumiczną pod menisk w miejscu styku cząstek glebowych. Gdy kilka takich kropeł dostanie się do otoczek wodnych na cząstkach glebowych następuje akumulacja miceli bituminów w kątach styku pomiędzy tymi cząstkami. Podczas suszenia micelle wędrują głębiej w punktach styku dwu cząstek i w efekcie końcowym sklejają je razem, gdyż następuje koagulacja substancji aktywnej (rozpad emulsji). Na glebach piaszczystych połączenia takie powstają pomiędzy dwoma lub kilkoma ziarnami piasku, przy czym należy tu stosować emulsje o właściwościach hydrofilowych, ponieważ gleby te posiadają zbyt niską pojemność wodną i niską pojemność wymienną kationów, a zastosowanie emulsji hydrofobowych jeszcze bardziej obniżyłoby te właściwości. Emulsje hydrofilowe (z silnymi grupami kwasowymi w micelach, np. HSO_3^-) natomiast poprawiają wspomniane właściwości,

gdyż cząsteczki wody są przyciągane i zatrzymywane przez wszystkie miejsca aktywne tych emulsji (ryc. 13). Na glebach ciężkich, które wykazują nadmierną koncentrację soli i wody, należy stosować emulsje hydrofobowe (51,53). Wytworzone agregaty zatrzymują jeszcze dostateczną ilość wody, ponieważ pomiędzy domenami minerału nie znajdują się micle bituminów, które odpychałyby wodę.



Ryc. 13. Układ cząstek piasku i domen minerału połączonych micielami bituminów (w wyniku oddziaływania menisków wodnych), A - ziarna piasku, B - ziarna piasku i domeny minerałów ilastych: 1) cząstki piaszczyste, 2) micle bitumiczne, 3) domeny minerałów (De Boodt, 51)

Na zewnątrz natomiast domeny połączone są długimi micelami bituminów, które mają właściwości hydrofobowe i w ten sposób obniżają zawartość wody oraz pojemność wymienną kationów. Zabezpieczają one minerały przed pęcznieniem i dlatego jony lub sole przechodzą do roztworu glebowego. Zabiegi te są szczególnie efektywne na glebach ulegających szybkiemu zamulaniu i zaskorupianiu (53).

Działanie strukturotwórcze tego typu środków zależy więc od typu migracji aktywnych miceli, a także od ich wielkości i trwa-

łości oraz od zawartości wody w glebie w momencie zastosowania środków ulepszania gleb. Pierwsze badania De Boodta (52), De Boodta i De Bisschopa (51) wskazywały, że przed wprowadzeniem środków strukturotwórczych powinna być optymalna zawartość wody w glebie, aby uzyskać maksymalną agregację. Natomiast dalsze badania (53,104,285,336), przeprowadzone na glebach piaszczystych i gliniastych, wykazały, że ogólna zawartość wody w glebie, to znaczy wilgotność początkowa + woda dodana ze środkami strukturotwórczymi, jest ważniejsza i przy niej osiąga się optymalną stabilizację. Dlatego też istnieje możliwość wprowadzania do gleby tak rozcieńczonych preparatów strukturotwórczych, aby można było jednocześnie uzyskać optymalną jej wilgotność, która warunkuje maksymalną agregację i stabilizację gleby (59).

Migracja substancji emulsyjnej w kierunku menisków jest bardzo złożonym zjawiskiem, w którym biorą udział różne czynniki fizykochemiczne (285). Aby osiągnąć pożądaną migrację, należy przeprowadzić szerokie badania laboratoryjne dotyczące ładunków warstwy podwójnej, napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, które są charakterystyczne zarówno dla emulsji, jak i dla gleby (51). Dlatego też należy dobrać odpowiednią emulsję, aby osiągnąć pożądaną efekt, gdyż w innym przypadku emulsja zostanie przytwierdzona w dowolnym punkcie na powierzchni cząstek glebowych i nie spełni swojego zadania. Wytrzymałość połączeń adhezyjnych pomiędzy cząstkami gleby zależy także od wielkości cząsteczek emulsji (51,123,285), (tab. 7).

Z tab. 7 wynika, że adhezja jest zależna od wielkości cząstek: im większe cząsteczki, tym lepsza adhezja. Choć siły adhezji emulsji polimeru są bardzo ważne, to jednak nie stanowią czynnika, dzięki któremu byłaby ona dobrym środkiem strukturotwór-

Tab. 7. Wpływ emulsji PVAc (polioctan winylu) na adhezję i przewodnictwo hydrauliczne gleby (Goor i inni, 123)

Wielkość cząsteczek μm	Ciężar cząsteczkowy	Adhezja kg/cm^2	Przewodnictwo hydrauliczne $\text{cm}/\text{min.}$
(a) 0,09	965 000	$\pm 0,20$	1,46
(a) 0,25	1 200 000	0,53	0,97
(b) 1,40	794 000	3,53	0,53
(c) 1,00	335 000	2,77	1,43
(d) 1,65	-	1,65	0,74

Objaśnienia:

- (a) dodecylosulfonian sodu (SDS) jako emulgator (4 phm = części na sto monomerów),
- (b) SDS (4 phm) + PVA (2 phm, ciężar cząsteczkowy 110 000) jako emulgator,
- (c) Mowilith DV (Hoechst),
- (d) PVA (5 phm, ciężar cząsteczkowy 110 000) jako emulgator.

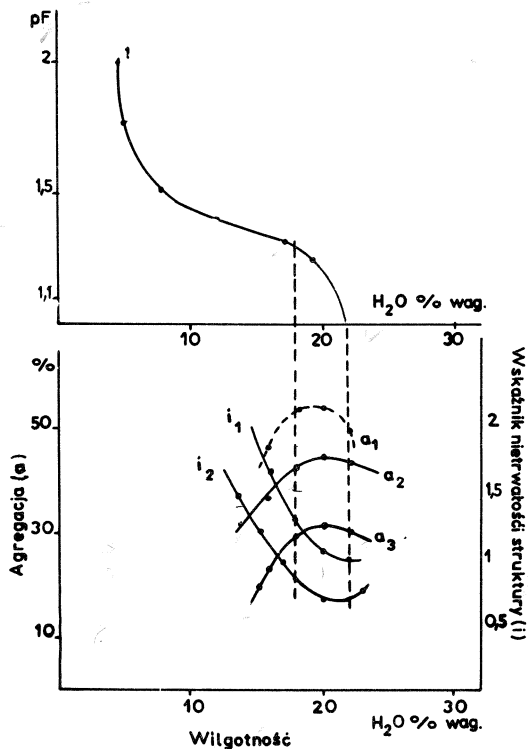
czym. Wyniki przewodnictwa hydraulicznego wskazują, że im mniejsze cząsteczki emulsji, tym większa jest wodoodporność traktowanych gleb. Ponadto efekt strukturotwórczy zależy od typu emulgatora i chociaż polialkohol winylu (PVA) wytwarza większe cząsteczki niż SDS + PVA (tab. 7, poz. b), adhezja była niższa, a przewodnictwo hydrauliczne wyższe w przeciwieństwie do tego, czego oczekiwano (123). Wyniki te potwierdzają wcześniejsze badania Rigole i De Bisschopa (285), którzy wykazali, że jeśli wszystkie parametry emulsji są stałe, to emulsja sama może wywoływać różną agregację i wodoodporność gleby w zależności tylko od użytego emulgatora. Chemiczny skład emulgatorów, a nie ich stężenie, determinuje wielkość napięcia powierzchniowego emulsji - decyduje o właściwościach geometrycznych menisku, czyli decyduje o migracji miceli w kierunku punktu styku cząstek glebowych.

Woda spełnia rolę nosiciela miceli (285). Stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy zawartością wody w glebie w momencie zasobowania substancji emulsyjnych a trwałością wytworzonej struktury glebowej. Według Rigole i innych wilgotność optymalną dla poprawy struktury można przewidzieć na podstawie fizycznego modelu, a określona może być przez pomiar ciśnienia kapilarnego. Z teoretycznego punktu widzenia optymalną wilgotność można znaleźć przy pewnej wartości krytycznej, gdzie objętość klinów jest dokładnie proporcjonalna do objętości cząstek wiązanych. Doświadczalnie wilgotność ta odpowiada prawej stronie krzywej adsorpcji (krzywej pF), gdzie krzywizna jest największa. Dane doświadczalne wykazały doskonałą zgodność z rozważaniami teoretycznymi (ryc. 14).

Aby osiągnąć wysoki stopień agregacji, konieczne jest połączenie razem cząstek glebowych o różnych wymiarach. Okazało się, że cząstki o małej średnicy są znacznie łatwiej agregowane niż większe, co wynika z faktu, że połączenia pomiędzy dużymi cząstkami powinny być mocniejsze, a przez to i objętościowo większe. Przy niskiej wilgotności w momencie przeprowadzenia zabiegu ciecz (emulsja) jest głównie umiejscowiana w mniejszych porach, to znaczy pomiędzy mniejszymi cząstkami. Natomiast, aby przenieść zemulgowane substancje do punktów kontaktowych pomiędzy dużymi cząstkami wymagane jest zwiększenie ogólnej wilgotności gleby w momencie zabiegu do 80-90% pojemności polowej wodnej (51). W przypadku niższej zawartości wody w glebie powstają cieńsze otoczki wodne na cząstkach glebowych, co utrudnia migrację miceli do punktów styków. Substancja zemulgowana jest bardzo lepka i zostaje natychmiast adsorbowana w dowolnym miejscu powierzchni cząstki glebowej, czemu należy przeciwdziałać.

Micela musi migrować wolno, a zapewnić taki ruch może tylko wystarczająco gruba otoczka wodna o bardzo niskiej lepkości (51).

Efektywność oddziaływania emulsji zależy także od pH gleby. W niektórych przypadkach jest ono tak niskie, że emulsje są praktycznie nietrwałe, to znaczy flokulują zanim micela zgromadzą się wokół punktów kontaktowych pomiędzy cząstkami glebowymi



Ryc. 14. Zależność pomiędzy krzywą adsorpcji (krzywą pF) a optymalną wilgotnością gleby w momencie zastosowania emulsji: 1 - krzywa adsorpcji piasku naturalnego, a_1 , a_2 , a_3 - wartości agregacji gleby; i_1 , i_2 - wartości wskaźnika nietrwałości struktury (Rigole i De Bisschop, 285)

(285) i obserwuje się wtedy istotne obniżenie skuteczności takiego zabiegu. Według De Boodta (51,53) dobry środek strukturotwórczy (ulepszania gleby) musi działać w glebach piaszczystych co najmniej 4-5 lat, a w glebach bardzo zwięzłych 3-4 lata. Degradacja produktu powinna być prosta i nie może stanowić zagrożenia dla życia biologicznego gleby i rozwoju roślin.

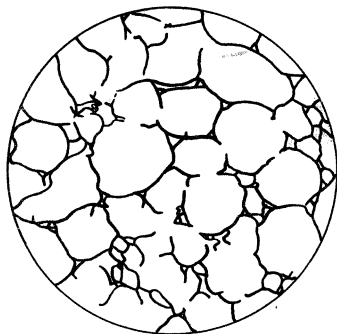
Tworzywa sztuczne pienne

Są to trwałe tworzywa gazowe na stałej substancji, które różnią się budową komórkową otwartą lub zamkniętą oraz bardzo małym ciężarem właściwym. Posiadają one zdolność wchłaniania i zatrzymywania wody i składników pokarmowych oraz przekazywania ich roślinom. Mogą one również rozluźniać gleby (20,34,38,74, 120,124,125,195,273,274,279,306,316,340). Przygotowanie tych substancji może być: a) mechaniczne - rozcinanie lub rozbijanie żywicy ośrodku wytwarzającym pianę, b) fizyczne - przez łączenie ze środkami wywołującymi pianę, w którym dodany surowiec plastyczny, odznaczający się niskim punktem wrzenia, zostaje wyparowany, c) chemiczne - zmiana właściwości na drodze reakcji chemicznych (195).

Pomiędzy wytworzonymi komorami występują różnej wielkości i kształtów przestrzenie, które warunkują włosowatość tych syntetycznych substancji pienistych (ryc. 15). Komory mogą być zamknięte, otwarte lub też mogą występować tworzywa okomorach mieszanych. Ściany komór składają się z mniej lub bardziej zbitych błon w zależności od zastosowanego tworzywa, od stopnia splenienia itp. Ciężar właściwy tych środków waha się w granicach $0,005-0,5 \text{ g/cm}^3$. Mogą to być tworzywa plastyczne lub twarde i odporne na rozciąganie (195,354). Zachowanie się przy statycznym i dynamicznym obciążeniu oraz podwyższenie tego obciążenia

jest uwarunkowane charakterem substancji podstawowej. Zależy to także od przeznaczenia danego środka.

Przedstawicielem grupy środków o otwartych komorach jest żywica mocznikowo-formaldehydowa, która ma różne nazwy handlowe, np. w NRD oparte na tej substancji są takie preparaty, jak: Hy-



Ryc. 15. Ilustracja budowy wewnętrznej pienistych tworzyw sztucznych (Kullmann, 195)

gromull, Piatherm, Piasol, w RFN - Plastsoil, w Polsce - Pianizol i inne. Żywica ta zawiera: 30,5% N (0,25% N w formie rozpuszczalnej), 0,37% P_2O_5 ; 0,0016% K_2O ; 0,004% MgO oraz ilości śladowe B, Fe, Mn, Cu, Zn i Mo. Świeża piana wykazuje wartości pH około 3 na skutek działania kwasów i zawartości wolnego formaldehydu, który w większych ilościach może działać fitotoksycznie, ale w warunkach dużej wilgotności i wysokiej temperatury ulega szybkiemu rozkładowi, a pH gleby po kilku dniach osiąga wartości stanu obojętnego (38,174,175). Gęstość żywic syntetycznych mocznikowo-formaldehadowych waha się w granicach 2-40 kg/m^3 . Najczęściej stosowane preparaty do ulepszania gleb posiadają gęstość 10-15 kg/m^3 . Stanowią one białą masę, do pewnej grubości przezroczystą. Objętość przestrzeni otwartych wynosi 50-70% całko-

witej objętości tworzywa. Jeżeli odliczymy 5-15% objętości związanej z właściwością piany, pozostała objętość jest wypełniona wodą, która jest całkowicie dostępna dla roślin (255).

Polski preparat pianisty „Pianizol” otrzymano przez wprowadzenie żywicy mocznikowo-formaldehydowej do spienionego roztworu wodnego środków powierzchniowo czynnych. Pianizol ma wygląd białej pianki o równomiernie drobnych komórkach (175). Ciężar objętościowy tego preparatu wynosi $0,013 \text{ g/cm}^3$, pojemność wodna 40% obj., zawartość składników pokarmowych w suchej masie w %: N ogólny - 26,76, N-NO_3 - 0,0014, N-NH_4 - 0,0125, K - 0,07, P - 0,77, Mg - 0,015 i Ca - 0,25.

Inne bardziej rozpowszechnione preparaty syntetyczne piane to: Polistyren (NRD), Styromull (RFN) o zamkniętej budowie komórek, „Polistyrol” otrzymywany w drodze polimeryzacji liniowej monomerów styrenu (winylobenzol - $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}_2$), (195). Żywica polistyrenowa składa się z bardzo małych kulistych perełek o średnicy 0,4 - 8,5 mm przy średniej gęstości 1,04-1,05 g/cm^3 , czasami nawet o gęstości 0,03-0,07 g/cm^3 .

Preparat ten ulega zniszczeniu w obecności m.in. eteru, estrów; jest nietrwały w obecności środków dezynfekujących. Tworzywo to jest chemicznie obojętne, nieszkodliwe dla roślin i odporne na działanie mikroorganizmów. Wytrzymałość na ściskanie wynosi 1 kg/cm^2 .

Niektóre właściwości syntetycznych substancji piankowych przedstawiono w tab. 8.

Jak wspomniano, oddziaływanie tych preparatów na strukturę gleby jest możliwe tylko na drodze mechanicznej, tzn. następuje rozluźnienie (zwiększenie porowatości) gleby dzięki stałej konsystencji preparatów piankowych (20,34,155,175,316,351). Naj-

Tab. 8. Porównanie właściwości wybranych substancji piankowych
(Kullmann, 195)

Właściwości	Żywica mocznikowo- formaldehy- dowa		Polistyren			Poliuretan		
Gęstość kg/m^3	8	18	15	20	30	40	80	160
Budowa komorowa	otwarta		zamknięta			mieszana		
Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm^2	0	-		2,8	5,5	2,5	8,0	21,0
Wytrzymałość na ściskanie kg/cm^2	0,2	0,05	1,0	1,3	1,8	2,0	6,0	19,1
Przewodnictwo cieplne (Kcal m^{-1} $\text{h}^{-1} \text{deg}^{-1}$)	0,023	0,03	0,031	0,028	0,028	0,03	-	-
Zdolność wchła- niania wody w %	30	30	3,5	3,2	3,0	-	-	-
Oporność na dy- fuzję	3	-	70	100	130	18	-	-

Nazwy handlowe Piatherm, Piasol, Styromull-RFN, Moltopren-RFN
Hygromull-NRD
Plastsoil-RFN

większym zmianom ulegają właściwości wodne traktowanych gleb: zmiana przepuszczalności, zwiększenie ilości wody dostępnej dla roślin, pojemności (124,125,306,355).

Wymieniacze jonowe (Jonity)

Zdolność wymiany nieorganicznych składników gleby wynosi 5-30 mvali/100 g, a substancji organicznych - około 200 mvali/100 g gleby. Syntetyczne żywice jonowymienne (tzn. ciała stałe, nierozpuszczalne w wodzie oraz w wielu różnych rozpuszczalnikach, mające zdolność do wymiany jonów z otaczającym je roz-

tworem) wykazują natomiast zdolność wymiany w granicach 200-1000 mval/100 g jonitu a nawet i więcej, w zależności od wyrobu (195). Stąd właśnie wypłynęła możliwość stosowania syntetycznych jonitów w glebach posiadających niską pojemność wymienną kationów (słabe właściwości sorpcyjne), aby z jednej strony unikać strat składników odżywczych przez wymywanie ich z gleby, a z drugiej strony stale dostarczać je roślinom (25, 26, 27, 53, 118, 160, 195, 215).

Wymieniacze jonowe można najprościej sklasyfikować według ich pochodzenia: a) jonity naturalne, b) jonity półsyntetyczne, c) jonity syntetyczne. Ze względu na charakter wbudowanych w ich szkielet grup jonotwórczych (grup funkcyjnych) możemy podzielić je na: a) kationity - jonity zdolne do wymiany kationów oraz b) anionity - wymieniające aniony (259, 343):

1. Kationity

A. Nieorganiczne:

- a) naturalne glinokrzemiany, zeolity, gliny,
- b) syntetyczne glinokrzemiany (permutyty, sita molekularne i inne),

B. Organiczne:

- a) naturalne (humus, lignity).
- b) modyfikowane naturalne produkty (węgiel sulfonowany, celuloza karboksylizowana i inne).

2. Anionity:

A. Nieorganiczne:

- a) naturalne (apatyty, modyfikowane tlenki Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2).
- b) syntetyczne (uwodnione tlenki: Al_2O_3 , Fe_2O_3).

B. Organiczne:

- a) syntetyczne (żywice jonowymienne).

Spółród znanych dotychczas wymieniaczy jonowych najbardziej wartościowe są jonity uzyskiwane drogą syntezy organicznej. Są to syntetyczne żywice nierozpuszczalne w wodzie i niektórych organicznych rozpuszczalnikach (259). Schematycznie budowę jonitu można przedstawić wzorem:

kationit: $R - A^- Me^+$

anionit: $R - B^+ X^-$,

gdzie: R - szkielet polimeru, A - atomowo związana z polimerem grupa anionowa (kwasowa, np. COO^-), Me^+ - jonowo związany z grupą A kation zdolny do oddysocjowania (np. H^+ lub jon metalu), B - atomowo związana z polimerem grupa kationowa (zasadowa, np. $=NH_2^+$), X^- - jonowo związany z grupą B anion zdolny do oddysocjowania (np. $-OH^-$).

Jonit jest więc polielektrolitem, w którym jeden rodzaj jonów stanowi nierozpuszczalny szkielet makrocząsteczki w formie porowatego żelu, drugim rodzajem są jony o przeciwnym znaku, ruchliwe, zdolne do oddysocjowania (na pewną odległość), a tym samym zdolne do wymiany na inne jony.

Kationity mają najczęściej następujące grupy funkcyjne:

$(-SO_3)^- H^+$ - sulfonowe,

$(-COO)^- H^+$ - karboksylowe,

$(-O)^- H^+$ - fenolowe,

$(-S)^- H^+$ - tiofenolowe.

Najczęstszymi grupami funkcyjnymi anionitów są:

$(-NH_3)^+ OH^-$ - aminy I-rzędowe,

$(=NH_2)^+ OH^-$ - aminy II-rzędowe,

$(\equiv NH)^+ OH^-$ - aminy III-rzędowe,

$(\equiv N)^+ OH^-$ - IV-rzędowe grupy aminowe.

Proces wymiany jonowej zależy od właściwości jonitu oraz od właściwości wymiennych jonów, tzn. od wielkości ładunku elektrycznego jonów, promienia jonowego i stopnia uwodnienia jonów oraz od pH roztworu i od stężenia danych jonów w roztworze (160, 195, 259, 294, 308).

Nazwy handlowe jonitów są bardzo różne, nadawane przez firmy, które je w różnych krajach produkują, np. Wofatyt F i P, MD, Zeo-Karb-H, Eskarbo-H i inne.

Według Kullmanna (195) jako środki ulepszania gleb bierze się tylko takie żywice, które można doprowadzić do odpowiedniej (małej) wielkości ziarenek, gdyż duże, ze względu na powiększone przestrzenie makroporów, pogarszają gospodarkę wodną gleb słabo sorbujących.

W literaturze spotyka się jeszcze niewiele prac omawiających zastosowanie wymienniczy jonowych do poprawy chemicznych właściwości gleb (27, 118, 160, 294). Dotychczas najczęściej stosowanymi preparatami były nieorganiczne, naturalne wymiennicze jonowe-zeolity (118, 119, 160), syntetyczne glinokrzemiany np. Permutyt (195) oraz amorficzne lub krystaliczne tlenki Al_2O_3 i Fe_2O_3 (195, 294).

Produkty odpadowe przemysłowe i inne

W ostatnich latach zwraca się coraz większą uwagę na możliwość wykorzystania różnych produktów mineralnych i organicznych odpadowych: przemysłowych, rolniczych, miejskich i innych w procesach ulepszania właściwości fizycznych i chemicznych gleby. Prowadzone są szerokie badania nad oddziaływaniem tych materiałów na glebę, na rozwój i plonowanie roślin oraz nad wpływem produktów rozpadu tych substancji na środowisko. Korzyści, jakie

wynikają z zastosowania odpadów przemysłowych i innych w rolnictwie to przede wszystkim niskie koszty preparatów, które mogą być wykorzystywane bezpośrednio lub po pewnej zmianie na drodze chemicznej (dotyczy to zarówno substancji naturalnych, jak i sztucznych).

Najbardziej rozpowszechnionym środkiem odpadowym jest ligno-sulfonat i inne produkty odpadowe uzyskiwane przy produkcji celulozy, które mogą być wykorzystane do poprawy struktury gleb po ich kompleksacji z jonami metalu lub reakcji m.in. z aldehydami, aminami, polimerami (102,297,337).

Przeprowadzono także próby wykorzystania jako środków ulepszania takich odpadów przemysłowych, jak: zmielone żużle z pieca elektrycznego i z produkcji żelazochromu do poprawy struktury gleb ciężkich (265), popioły z elektrowni do poprawy niektórych właściwości fizycznych gleb (270,271), cementu portlandzkiego (2), melasu (363) otrzymywanego przy produkcji cukru z buraków, odwaru siarczynowego, który jest odpadowym produktem przy otrzymywaniu pulpy drzewnej (363).

W Polsce znalezienie skutecznych sposobów ulepszania gleb, szczególnie lekkich, stanowi ważny problem gospodarczy i od lat jest przedmiotem licznych badań. Zadaniem dotychczasowych badań było wprowadzanie do gleb piaskowych takich materiałów, które by mogły trwale poprawić ich właściwości, a szczególnie zdolności sorpcyjne, które są jednym z głównych warunków podniesienia żyzności tych gleb. Stwierdzono, że jednym z najskuteczniejszych sposobów poprawy właściwości gleb lekkich jest wprowadzanie substancji ilastych lub innych, będących surowcami odpadowymi przemysłu i kopalnictwa, jak np. iły bentonitowe i inne z kopalni węgla kamiennego (56,70,75,76,92,252,305,323), odpady po-

flotacyjne z kopalni miedzi i siarki (70,75,76,77,92,286), pyły cementowe (211,231,256) i inne (126,231,322). W niektórych przypadkach badano także ich wartości nawozowe (17,57,126,288,322).

Ostatnio prowadzono liczne badania nad przystosowaniem odpadów po flotacji siarki do wykorzystania ich w rolnictwie jako nawozów wapniowych (57,122,324). Odpady te zawierają głównie CaCO_3 i mogą stanowić cenny nawóz wapniowy, ale szersze ich wykorzystanie jest ograniczone ze względu na niekorzystną konsystencję - stanowią półpłynną masę, która jest trudna do rozprowadzenia. Dlatego też podjęto próby sflokulowania ich przez wprowadzenie polimeru liniowego Magnafloc-351 (57,122,324). Otrzymano granulki o średnicy 3-10 mm, które są łatwe do transportu, odporne mechanicznie w czasie składowania i rozsiewania.

W Holandii i USA zastosowano komposty odpadów miejskich po ich odpowiednim przekształceniu (pod nazwą „Edelcompost VAM”), które mogą być rozprowadzane na powierzchni gleby w celu zabezpieczenia jej przed erozją a jednocześnie, będąc roztworem wodnym, są źródłem różnych składników pokarmowych dla roślin (182). Czynione są próby wykorzystania różnych organicznych produktów rolniczych, będących niekiedy produktami odpadowymi, np. Benedyne jest organicznym, płynnym koncentratem, produkowanym w wyniku regulowanej fermentacji naturalnej substancji organicznej (304), korzenie lucerny, rzepaku i innych roślin (195), odpowiednio przerobiona słoma, plewy i trociny (201,202,248,297,338,349), torf i inne (79,288,307). Ponadto prowadzone są doświadczenia z zastosowaniem środków kompleksowych, które oprócz odpadów przemysłowych, rolniczych lub innych zawierają substancje organiczne, polimery strukturotwórcze itp. Gati i Kazo (119) stosowali preparaty będące mieszaniną minerałów ilastych i koloidów organicz-

no-mineralnych, wzbogacane związkami strukturotwórczymi. Fiedler i Bergmann (96), Kalovoulos (173), Demortier (63) wykorzystywali produkt znany w handlu pod nazwą „Flotal”, który zawiera 85% alunu żelazowo-amonowego, 3% azotu i 10% substancji organicznej (torf). Działanie strukturotwórcze tego preparatu objawia się po 3 tygodniach, a najczęściej dopiero po 3 miesiącach od wprowadzenia do gleby. Mechanizm oddziaływania Flotalu polega na sklejanu cząstek glebowych przez alun po jego wyschnięciu (195).

Podjęmowane są również próby łączenia różnych substancji ulepszania z nawozami mineralnymi lub organicznymi w celu bardziej efektywnego i kompleksowego oddziaływania ich na właściwości gleby. W literaturze napotyka się wzmianki o wzbogaceniu kompostów przez dodawanie do organicznej masy różnych mineralnych materiałów (minerały ilaste) i syntetycznych środków (101).

Wprawdzie przebadano wiele różnych substancji, ale nie udało się znaleźć takiego środka, który dawałby zadowalające wyniki. Zdaniem Schampa (297), chyba jedynym (z dotychczas przebadanych), którego zastosowanie daje pozytywne rezultaty, jest lignosulfonat - produkt odpadowy przemysłu celulozowego. Inne badania (337) nie zawsze potwierdzały jego skuteczne oddziaływanie na strukturę gleby. Prawdopodobnie trudno będzie znaleźć taki produkt odpadowy, którego zastosowanie skutecznie i szybko poprawiałoby niekorzystne właściwości gleb (297).

ODDZIAŁYWANIE SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI GLEB I PŁONOWANIE ROŚLIN UPRAWNYCH

Szerokie zainteresowanie możliwością wykorzystania syntetycznych substancji do poprawy niektórych właściwości gleb spowodowało, że do roku 1963 ukazało się na ten temat ponad 200 publi-

70
kacji naukowych. Gardner (116) dokonał obszernego podsumowania literatury i podał kilka ciekawych danych statystycznych, które przedstawiamy w tab. 9 i 10.

Tab. 9. Przybliżone liczby publikacji w latach 1951-1963 na temat wykorzystania syntetycznych substancji strukturotwórczych (Gardner, 116)

Przybliżone liczby publikacji w latach:					
1951	7	1954	32	1957	26
1952	22	1955	23	1958	13
1953	27	1956	22	1959	14
				1960	12
				1961	6
				1962	1
				1963	3

Tab. 10. Przybliżony procentowy rozkład tematyczny publikacji na temat zastosowania syntetycznych substancji strukturotwórczych (Gardner, 116)

Tematy prac	publicacji
Wpływ na wielkość i jakość plonów roślin (na poprawę wskazuje 68%, obniżenie 7%, bez zmian 25%)	26
Efektywność stabilizacji struktury	25
Przepływ wody, retencja lub woda dostępna	16
Mechanizm stabilizacji	8
Wymiana podstawowa lub pobieranie składników pokarmowych	7
Metody stosowania i wielkość dawek	6
Zabiegi przeciwerozyjne	5
Podsumowania i doniesienia ogólne	4
Wpływ na mikroflorę	3
Toksyczność	-
Wpływ na temperaturę gleby	-

Przedstawione dane dowodzą, że większość badań dotyczyła bezpośrednio wpływu syntetycznych polimerów liniowych na stan struktury, jej agregację i stabilizację oraz ich wpływu na wzrost

i plonowanie roślin uprawnych. Ponadto Gardner podaje, że 2/3 publikacji obejmowało tylko 2 substancje typu „Krilium”: VAMA i HPAN. Dopiero w ostatnich latach wprowadzono wiele nowych preparatów strukturotwórczych i substancji oddziałujących na niektóre inne właściwości gleby i plonowanie roślin.

Oddziaływanie syntetycznych środków na strukturę gleby

Spośród przedstawionych grup środków ulepszania najbardziej poznane zostało oddziaływanie flokulatorów, a szczególnie polielektrolitów (roztwory organicznych polimerów liniowych) oraz emulsji polimerów na strukturę gleb. Dotychczasowe badania wskazują wyraźnie na poprawianie się struktury glebowej, zarówno agregacji, jak i jej wodoodporności przy stosowaniu preparatów wchodzących w skład tych dwu grup.

Należy podkreślić, że proces powstawania struktury glebowej obejmuje 2 ważne aspekty (51):

- 1) flokulację ilów i innych frakcji koloidalnych gleby,
- 2) łączenie wytworzonych domen razem z ziarnami piasku (51,53)

Przed ponad 20 laty koncepcja powstawania struktury związana była z flokulacją, nie zwracano uwagi na drugi aspekt. Według De Boodta (51) dodawanie polimerów typu „Krilium” wywoływało tworzenie pseudo-agregatów. Następowala adhezja polimeru na cząstkach glebowych. W tak wytworzonych agregatach przeważnie brak było porów wewnątrz agregatu, chociaż trwałość ich była zadowalająca. Jednakże obniżenie w ten sposób pojemności wodnej w agregatach pierwszego rzędu powodowało, iż nie we wszystkich przypadkach zabieg ten był korzystny. Wprowadzone emulsje polimerów powodowały powstawanie agregatów trwałych o budowie porowatej. Gleba zawierała dużo porów wewnątrz- i międzyagregato-

wych. Tak więc aktualne stały się dwa zagadnienia: sztuczne wytwarzanie optymalnej struktury i jednoczesna jej stabilizacja.

Wyniki zamieszczone w tabeli przeglądowej (tab. 11) dowodzą, że wprowadzenie polimerów do gleby w stężeniu 0,05–0,1% w stosunku do suchej masy warstwy ornej gleby powoduje znaczny wzrost agregacji i jej wodoodporności (5,6,89,151,171,217,219,282,283,353). Już pierwsze badania Martina i współaut. (217) wykazały, że następuje istotna zmiana w rozkładzie wielkości agregatów w glebie (tab. 12, 13) pod wpływem preparatu CRD-186.

Wraz z podwyższeniem udziału gruzełków o większej średnicy następuje rozluźnienie gleby. Można stwierdzić to na podstawie obniżenia oporu przy przenikaniu sond glebowych, a także na podstawie badań mikromorfologicznych (195). Powierzchnia gleby po zastosowaniu tych preparatów, nawet po dużych opadach, nie ulega zaskorupianiu lub też tylko niewielkiemu (9,51,195). Ponadto znika zbrylenie na powierzchni gleby, które w kombinacji bez środków strukturotwórczych usunąć można dopiero po kilkakrotnym użyciu wałów, bron itp. (195).

Zastosowanie polimerów liniowych podnosi wodoodporność agregatów (31,54,89,111,137,138,150,151,169–172, 195,242,243,272). Stwierdzono to już nawet po 2–3 dniach od zadziałania tymi preparatami (53,137,195,280). Wielkość wzrostu uzależniona jest od stężenia polimeru, stanu budowy gleby, wilgotności w czasie oddziaływania środków i wielu innych czynników.

Czas oddziaływania polimerów liniowych ma rozstrzygające znaczenie dla gospodarczej opłacalności stosowania tych preparatów w praktyce rolniczej. Z licznych badań wynika, że trwałość ich działania zmienia się w zależności od stosowanego produktu od 2 do 6 lat. Według Mosołowej (242,243) jeszcze w piątym roku po

Tab. 11. Wpływ różnych syntetycznych środków ulepszenia na strukturę gleby

Nazwa środka	Gleby	Dawki % s.m. gleby	Agregacja, %		Litera- tura
			Kon- trola	wzrost agregacji	
Klej żywiczny	darniowo-bielicowa głina ciężka	0,15 0,10	3,8	49,7 88,0	352
Lignosulfon- at Ca (AK ₁)	gleba orna	0,10 0,50 1,00		0 30-45 40-55	36
Lignosulfon- at NH ₄ (AK ₂)	gleba orna	0,10 0,50 1,00		0 40 40	36
VAMA lub CRD-186 (Krilium)	głina piaszczysta	0,15	17	92	219
	głina drobnopiasz- czysta	0,10		39	5, 6
	gleba gliniasta normalna	0,10	31	69	5, 6
	gleby gliniaste słone	0,10	30	84	5,66
	głina ciężka	1,00		10-krot.	283
	głina ilasta	0,05	11	63	217
	głina pylasta	0,01		50	151
	gleba szara	0,01	16,5	18	282
HPAN lub CRD-189	głina pylasta	0,01 0,1		16 92	151
	głina Pachappa	0,1 0,05	27	78 56,3	5
K-4	głina średnia	0,10 0,20	37	74,3 81,2	171
K-8	głina ciężka	0,001 0,01 0,1	18,4	51,8 86,0 92,0	353
	głina ciężka	0,02	33	54,0	282
	darniowo-bielicowa, piaszczysta	0,01 0,1	13,6	30,9 46,1	282
PAM	darniowo-bielicowa piaszczysta	0,01 0,1		30 60	282
	darniowo-bielicowa, gliniasta	0,05	33	49	282
PAA, PAN, HPAN, VAMA, K-4	darniowo-bielicowa	0,05-0,1		20-100	171

C. d. Tabeli 11.

Nazwa środka	Gleby	Dawki % s.m. gleby	Agregacja, %		Litera- tura
			Kon- trola	wzrost agregacji	
PAN	darniowo-bielicowa, glina ciężka	0,1	26,5	96	353
Separan	czarna gleba leśna i inne	0,05		75-90	113, 114
Bitumen 301	hałdy kopalni węgla kamiennego			13	331
FWI 2867	hałdy kopalni węgla kamiennego			10	331
Cement	glina pylasta	1,9		36	2

Tab. 12. Wpływ CRD-186 na rozkład wielkości cząstek gleby ilas-
tej (Martin i współaut., 217)

Dawki	Procentowa zawartość agregatów, mm						MWD (średnia średnica ważona), mm
	< 0,25	0,25-0,50	0,50-1,0	1,0-2,0	2,0-5,0	≥ 6,0	
Kontrola	55	13	12	9	10	1	0,7
0,05 CRD-186	15	5	7	10	53	10	2,6
0,15 CRD-186	6	1	1	2	71	19	3,8

Tab. 13. Rozkład wielkości agregatów wodoodpornych przy niższych
stężeniach CRD-189 (Hedrick i Mowry, 151)

Stężenie polimeru %	Procentowa zawartość agregatów wodoodpornych o średnicy, mm			
	≥ 0,84	0,84-0,42	0,42-0,25	całkowita ≥ 0,25
0,005	0,0	0,0	2,0	2,0
0,01	1,8	4,7	9,0	15,5
0,02	4,5	21,5	16,2	42,2
0,05	54,0	12,8	5,0	71,8
0,1	82,3	5,0	4,7	92,0

zastosowaniu poliakryloamidu i K-4 obserwować można było w niektórych przypadkach efekty strukturotwórcze (tab.14).

Zmniejszenie się działania w okresie roku można określić na około 10-15% (113,195,243) lub też nawet 30-50% (217,325).

Tab. 14. Następce działanie polimerów na wodoodporność struktury gleby darniowo-bielicowej, średniogliniastej w latach 1963-1967 (Mosółowa, 243)

Polimery	Dawki %	Suma cząstek > 0,25 mm (%)				
		1963	1964	1965	1966	1967
Kontrola	-	37,2	20,7	21,0	23,3	23,0
K-4	0,05	56,3	61,6	37,0	44,9	31,6
	0,10	74,3	66,4	63,4	60,9	52,5
	0,20	81,2	76,2	70,5	66,8	63,5
PAN	0,05	71,4	54,7	32,0	37,7	32,8
	0,10	77,8	59,8	38,0	43,5	37,4
	0,20	94,2	55,9	50,5	49,0	50,9
PAM	0,05	42,5	56,3	26,8	31,9	33,5
	0,10	50,2	58,3	38,1	37,8	35,2
	0,20	64,7	54,3	43,8	41,9	40,9
VAMA	0,05	21,0	22,8	24,1	31,4	22,0
	0,10	25,1	24,5	28,9	29,2	27,7
	0,20	30,2	30,2	33,0	28,6	29,1

Zmniejszone oddziaływanie polimerów w następnych latach związane było z chemiczną, termiczną i mechaniczną destrukcją polimerów i rozkładem mikrobiologicznym (170,195,217,243). Mosółowa przeprowadziła laboratoryjne doświadczenia nad możliwością ponownej agregacji gleby traktowanej Gipan i K-4 po jej mechanicznej destrukcji (tab. 15).

Zagadnienie ponownego tworzenia agregatów po ich mechanicznym zniszczeniu (tab. 16) jest bardzo ważne, ponieważ pozwala stwier-

Tab. 15. Wodoodporność agregatów w kolejnych procesach zgrubiania przy wilgotności 60%, bez dodatku polimerów (Mosołowa, 243)

Procesy agregowania	Wodoodporność (%)		
	Kontrola	GIPAN	K-4
1	5	67	90
2	5	39	60
3	5	8	25

dział, czy polimery po zniszczeniu przez uprawę mechaniczną będą mogły ponownie wywołać agregację gleby. Wprawdzie na ten temat ukazało się niewiele prac, ale wyniki ich pokazują, że zdolność do ponownej agregacji jest niewielka (195, 217, 243, 371).

Obniżenie efektów strukturotwórczych wywołują także zmiany temperatury, a szczególnie procesy zamarzania i rozmarzania oraz nawilżania i osuszania (195). Rozkład na drodze mikrobiologicznej jest zróżnicowany w zależności od indywidualnych cech zasto-

Tab. 16. Zmiany agregacji gleby gliniastej pod wpływem zabiegów uprawnych* (Martin, 218)

	V. 1950		IV. 1951		XI. 1951		IV. 1952	
	Procent agregatów o średnicy (mm)							
	>2mm	>0,25	> 2	>0,25	> 2	>0,25	>2,0	>0,25
Kontrola	8	33	7	31	5	28	5	33
0,02% VAMA	11	34	9	33	-	-	5	30
0,05% VAMA	22	51	22	51	14	41	7	32
0,10% VAMA	25	50	21	52	12	42	7	34
0,05% HPAN	19	49	12	44	10	35	8	35

* Wprowadzenie VAMA-V, 1950, mieszanie przy pomocy brony talerzowej i glebogryzarki, orka, talerzowanie i bronowanie pomiędzy poszczególnymi roślinami; 1950 - kukurydza, 1951 - soja, 1952 - owies.

sowanych polimerów, ale generalnie jest on bardzo powolny (145, 195). Według badań Mortensena i Martina (237) odporność VAMA na działanie mikroorganizmów jest 10-krotnie większa w porównaniu z odpornością HPAN, natomiast według Hedricka i in. (151) preparaty te są odporne na działanie mikrobów. Najnowsze badania Younga i Harrisa (364) wskazują, że PVA i PVAc mogą być wykorzystywane przez mikroorganizmy jako źródła azotu i węgla, chociaż rozkład ich następuje bardzo powoli.

Liczne dane wskazują, że najbardziej efektywnymi środkami strukturotwórczymi wśród tej dużej grupy są preparaty oparte na poliakryloamidzie oraz polialkoholu winylu (PVA). Po pierwsze dlatego, że PAM po złączeniu się z cząstkami glebowymi nie przechodzi już w formę rozpuszczalną, a więc nie może być wymywany z gleby. Po drugie, jest najtańszy z grupy syntetycznych polimerów liniowych. Po trzecie jego efektywne działanie uzyskuje się już przy stężeniu 0,05% tj. około 50 g/m^2 . O tym, że PVA jest bardzo efektywnym polimerem dowodzą prace Blavi (33), Stefansona (313-315), i innych (128, 129, 135, 276, 357, 360), ale w tym przypadku istnieje niebezpieczeństwo obniżenia jego skuteczności przez wymycie z gleby, jeśli wielkość opadów przekroczy 300 mm (53). Według Schampa (297) polialkohol winylu jest lepszym preparatem strukturotwórczym niż poliakryloamid.

Sposób zastosowania środków strukturotwórczych zależy od rodzaju zabiegu, środków i wielkości użytych dawek (195, 218, 300). Produkty sproszkowane można równomiernie rozprowadzić na powierzchni gleby za pomocą siewników do nawozów sztucznych lub też można sporządzać roztwory i również jak inne preparaty sprzedawane w postaci roztworów, mogą być rozprowadzane za pomocą opryskiwaczy wykorzystywanych w zabiegach ochrony roślin (53, 195),

309,310). Ponieważ jednak czasami lepkość roztworów jest duża, należy stosować ciśnienie rzędu 3-10 Atm., aby nastąpił rozprysk równomierny na całej powierzchni gleby. Według Kullmanna i De Boodta (51,53,195) najlepszą porą do zastosowania polimerów w postaci roztworu jest jesień i wiosna, ponieważ występuje wtedy optymalna wilgotność dla tworzenia agregatów oraz jest małe prawdopodobieństwo ulewnych deszczów, które, bezpośrednio po wprowadzeniu polimerów do gleby, całkowicie niweczą ich efekt strukturotwórczy. Niekorzystnie na proces wytwarzania struktury gleby wpływa także długi okres suszy bezpośrednio po zastosowaniu polimerów (195). Ważne jest także odpowiednie rozprowadzenie preparatu na powierzchnię gleby, między innymi zależy to od wyrównania gleby. W zależności od celu zabiegu wprowadza się czasami mechaniczne mieszanie preparatu z glebą do określonej głębokości przez zastosowanie bron, kultywatorów, wałów, glebogryzarki lub innych narzędzi uprawowych. Istotne jest, aby te zabiegi następowały bezpośrednio po oprysku, gdyż w innym przypadku adsorpcja polimeru na cząstkach glebowych będzie trwała, a wówczas mechaniczne wymieszanie może już wywołać ujemne skutki (rozbitcie mechaniczne powstałych lub utrwalonych agregatów - 46, 51,116,169,195,352).

Oddziaływanie emulsji polimerów na strukturę gleby uzależnione jest od rodzaju zabiegu. Sposób przeprowadzania oprysku i rodzaj emulsji jest dobierany w zależności od zadania, jakie ma spełniać płynne mulczowanie - czy przez oprysk ma być osiągnięta stabilizacja struktury, czy też chodzi o zmniejszenie parowania z wierzchniej warstwy gleby (195,208). Jeśli stosuje się środki emulsyjne powierzchniowo, to następuje utrwalenie tylko cienkiej górnej warstwy gleby do głębokości 10 mm i zabezpieczenie jej

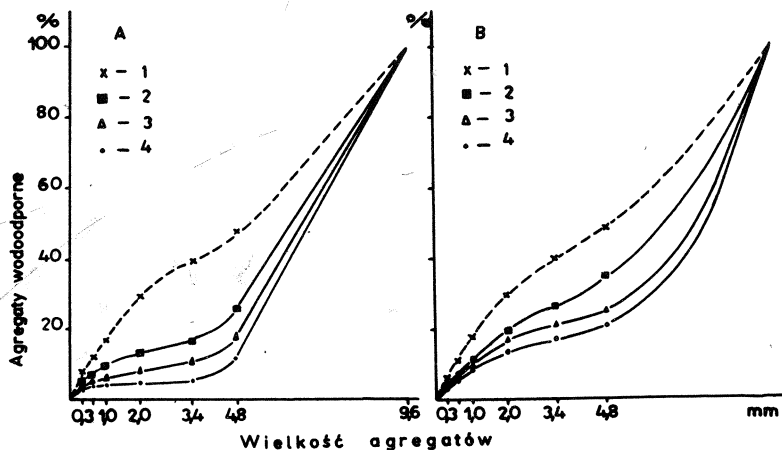
przede wszystkim przed niszczącym działaniem czynników klimatycznych (opady, osuszanie). Zapobiega to zamulaniu gleby, powstawaniu skorupy oraz zjawiskom erozji powierzchniowej (51,53, 107,109,110,195). W zasadzie większość dotychczasowych prac dotyczyła wpływu emulsji bitumicznych na erozję i spływ powierzchniowy (109,195,207,208). Dla obniżenia parowania wystarczy przenikanie preparatu do głębokości 2 mm (195,207).

Dopiero zmiana metody zastosowania środków, tzn. wymieszanie emulsji z glebą do określonej głębokości i poznanie mechanizmu wiązania cząstek glebowych przez wędrujące micelle, doprowadziła do wykorzystania tych substancji do poprawy budowy agregatowej gleby i jej wodoodporności. Wprawdzie na ten temat znajdujemy jeszcze nieliczne prace, ale uzyskiwane wyniki dają podstawy do ich szerszego wykorzystania w tym celu (51,53,54,58,65,110), np. wyniki doświadczeń De Haana i Beuvinga (58) przedstawione na ryc. 16 A i B, 17 i 18 wskazują na istotną poprawę wodoodporności agregatów gleby gliniasto pylastej traktowanej emulsjami: Humofina i Curasol.

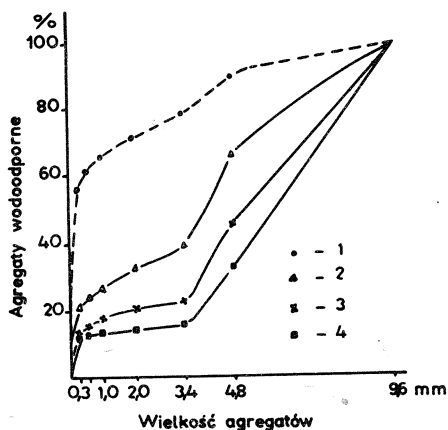
Według tych autorów bardziej praktycznym testem wodoodporności struktury jest odporność gleby na działanie deszczu i analiza rozkładu wielkości agregatów po zastosowaniu określonych wielkości opadów (ryc. 17 i 18).

Vandeveldel i De Boodt (336) podają, że efektywność agregacji emulsjami bitumicznymi jest niewiele mniejsza od efektywności polielektrolitów, np. poliakryloamidu (ryc. 19).

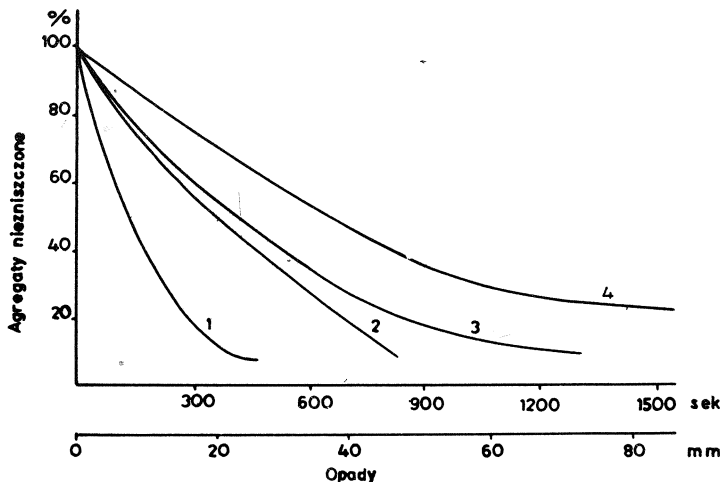
Nowsze badania Gabrielsa i De Boodta (106) wskazują, że dodanie emulsji polimerów zwiększa agregację, ale nie podnosi ich trwałości. Schamp (297) podaje natomiast, że bardziej efektywne są jednak roztwory polimerów, a nie preparaty emulsyjne.



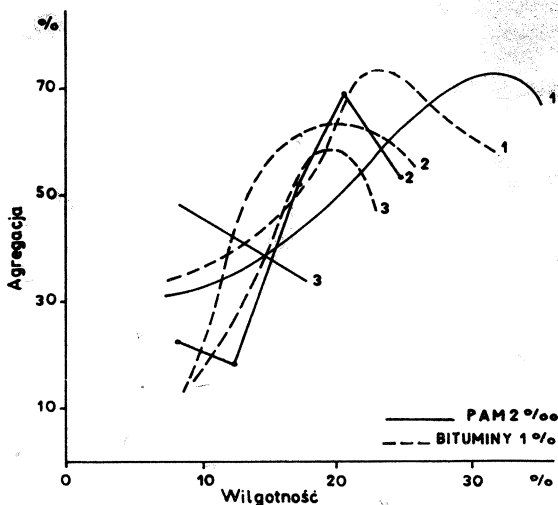
Ryc. 16. Rozkład wielkości agregatów wodoodpornych gliny pyłastej traktowanej: A - Humofina: 1 - kontrola, 2 - 50 g/5 kg gleby, 3 - 100 g/5 kg gleby, 4 - 250 g/5 kg gleby, B - Curasol: 1 - kontrola, 2 - 5 g/5 kg gleby, 3 - 20 g/5 kg gleby, 4 - 50 g/5 kg gleby (De Haan i Beuving, 58)



Ryc. 17. Rozkład wielkości agregatów gliny pyłastej po 10 min. opadu symulowanego o intensywności 200 mm/godz.: 1 - kontrola, 2 - 5 g EB/5 kg gleby, 3 - 50 g Curasol/5 kg gleby, 4 - 250 g Humofina/5 kg gleby (De Haan i Beuving, 58)



Ryc. 18. Rozpad agregatów gliny pylastej jako funkcja czasu trwania opadu: 1 - kontrola, 2 - 5 g EB-a/5 kg gleby, 3 - 50 g Curasol/5 kg gleby, 4 - 250 g Humofina/ 5 kg gleby (De Haan i Beuving, 58)



Ryc. 19. Porównanie agregacji całkowitej na różnych glebach pod wpływem emulsji bitumicznej i poliakryloamidu: 1 - piasek gliniasty, 2 - piasek pleistoceniński (FKE), 3 - piasek wydmyowy (Bredene), (Vandeveldt i De Boodt, 336)

Powierzchniowe zastosowanie substancji emulsyjnej może być przeprowadzane na wszystkich glebach, niezależnie od rodzaju i typu, a także zawartości próchnicy i wartości pH (193). Jeśli emulsje stosujemy na różnych glebach, to wówczas zmienia się tylko stopień ich oddziaływania (193). Zróżnicowanie to wystąpi również w zależności od wcześniejszego przygotowania gleby (195). Wcześniej przeprowadzone zabiegi uprawowe muszą doprowadzić do powstania gleby dobrze osadzonej, o wyrównanej powierzchni, zawierającej drobne agregaty i wolnej od zaskorupienia, brył itp. Wówczas, nawet przy stosunkowo niskim nakładzie emulsji na hektar, można równomiernie ją rozprowadzić na powierzchnię gleby. W przeciwnym przypadku wymaga to większych ilości środków i załóg staję się nierentowny. Benkenstein (22) osiągnął przy zastosowaniu tej samej ilości o 40-60% niższe działanie na powierzchni niewyrównanej gleby niż na gładkiej. Powstanie błonek na powierzchni warunkuje stabilność struktury, przy czym błona typu B powoduje wyższy stopień trwałości aniżeli błona typu A. Gleba, na którą działano emulsjami bitumicznymi, wykazuje właściwości hydrofobowe. Badania Bireckiego i współaut. (32) dowodzą, że jest ona bardzo odporna na działanie destrukcyjne wody, a Kullmann i współaut. (194) przedstawili w tabeli wyniki badań nad wpływem stężenia emulsji bitumicznych i innych na wodoodporność agregatów różnych gleb (tab. 17).

Widoczny jest wpływ na agregację nawet bardzo rozcieńczonych emulsji. Wymienieni autorzy porównali działanie emulsji bitumicznych z emulsją polimeru liniowego - polioktanu winylu. Okazało się, że skupiska agregatów, na które działano emulsjami bitumicznymi mają zamknięte pory i charakter hydrofobowy, podczas gdy wytworzone działaniem emulsji polimeru liniowego są porowate i posiadają charakter hydrofilowy.

Tab. 17. Procentowa zawartość agregatów wodoodpornych > 1 mm w glebach traktowanych rozcieńczonymi emulsjami (Kullmann i Hergenhan, 194)

Lp.	Emulsje	Zawartość substancji czynnej %	Dawki*) ml/100 g gleby	Zawartość w danej dawce bitumin w %	Zawartość substancji czynnej w g/100 g gleby	G l e b y		
						glina piaszczysta	glina	il piaszczysty
1.	Anionowa emulsja bitumiczna	50% bitumin	20 10 5 0	10 5 2,5 0	2 1 0,5 0	67 63 54 1	56 59 58 7	78 79 79 14
2.	Niejonowa emulsja bitumiczna	55% bitumin	20 10 5 0	11 5,5 2,75 0	2,2 1,1 0,55 0	64 64 54 2	53 53 47 5	78 68 64 14
3.	Olej - Latex, emulsja	40% lateks	20 10 5 0	8 4 2 0	1,6 0,8 0,4 0	78 78 74 1	73 61 61 5	87 83 75 9
4.	Polioctan winylu, emulsja anionowa	50% kopolimer	20 10 0	10 5 0	2 1 0	88 71 7	76 44 5	89 68 22

*) wszystkie dawki rozcieńczone do objętości 20 ml/100 g gleby.

Ilość stosowanych emulsji jest uzależniona od celu zabiegów. Jeżeli mają one stworzyć powierzchniowe otoczki typu A lub B i stanowić zabezpieczenie przed parowaniem, wpływem powierzchniowym itp. to stosuje się je w ilościach 0,5-1,5 t bituminów na 1 ha. Zależy to także od sposobu zabiegów; czy jest to oprysk na całej powierzchni, czy też pasowy - szerokość pasów 15, 20 lub 30 cm (195).

Emulsje bitumiczne są dostarczane przeważnie w stężeniu 40-50%, ale przed użyciem należy je odpowiednio rozcieńczyć (1:1,5; 1:1,8; 1:9, a do podlewania 1:30). Emulsje oleju z lateksem są zwykle stosowane w postaci 30% roztworów (195). Optymalne działanie Unisolu 91 osiąga się przy dawce 0,5 t/ha w stężeniu 30%. Przy stosowaniu emulsji o nazwie Weimulsion optymalny efekt występuje przy dawkach 1,1 - 3,0 t/ha bezwodnej emulsji.

Według De Boodta (51,53), jeżeli gleba znajduje się w odpowiedniej strukturze i wilgotności, to wówczas występuje dyfuzja miceli emulsji do miejsc kontaktowych cząstek glebowych i optymalne dawki wynoszą wtedy 0,5 - 1 l emulsji (50%) /1 m² dla gleb w strefie umiarkowanej wilgotnej, 1 - 1,5 l emulsji/1 m² dla gleb w strefach gorących. Głównym powodem wyższych dawek emulsji w strefie suchej jest wyższa zawartość soli i wyższe ciśnienie osmotyczne roztworu glebowego przy zwiększaniu wilgotności gleby.

Preparaty emulsyjne mogą być rozpraszane za pomocą urządzeń stosowanych w ochronie roślin (51,195). Jednakże otwory dysz opryskiwaczy powinny mieć średnicę 0,8 - 1,0 mm, a ciśnienie konieczne do przeprowadzenia prawidłowego oprysku powinno osiągnąć 3-10 Atm. Szczegóły techniczne przeprowadzania oprysku emulsji bitumicznej na powierzchni gleby podał obszernie Kullmann (195). Jeżeli emulsja ma być środkiem sklejającym agregaty na

określonej głębokości gleby, to należy bezpośrednio po oprysku wykonać bronowanie, orkę itp. (51,53). Od tego ogólnego schematu jest oczywiście wiele odchyleń w zależności od celu zabiegu. Jeśli na przykład, gleba powinna być ulepszona do głębokości 30 cm, należy najpierw rozproszyc połowę dawki, przeorać i następnie rozpryskać drugą część i rozbronować (51).

Czas działania zależy od sposobu przeprowadzenia zabiegu. Jeżeli wytworzona jest błonka na powierzchni gleby, to w wyniku działania czynników atmosferycznych jej czas trwania wynosi 2-4 miesiące (195). W przypadku wprowadzania emulsji na określoną głębokość oczekuje się, że zabieg będzie ekonomiczny, jeżeli czas jego działania osiąga 4-5 lat na glebach lekkich i 3-4 lata na glebach zwięźlejszych (51), natomiast jeżeli wprowadzamy emulsje bitumiczne jako nieprzepuszczalną, kilkumilimetryową warstwę, np. na głębokości 60 cm (zagęszczenie podglebia), to jej oddziaływanie powinno być skuteczne nawet przez 15 lat (195).

Niewiele na razie można powiedzieć o rozkładzie mikrobiologicznym tak wprowadzonych emulsji bitumicznych, gdyż w literaturze przedmiotu nie spotyka się prac z tego zakresu. Wiadomo że bituminy są rozkładane przez mikroorganizmy, i że pewne substancje są włączane w procesy humifikacji gleby i przyczyniają się do utrzymywania zawartości próchnicy w glebach na stałym poziomie (195).

Wyniki badań nad strukturotwórczym oddziaływaniem substancji powierzchniowo czynnych są sprzeczne; jedne wskazują na pozytywne efekty (246,384), inne zaś zawierają stwierdzenia wprost przeciwnie (346). Podkreśla się natomiast ich dodatnie oddziaływanie w połączeniu z zastosowaniem polimerów liniowych (281).

Mustafa i Letey (246,247) badali wpływ dwu niejonowych substancji powierzchniowo czynnych o nazwach: Soil Penetrant i Aqua gro w stężeniach: 0, 5, 10, 100, 500 i 1000 ppm na trwałość agregatów dwu gleb hydrofilowych i jednej gleby o właściwościach hydrofobowych. Stwierdzono, że wprowadzenie substancji powierzchniowo aktywnych do gleb przed zalaniem ich wodą nawadniającą lub też wraz z tą wodą zmniejszało trwałość agregatów gleb hydrofobowych. W przypadku zaś gleb hydrofilowych zastosowanie tych substancji w wodzie nawadniającej obniżało trwałość układu glebowego, podczas gdy zastosowanie ich przed nawodnieniem zwiększało trwałość gleby. Badania Watsona (346,347) wskazują, że niektóre kationowe substancje powierzchniowo czynne mogą odgrywać pewną rolę w utrzymywaniu struktury gleb, ale ich zastosowanie polowe jest ograniczane wymaganymi dużymi stężeniami tych związków i związanymi z tym wysokimi kosztami. Stosowanie natomiast innego typu substancji czynnych jest niecelowe i nieekonomiczne. Według Kullmanna (195) te środki hydrofobizujące mogą być stosowane jedynie do poprawy stosunków wodnych gleby (obniżanie parowania, zmiany infiltracji itd.), przy czym poszczególne agregaty stają się hydrofobowe, odpychają wodę i w tym przejawia się ich zwiększona wodoodporność. Agregaty te jednak nie mają podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i łatwo ulegają zniszczeniu. Jonawiczus i współaut. (165) oraz Rewut i współaut. (281) porównali działanie dwóch związków powierzchniowo czynnych: PAC (chlorek pierwszorzędowej aminy) i DDAC (chlorek dwumetylodwualkiloamonowy) z działaniem poliakryloamidu (PAM) na agregację gleby (tab. 18).

Okazało się, że zarówno polimer liniowy (PAM), jak również środki hydrofobizujące DDAC i PAC podnoszą zawartość agregatów

Tab. 18. Procentowa zawartość agregatów wodoodpornych gleby traktowanej PAC, DDAC i PAM (Rewut i współaut., 281)

Kombinacje	Dawki % s.m. gleby	Gleba ilasta				Gleba gliniasta		
		Agregaty wodoodporne		Wzrost wodood- porności w porow- nianiu do kon- troli %	Wodood- porność całko- wita %	Agregaty wodoodporne		Wzrost wodood- porności całko- wita %
		7-1 mm	1-0,25 mm			7-1 mm	1-0,25 mm	
Kontrola	-	-	15	-	15	-	24	-
DDAC	0,01	8	29	22	37	11	19	6
	0,05	13	38	36	51	32	17	26
	0,1	27	42	54	69	46	14	36
PAC	0,01	-	29	14	29	13	36	25
	0,05	42	29	56	71	40	23	39
	0,1	60	23	67	83	59	16	51
PAM	0,005	-	-	-	-	10	31	17
	0,01	36	28	49	64	19	29	24
	0,05	54	19	58	73	40	16	32
	0,1	63	17	64	80	57	10	43

wodoodpornych. Szczególnie skuteczne w procesie agregacji było zastosowanie substancji powierzchniowo czynnej i poliakryloamidu kolejno po sobie, przy czym na wielkość agregacji nie wpływała kolejność wprowadzania środków do gleby. Podobne wyniki uzyskali także Sadones i współaut. (293). Ilość preparatów stosowanych w tych zabiegach wynosiła 0,05-0,1% w stosunku do suchej masy gleby.

Zastosowanie syntetycznych substancji pianistych, np. żywicy mocznikowo-formaldehydowej (Hygromull, Styromull) i innych powoduje zmianę struktury tylko na drodze mechanicznego rozluźniania gleby dzięki swoistej budowie tych związków. Nieliczne prace wskazują na zmianę stanu agregatowego i wzrost wodoodporności, np. Skorodumowa (306) podaje, że dodatek 0,05% rozpuszczalnej w wodzie żywicy fenolowo-formaldehydowej zwiększał liczbę agregatów glebowych o średnicy $> 0,25$ mm, a żywica fenolowo-formaldehydowo-amoniakalna zmniejszała liczbę agregatów $< 0,25$ mm z 24,6 do 0,5%, czyli również miała duży wpływ na powstawanie agregatów większych. Zaleca się stosowanie żywic mocznikowo-formaldehydowych na glebach luźniejszych, co poprawia ich pojemność wodną, natomiast preparatów polistyrolowych na glebach zwęzłych, co powoduje ich rozluźnienie i zmianę innych niekorzystnych właściwości fizycznych (34,38,115,155,195).

Spośród produktów odpadowych najbardziej efektywne okazały się odpady przemysłu celulozowego - lignosulfonaty, które po kompleksacji stanowią substancje polimeryczne i są szczególnie efektywnymi związkami strukturotwórczymi, o czym wspomniano wcześniej. Grebiennikow i współaut. (127) wprowadzając preparat otrzymany po przeróbce odpadów celulozowych do gleby uzyskali podwyższenie zawartości agregatów wodoodpornych (tab. 19).

Tab. 19. Zawartość agregatów wodoodpornych w glebie szarej słonej
(Grebiennikow i współaut., 127)

Czas obserwacji	Dawki preparatu % s.m. gleby 0-10 cm	P o z i o m y			
		0 - 10 cm		10 - 20 cm	
		Zawartość agregatów, frakcje w mm			
		> 0,25	> 1,0	> 0,25	> 1,0
Przed doświadczeniem 15.04.1973	-	3,2	0,6	2,6	0,8
Po wprowadzeniu całej dawki preparatu 20.04.1973	0 0,2 0,5 1,0	5,8 11,5 13,6 21,5	2,5 5,9 10,3 16,1		
Przed pierwszą dawką pomiedzy rzędy 17.04.1973	0 0,2 0,5 1,0	6,0 9,5 14,2 17,2	0,8 5,7 5,2 10,2	3,8 2,5 4,7 6,6	0,3 0,5 0,4 1,8
Koniec wegetacji bawełny 20.10.1973	0 0,2 0,5 1,0	4,0 8,7 8,6 9,3	1,5 6,0 4,3 5,6	3,0 3,0 6,1 12,3	0,5 1,3 3,0 7,6

Z innych produktów tylko niektóre i to w bardzo zróżnicowany sposób oddziaływały na strukturę gleb. Peczerski i współaut. (265) wykazali, że dodanie żużla z pieca elektrycznego i z produkcji żelazochromu w ilości 4, 8, 12 i 20% powoduje szybsze tworzenie się i konsolidację mikroagregatów w glebach ilastych i gliniastych ciężkich. Wzrasta również trwałość powstałych agregatów wraz ze wzrostem poziomu dawek żużla. Yesilosoy (363) donosi, że powierzchnia gleby, do której wprowadzono melas i odwar siarczynowy ulegała silniejszej agregacji niż gleby kontrolne. Dodane substancje działały jako czynnik cementujący, co powodowało także większą trwałość agregatów glebowych. Bardzo ciekawe wyniki uzyskali Ahuja i Swartzendruber (2), którzy do poprawy właściwości gleb zastosowali cement portlandzki.

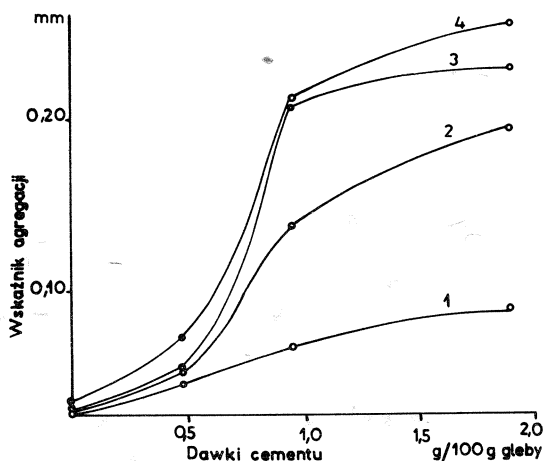
Do gleby o składzie mechanicznym pyłu dodawano cement w różnych dawkach (0,475; 0,95 i 1,9%) oraz zróżnicowano czas jego utwardzania od 32 godz. do 28 dni. Najniższa dawka odpowiadała połowemu zużyciu 2 t/ha cementu umieszczonego w warstwie 7,6 cm gleby. Najlepsze efekty osiągnięto przy dawce 0,95% i po 14 dniach utwardzania (ryc. 20). W porównaniu do próbek kontrolnych uzyskano trzykrotny wzrost ilości agregatów wodoodpornych oraz 8-krotne zwiększenie współczynnika agregacji.

Gati i inni (119,215) w celu poprawy struktury gleb piaszczystych zawierających małą ilość koloidów mineralnych i organicznych zastosowali preparaty będące mieszaniną minerałów ilastych, koloidów organiczno-mineralnych i związków polimerycznych liniowych (HPAN, VAMA, IBMA, CMC). Wykazano, że oprócz działania nawozowego preparaty te istotnie poprawiały strukturę gleb.

Badania Vermy i współaut. (338), Sinha (304), Roya (288) wskazują, że odpady rolnicze bezpośrednio lub po fermentacji stano-

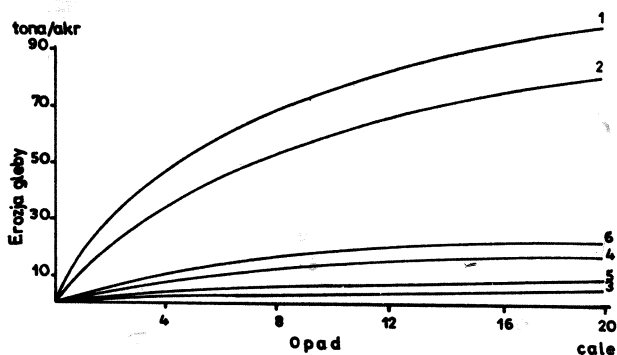
wią efektywne środki ulepszania gleb. Sinha (304) przedstawił preparat „Benedyne”, którego zastosowanie łącznie z obornikiem wytwarzało maksymalną procentową zawartość agregatów glebowych $> 0,25$ mm. Użyte przez Roya i współaut. (288) preparaty organiczne zwiększały o 22-27% agregację pod uprawą kukurydzy i o 5-7% pod orzeszkami ziemnymi. Pomimo tych pozytywnych wyników jest jeszcze zbyt mało badań, aby można było właściwie ocenić wykorzystanie produktów odpadowych w procesach ulepszania struktury gleb.

Odrębnym i bardzo ważnym zagadnieniem, łączącym się także ze stanem struktury, jest erozja gleb, która może być obniżana przez odpowiednie polepszenie budowy gleby bądź jej zabezpiecze-



Ryc. 20. Wpływ różnych dawek cementu i czasu trwania utwardzania na wielkość wskaźnika agregacji gleby gliniasto ilastej: 1- 32 godziny, 2- 7 dni, 3 - 14 dni, 4 - 28 dni (Ahuja i Swartzendruber, 2)

nie przez zastosowanie różnych syntetycznych i naturalnych środków. Zastosowanie syntetycznych substancji do poprawy struktury gleb stwarza także możliwości wykorzystania ich do walki z erozją powierzchniową. Już pierwsze badania Duleya (78), Weeksa (350), Martina i współaut. (217, 218) udowodniły, że preparaty typu Kri-lium zastosowane powierzchniowo, dzięki poprawie struktury gleby, powodują obniżenie spływu powierzchniowego wody, gdyż zwiększa się infiltracja i przepuszczalność gleb, a tym samym zmniejsza się erozja gleb (ryc. 21).

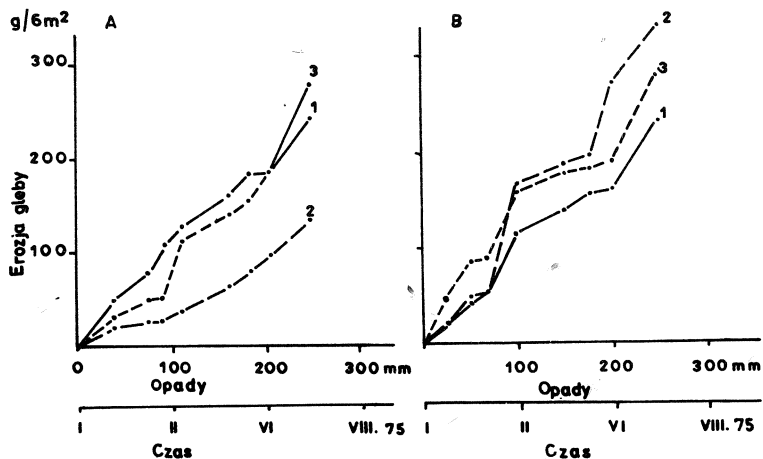


Ryc. 21. Wpływ CRD-186 i CRD-189 na erozję gleby; nachylenie 34° , okres 5 tygodni: 1 - poletko kontrolne nie obsiane, 2 - kontrolne obsiane, 3 - słoma - 2 t/akr, 4 - CRD-189, 0,5 funta/100 stóp kw., 5 - CRD-189, 1,0 funta/100 stóp kw., 6 - CRD-186, 0,5 funta/100 stóp kw. (Weeks i współaut., 350)

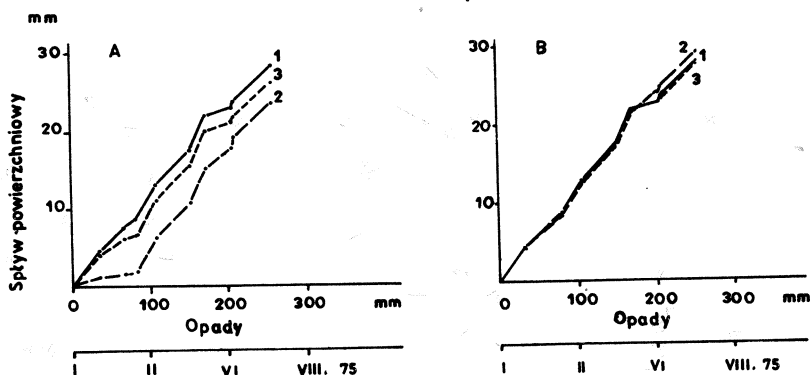
Dotychczas przeprowadzono wiele badań nad przydatnością różnych środków ulepszania gleb do celów przeciwoerozyjnych (18, 47, 104, 109, 110, 137, 138, 154, 177, 178, 182, 198, 250, 333, 348). Na podstawie wyników badań można powiedzieć, że najskuteczniej działają roztwory polimerów liniowych oraz preparaty emulsyjne zastosowane powierzchniowo (47, 104, 109, 195). Według Gabrielsa (104),

środki hydrofilowe i hydrofobowe, takie jak polialkohol winylu, polioctan winylu, polisacharydy, emulsje kauczukowe i bitumiczne, jeśli są rozprowadzane na powierzchni agregatów glebowych o średnicy 8-20 mm tworzą cienką powłokę i stanowią dobre zabezpieczenie przed niszczącym działaniem deszczu, a tym samym uniemożliwiają spływ gleby. Jeśli natomiast emulsje bitumiczne rozprowadzono na glebie, która zawiera agregaty o średnicy 2-8 mm, to wówczas agregaty te są tak silnie hydrofobowe, że woda nie może przechodzić w głąb gleby i następuje zwiększony spływ powierzchniowy i większe straty gleby, ponieważ cząstki glebowe są porywane przez strumień spływającej wody. Inne badania Gabrielsa (109,110) potwierdzają te wnioski. Nie powinno się stosować emulsji bitumicznych na powierzchniach gleb zawierających agregaty o małej średnicy. W tych przypadkach straty gleby i wielkość spływu są większe niż na poletkach kontrolnych (ryc. 22 i 23). Najefektywniejszym środkiem przeciwerozyjnym jest poliakryloamid. Maksymalna dawka tego preparatu (20 g/m^2 gleby) powoduje obniżenie strat gleby o 40-50% w czasie 6 miesięcy przy 200 mm opadu.

Ostatnio przeprowadza się coraz więcej badań nad możliwością wykorzystania środków ulepszania przy zalesianiu terenów silnie erodowanych, szczególnie obszarów podlegających erozji wietrznej (209,210). Istnieją tu dwie możliwości: 1) pokrycie całej erodowanej powierzchni środkami zabezpieczającymi przed erozją, 2) przygotowanie i zabezpieczenie gleby w miejscach, w których będą wysadzane rośliny (sadzonki). W pierwszym przypadku uzyskuje się bezpośrednio obniżenie natężenia erozji, ale ważne są tu następujące stwierdzenia: a) przeciwerozyjne oddziaływanie środków ulepszania obniża się z czasem i trwać może najwyżej przez



Ryc. 22. Erozja gleby gliniastej w zależności od rodzaju preparatu, jego stężenia, wielkości i czasu trwania opadu: A - roztwór poliakryloamidu: 1 - kontrola, 2 - stężenie 20 g/m², 3 - 10 g/m²; B - emulsja bitumiczna: 1 - kontrola, 2 - 150 ml/m², 3 - 100 ml/m² (Gabriels, 109)



Ryc. 23. Spływ powierzchniowy na glebie gliniastej traktowanej: A - roztworem poliakryloamidu, B - emulsją bitumiczną, Inne oznaczenia jak na ryc. 22 (Gabriels, 109)

jeden sezon wilgotny, b) skuteczność zabiegu zależy od struktury gleby, c) ważne są tu: rozproszczenie substancji, wielkość dawek i wielkość wytworzonych agregatów, aby można było uniknąć zwiększonego spływu, gdy stosowane są emulsje bitumiczne hydrofobowe, d) niehydrofobowe środki ulepszania, np. roztwór poliakryloamidu, obniżają spływ i w ten sposób możliwe jest wprowadzenie roślin w okresie wegetacji. W drugiej metodzie, mającej na celu obniżenie erozji, dąży się do stworzenia idealnych warunków dla sadzonek od momentu ich posadzenia. Miesza się dokładnie glebę z nawozami i środkiem poprawiającym strukturę i w ten sposób zapewnia się optymalne warunki wodno-powietrzne oraz powolny, lecz stały dopływ składników pokarmowych. Oddziaływanie i skuteczność drugiej metody, w przeciwieństwie do pierwszej, na rozwój drzew i innych roślin, a tym samym na erozję, wzrasta z czasem (209). Jako zabieg przeciwerozyjny bardzo często stosowane jest mulczowanie naturalnymi produktami odpadowymi rolniczymi, np. słomą, trocinami, itp., ale, wg. De Boodta (53), takich zabiegów nie należy rozpatrywać jako zabiegów ulepszania gleb.

Oddziaływanie syntetycznych środków na właściwości wodno-powietrzne gleb

Zastosowanie polielektrolitów, substancji emulsyjnych, detergentów, czy też innych syntetycznych środków ulepszania gleb prowadzi nie tylko do zmiany rozkładu wielkości agregatów, podwyższenia ich wodoodporności, a tym samym do zmiany układu porów w glebie, ale także powoduje zmianę stosunków wodnych i właściwości przewodzących profilu glebowego (117, 339). Możliwość zmiany zwilżalności gleby przez zastosowanie środków o różnych właściwościach jest jednym z głównych powodów stosowania sztucznych zabie-

gów ulepszania gleb. Wprowadzenie do gleby środka syntetycznego powoduje kompleksowe zmiany fizycznych i fizykochemicznych właściwości układu faza stała-ciecz. Obecność substancji hydrofobowych lub hydrofilowych wywiera wpływ na zwilżalność gleby poprzez zmianę wielkości kąta styku woda-gleba, który jest wskaźnikiem właściwości hydrofobowych lub też hydrofilowych gleby. Dowiedziono, że zwilżalność decyduje o ruchu wody i jej retencji w glebie (49,117,146,147,181,339). Poznanie właściwości stosowanych środków i mechanizmów ich oddziaływania na glebę pozwoliło w ostatnich latach na bardziej efektywne wykorzystanie zabiegów ulepszania. Można przewidzieć zachowanie się danego preparatu w środowisku glebowym i zmiany, jakie on wywołuje w stosunkach wodnych i właściwościach transmisyjnych gleby, tzn. przewidzieć, czy nastąpi obniżenie lub poprawa infiltracji, która z kolei decyduje o wzmożeniu lub obniżeniu erozji gleby przez spływ powierzchniowy, oraz pozwala modyfikować parowanie wody z profilu glebowego (339). Ogólnie celem tych wszystkich zabiegów jest zwiększenie ilości wody dostępnej dla roślin (72,73, 117,139,147,148,195).

Dotychczasowe badania wykazały, że polimery rozpuszczalne w wodzie (polielektrolity i inne) posiadają właściwości hydrofilowe (1,130,131,145,195), substancje emulsyjne-hydrofobowe (51,53,195,206), substancje powierzchniowo czynne, detergenty-hydrofobowe (246,293,334,346), substancje pienne i inne tworzywa są natomiast obojętne, ale, np. żywice mocznikowo-formaldehydowe mają zdolność wchłaniania i przekazywania wody, przez co zwiększają ilość wody dostępnej dla roślin (195).

Wyniki licznych badań (6,146,181,218,282,309,339) wskazują, że roztwory polimerów powodują zwiększenie infiltracji i przepuszc-

czalności gleb, chociaż uzależnione jest to od gatunku gleby, Inaczej polimery będą zachowywały się w glebie piaszczystej a inaczej w glebie gliniastej (146). Teoretyczne podstawy przebiegu procesów infiltracji i ruchu wody w glebach ulepszanych syntetycznymi substancjami strukturotwórczymi przedstawili m.in. Gardner (117), De Bano (49) i Kijne (181). Oceny zmian zachodzących we właściwościach wodnych gleb nie można dokonać tylko na podstawie samej charakterystyki krzywej pF. Dlatego należy prowadzić pomiary bezpośrednie, na glebach traktowanych i kontrolnych, wielkości infiltracji, z której można określić i wyliczyć szybkość filtracji, wsiąkanie, dyfuzyjność wody i kąt styku pomiędzy fazami (181). Według badań Allisona (6), De Silvy (303) i innych (112,217), zastosowanie HPAN i VAMA powoduje znaczny wzrost przepuszczalności i szybkości infiltracji wody w głąb profilu glebowego. Allison podaje, że na glebach o przeciętnej zawartości jonów Na wzrasta ona nawet 10-krotnie, a czasami 100 razy w porównaniu do gleb kontrolnych, np. na glebie normalnej po zastosowaniu VAMA zwiększyła się szybkość infiltracji z 3,8 do 5,6 cal/godz., a na glebach bardzo alkalicznych z 0,08 do 2,3 cal/godz.(6). Verplancke i współaut. (339) porównali wpływ różnych środków na szybkość infiltracji w trzech glebach: piasek wydmy, piasek gliniasty i glina pylasta (tab. 20).

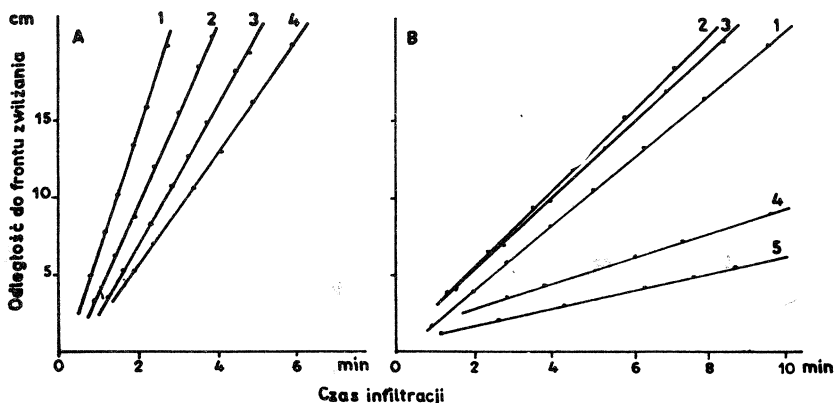
Szybkość infiltracji jest zróżnicowana w zależności od gleby. W glebie piaszczystej i w piasku wydmy szybkość filtracji obniża się. Gleby te, traktowane PAM i PVA, stają się bardziej hydrofobowe; wskazują na to również wyższe wartości kąta styku pomiędzy fazami. Natomiast glina pylasta wykazuje właściwości hydrofobowe tylko w przypadku zastosowania emulsji bitumicznej (obniżenie infiltracji około 4 razy). Wynika to z większego kąta

Tab. 20. Szybkość infiltracji, przesiąkanie i wielkość kąta styku na różnych glebach (Verplancke i współaut., 339)

Gleba	Preparaty	Dawki % s.m. gleby	Szybkość infiltracji cm.godz. ⁻¹	Przesiákanie cm.min ^{-1/2}	Kąt styku (°)
piasek wydmowy	kontrola	-	43	0,92	54
	PAM	0,2	24	0,31	58
	PVA	0,2	9	0,20	57
piasek gliniasty	kontrola	-	40	0,81	59
	PAM	0,2	38	0,81	55
	PVA	0,2	23	0,96	77
glina pylasta	kontrola	-	16,2	0,26	68
	PAM	0,2	32	0,39	65
	PVA	0,2	24	0,35	61
	Bituminy	1,5	4,3	0,14	88

styku pomiędzy wodą i glebą (88°). Stwierdzono także podobne zmiany wartości przesiákania w glebach traktowanych PAM, PVA oraz w glebach kontrolnych. Wyniki tych doświadczeń potwierdzają wcześniejsze rozważania nad wpływem różnych substancji strukturotwórczych na zwilżalność gleby (ryc. 24 A i B).

Również gleba piaszczysta traktowana roztworami polimerów PVA i PAM staje się bardziej hydrofobowa (mniej zwilżalna) w porównaniu do gleby kontrolnej. Ten hydrofobowy charakter zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości frakcji ilastej. Gleba gliniasta natomiast wykazuje właściwości hydrofilowe, jeśli traktowana jest PVA, PAM (146) lub HPAN (282). Według Greenlanda (129), zwilżalność gleby uzależniona jest od mechanizmu stabilizacji agregatów przez wprowadzane substancje na różne gleby. Polimery łączą liniowo cząstki, co powoduje liniowy układ porów glebowych i one są odpowiedzialne za efektywność polimerów w poprawie właściwości wodnych gliny pylastej. Odwrotne działanie polimerów na



Ryc. 24. Zależność odległości frontu zwilżania od czasu trwania infiltracji poziomej wody na glebie A - piaszczystej: 1 - kontrola, 2 - PAM + glioksal, 3 - PAM, 4 - PVA, B - glinie pylastej: 1 - kontrola, 2 - PVA, 3 - PAM, 4 - bituminy 0,8%, 5 - bituminy 1,5% (Hartmann i współaut., 146)

glebie piaszczystej można przypisać dużej ilości produktu na jednostkę powierzchni, tak że staje się ona mniej zwilżalna. Krzywe infiltracji wskazują, że na glinie pylastej szybkość przemieszczania się frontu zwilżania obniża się po zastosowaniu emulsji bitumicznych, podczas gdy gleba piaszczysta traktowana tymi emulsjami staje się całkowicie hydrofobowa, tzn. niezwilżalna i nie przyjmująca wody (146). Zjawisko to tłumaczyć można tym, że powierzchnia właściwa cząstek glebowych jest bardzo mała, dlatego prawie każdą cząstkę pokrywa substancja odpychająca wodę. Tak więc wpływ stosowanych środków ulepszania na ruch wody w glebie zależy w dużym stopniu od tekstury i struktury tych gleb. Te właściwości gleby oddziałują na energię, z jaką woda jest zatrzymywana w glebie. Ponadto, międzyfazowe siły pomiędzy glebą

i wodą, a także pomiędzy wodą i parą wodną mają istotny wpływ na ruch wody w glebie. Aktualnie trudno jest jeszcze poznać dmi-nujący czynnik, który powoduje zmiany ruchu wody w glebach na-turalnych i ulepszanych (339).

Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na przepuszczalność gleb nie został jeszcze całkowicie wyjaśniony, gdyż dotychczas przeprowadzono tylko nieliczne badania (39,246,247,281,293,334). Watson i współaut. (346) badali wpływ kilku środków powierzch-niowo czynnych na wielkość infiltracji gleb nieprzepuszczalnych. Stwierdzono, że zastosowanie tych środków na glebach gliniastych w niskich koncentracjach (5,50 i 100 ppm) nie powoduje znacznych zmian przepuszczalności, natomiast przy wysokich koncentracjach (500, 1000 i 5000 ppm) przepuszczalność znacznie maleje. Zmiany te należy tłumaczyć dyspersją i pęcznieniem koloidów w obecności różnych stężeń soli Na. Otrzymane wyniki wskazują, że gleby nie-przepuszczalne bardziej reagują na działanie środków powierzch-niowo czynnych, jednak zmiany przepuszczalności są małe i zmienne w czasie. Z danych uzyskanych dla piasku gliniastego wynika, że nie ma żadnych podstaw do sądzenia jakoby przewodnictwo wodne normalnych gleb można było zwiększyć przez dodanie niejonowych środków powierzchniowo czynnych (346,347).

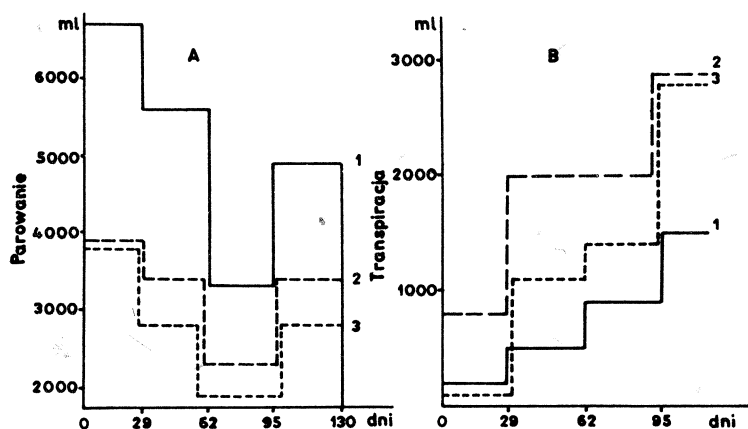
Wprowadzenie syntetycznych środków ulepszania do gleby powo-duje także obniżenie intensywności parowania z jej powierzchni, przy czym mechanizm powstawania tego zjawiska jest różny w za-leżności od rodzaju zastosowanego preparatu. Obniżone parowanie doprowadza w konsekwencji do zwiększenia ilości wody użytecznej dla roślin. W wielu regionach o dużej intensywności parowania zabiegi te mają decydujące znaczenie dla podniesienia plonów roślin (195). Przeprowadzono wiele prób specjalnie tylko w celu

obniżenia strat wody przez parowanie z powierzchni gleby przez zastosowanie środków ulepszania gleb. Większość doświadczeń przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych lub szklarniowych.

Hedrick (151), Hartmann (146), Kullmann (195) i inni badali wpływ roztworów polimerów liniowych na wielkość parowania wody z powierzchni gleby. Stwierdzono, że poprawa struktury gleby przez zastosowanie PAM, VAMA lub innych substancji tego typu powoduje szybkie wyparowywanie wody z wierzchniej, dobrze zagregowanej warstwy gleby. Jest ono szybsze niż podsiąk kapilarny wody do tej warstwy. Powoduje to powstanie cienkiej przesuszanej warstwy o grubości 0,1 cm, która działa następnie jako bariera dyfuzyjna dla wody podsiąkającej. Następuje obniżenie parowania, gdyż zostaje przerwany ciągły dopływ wody do powierzchni gleby. Straty wody mogą dalej następować tylko po jej przejściu w fazę gazową w przesuszanej warstwie gleby, ale są one istotnie mniejsze w porównaniu do strat wody bezpośrednio z powierzchni gleby (195).

Zastosowanie emulsji bitumicznych lub innych środków emulsyjnych powoduje również istotne obniżenie intensywności parowania (154,195). Ponieważ emulsje wykazują właściwości hydrofobowe, nie mogą więc przewodzić wody. Przeciwdziała to kapilarnemu podnoszeniu się wody i wyparowywaniu jej z powierzchni gleby. W tych warunkach parowanie może odbywać się tylko do fazy gazowej gleby, a następnie drogą dyfuzji porami dużymi i średnimi para wodna przenika do atmosfery (51,195,196,210). Stopień zmniejszenia parowania wody z gleby zależy głównie od dawki bituminu i głębokości jego wnikania, czyli od właściwości wytworzonej błonki powierzchniowej (195). Według Kullmanna (195) w zależności od celu i sposobu zastosowania emulsji bitumicznej

na powierzchni gleby można osiągnąć obniżenie parowania od 40 do 90%. Według Kulikowa (189) zastosowanie bituminów przedłuża zapas wody potrzebnej roślinom do wykiełkowania o 5 dni, a Kow-sar (187) wskazuje, że mulcz bitumiczny zwiększa zawartość wody na głębokości 2,5 cm o 6%. Jeżeli jednak okres suszy trwa bar-dzo długo, to zawartość wody obniża się do tego samego poziomu jak i na poletkach kontrolnych (195). Ciekawe wyniki uzyskali Lenvain i współaut. (210), które przedstawiono w tab. 21 i na ryc. 25.



Ryc. 25. Całkowite parowanie i transpiracja (w ml) w czterech okresach obserwacji, A - parowanie, B - transpiracja: 1 - kontrola, 2 - $0,25 \text{ l/m}^2$, 3 - $0,75 \text{ l/m}^2$ (Lenvain i współaut., 210)

Z zestawienia w tab. 21 wynika, że na glebie traktowanej substancją hydrofobową w dawkach $0,25 \text{ l/m}^2$ i $0,75 \text{ l/m}^2$ nastąpiło obniżenie parowania odpowiednio o 37 i 44%. Ponadto ryc. 25 wskazuje, że skuteczność dawki $0,25 \text{ l/m}^2$ zmniejsza się z czasem, a wprowadzenie do gleby bitumin w ilości $0,75 \text{ l/m}^2$ obniża paro-

Tab. 21. Parowanie i transpiracja, wyrażone w ml i jako procent kontroli, dla całego czasu obserwacji podzielonego na 4 okresy (Ienvain i współaut., 210)

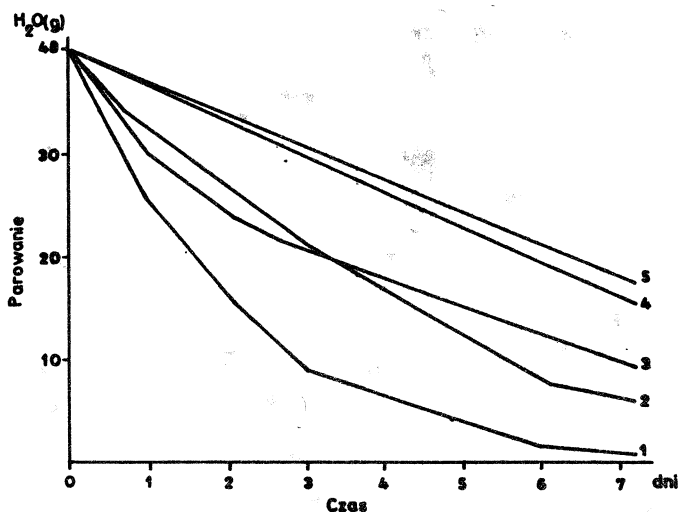
Okresy	Parowanie						Transpiracja			
	Kontrola C		0,25 l/m ²		0,75 l/m ²		Kontrola C		0,25 l/m ²	
	ml	% C	ml	% C	ml	% C	ml	% C	ml	% C
1	6664	57	3831	57	3819	57	157	483	91	58
2	5557	60	3350	60	2812	51	523	382	1076	206
3	3301	70	2318	70	1913	59	934	212	1413	151
4	4858	71	3435	71	2804	58	1497	194	2768	185

Objaśnienia: C - parowanie i transpiracja z poletek kontrolnych, wyrażone w ml;

0,25 l/m² i 0,75 l/m² są to dawki hydrofobowej emulsji bitumicznej rozcieńczonej odpowiednio 10-krotnie i 3-krotnie i wprowadzonej do gleby do głębokości 3 cm.

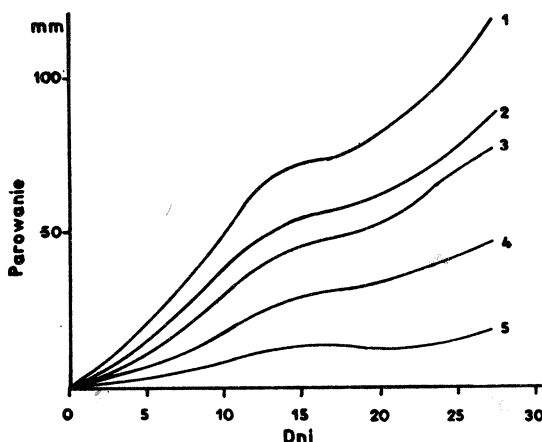
wanie aż do zakończenia doświadczenia. Transpiracja natomiast, z wyjątkiem pierwszego miesiąca obserwacji przy dawce $0,75 \text{ l/m}^2$, jest istotnie wyższa na glebach ulepszanych. Średnio wzrost transpiracji nastąpił o 134%, dzięki czemu uzyskano wzrost plonu o 30%. Straty wody oraz natężenie parowania z gleby pod wpływem zastosowanych środków pokazują również ryc. 26 i 27.

Zastosowanie substancji hydrofobowych powinno być kontrolowane i należy przestrzegać, aby: 1) pionowe wprowadzenie środków hydrofobowych sięgało głębokości tylko kilku centymetrów i znajdowało się nad strefą korzeniową roślin, 2) rozprowadzenie poziome było jednorodne, 3) zastosowane stężenie preparatów



Ryc. 26. Straty wody przez parowanie w zależności od środków i sposobów ich rozprowadzenia: 1 - kontrola, 2 - żwir 1-2 mm, warstwa 20 mm, 3 - emulsja bitumiczna, mulcz powierzchniowy, 4 - DDAC, mulcz hydrofobowy, 20 mm warstwa gleby, 5 - emulsja bitumiczna, hydrofobowa warstwa gleby 20 mm (Hergenhan i współaut., 154)

emulsyjnych hydrofobowych na jednostkę wagową gleby powinno być takie, aby przesiąkanie wody było jak najmniej powstrzymywane (210). Ponadto, według Lenvaina i współaut. (210), należy podkreślić, że obniżenie parowania nie jest wywołane obecnością samych substancji hydrofobowych w glebie, ale powstaniem kilkucentymetrowej, zagregowanej, suchej warstwy na powierzchni gleby. W ten sposób zwiększana jest oporność na transport pary wodnej przez dyfuzję.



Ryc. 27. Natężenie parowania w warunkach doświadczenia wazonowego bez roślin: 1 - wolna powierzchnia wody, 2 - kontrola, powierzchnia gleby, 3 - poliakryloamid, 4 - chlorek alkiloaminy, 5 - mulcz polietylenowy (Kerchew i współaut., 180)

Bardzo efektywnymi środkami obniżającymi parowanie z powierzchni gleby okazały się również substancje powierzchniowo czynne, detergenty oraz inne niejonowe substancje, np. alkohole tłuszczowe (21,195,204,254,257). W wyniku ich działania następuje obniżenie szybkości podsiąku kapilarnego wody, gdyż zhydrofobi-

zowana powierzchnia gleby oraz obniżone napięcie międzyfazowe powodują powstanie przesuszanej warstwy powierzchniowej, która stanowi barierę dyfuzyjną (44,195,204). Rewut i in. (281) przez zastosowanie DDAC i chlorku aminy pierwszorzędowej (PAC) osiągnęli znaczne obniżenie parowania, przy czym wykazano także zróżnicowanie w zależności od struktury warstwy powierzchniowej (tab. 22).

Tab. 22. Wpływ struktury warstwy powierzchniowej i zastosowanych środków ulepszania na parowanie wody z gleby (Rewut i współaut., 281)

Kombinacje	Parowanie mm/mie- siąc	Parowanie w porównaniu do kontroli (%)	
		warstwa powierzchniowa niestruk- turalna	struktu- ralna
Doświadczenie I. Agregaty 0,25-3,0 mm Warstwa powierzchniowa nie ulepszana	53	100	
Warstwa górna 20 mm + 0,05% PAM	37	71	100
Warstwa 10 mm + 0,1% DDAC	26	49	68
Warstwa 20 mm + 0,1% DDAC	8	16	23
Doświadczenie II. Agregaty 0,25-7,0 mm Warstwa powierzchniowa nie ulepszana	38	100	
Warstwa górna 22 mm + 0,1% PAM	34	90	100
Warstwa agregatów 20 mm + 0,1% PAM + 0,05% DDAC	19	50	56
Warstwa agregatów 22 mm + 0,1% PAM + 0,05% PAC	13	34	37
Warstwa agregatów 22 mm + 0,1% PAC	11	28	31
Warstwa agregatów (3-0,25 mm) + 0,1% PAM + 0,1% PAC	3	8	9

Przeprowadzono kilka doświadczeń z zastosowaniem alkoholi tłuszczowych jako środków obniżających intensywność parowania (22, 204, 254, 257). Law (204) stosując mieszaniny heksadekanolu i oktadekanolu w ilości 0,9 t/ha, w warstwie gleby piaszczystej do 7,6 cm, obniżył parowanie do 87% przy 20% względnej wilgotności powietrza i 0,9 m/sec szybkości wiatru, a na glebie drobno-piaszczystej i gliniastej do 24%. Nerpin i Pakszina (254) używając 10 t/ha lub 20 t/ha alkoholu tłuszczowego przy 30°C, 60% względnej wilgotności powietrza i 0,3 m/sec szybkości wiatru zdołali obniżyć parowanie czarnoziemu do około 25-40% a gleby szarej do 30-43%. W badaniach laboratoryjnych Benkenstein (22) za pomocą FO-22WM na glebie gliniasto piaszczystej osiągnął różne zmniejszenie parowania w zależności od ilości wprowadzonego środka: 0 t/ha - 1,36 mm/dzień; 1 t/ha - 0,91; 2 t/ha - 0,61; 4 t/ha - 0,10; 6 t/ha - 0,05 mm/dzień. Wpływ alkoholi tłuszczowych na parowanie wody z gleby badali również Olsen i współaut. (257). Wykorzystali oni produkt handlowy o składzie: 44% alkoholu etylowego i 46% stearynowego na glebie gliniastej i uzyskali obniżenie strat wody przez parowanie o 43% po 10 dniach. Stan ten utrzymywał się przez 14 miesięcy, tzn. przez cały okres doświadczenia.

Pierwsze prace wskazywały, że dodanie polielektrolitów do gleby zwiększa procentową zawartość wilgoci w glebie, podczas gdy punkt stałego więdnięcia pozostaje nie zmieniony (151), np. dodanie CRD-186 w stężeniu 0,1% powoduje podniesienie wilgotności z 24,2 do 27,6%, a punkt więdnięcia jest na tym samym poziomie i wynosi 8,2%. Hedrick i Mowry (151) sugerowali, że zwiększenie to nastąpiło dzięki poprawie struktury gleby, a woda zatrzymana przez glebę, w wyniku poprawy jej właściwości, jest do-

stępna dla roślin. Badania Doyle (72,73), Allisona (5,6,7), Hagina (139) i innych (267) nie potwierdziły wyników Hedricka (tab. 23).

Tab. 23. Wilgotność, punkt wędnięcia i woda dostępna na glebach traktowanych CRD-189, o stężeniu 0,1% wag. (s.m. gleby) (Hedrick i Mowry, 151)

Gleba	Gleby kontrolne			CRD - 189; 0,1%		
	Wilgotność % obj.	Punkt wędnięcia %	Woda dostępna %	Wilgotność % obj.	Punkt wędnięcia %	Woda dostępna %
Piasek						
gliniasty	7,7	4,2	3,5	7,6	4,0	3,6
Gлина drobno- piaszczysta	14,3	8,4	5,9	14,0	8,5	5,5
Gлина	19,8	10,2	9,6	19,8	10,5	9,3
Gлина ilasta	22,3	11,4	10,9	22,3	11,5	10,8
Иł	32,2	17,3	14,9	32,1	17,0	15,1

Hagin i Bodman (139) na podstawie pomiarów wykonanych aparatem ciśnieniowym membranowym wykazali, że dodanie do gleby CRD-186 w stężeniu 0,1% nie zwiększa retencji wodnej tej gleby a raczej jeszcze obniżają, szczególnie w zakresie niskich ciśnień, np. gleba kontrolna przy ciśnieniu 0,05 atm. zawierała 38,1% wody, a gleba z dodatkiem CRD-186 tylko 29,9%. Przy ciśnieniu natomiast 4 atm. zawierała ona odpowiednio 26,2 i 19,5, a przy 15 atm. odpowiednio 19,1 oraz 19,6%. Zupełnie inne dane uzyskał Terasawa (329), który podaje, że wysoko spolimeryzowane substancje wyraźnie zwiększają właściwości wodno-retencyjne gleb w niskich zakresach ciśnienia. Tak więc wyniki są sprzeczne i nie ma dotychczas ustalonego poglądu na temat wpływu różnych środków ulepszania na zdolności retencyjne gleb.

Nowe badania Kullmanna (195) sugerują, że następstwem obniżonego parowania wody z gleby jest podwyższenie zawartości wody dostępnej dla roślin, przy czym możliwe jest tutaj podniesienie pojemności wodnej danej gleby a utrzymywanie na tym samym poziomie wody niedostępnej, lub też zwiększenie wody dostępnej, a zmniejszenie niedostępnej dla roślin - pojemność wodna natomiast nie ulega zmianie. Przy stosowaniu preparatów emulsyjnych osiąga się podwyższenie zapasu wody w glebie, a tym samym zwiększa się ilość wody dostępnej dla roślin (187,195). Badania Ericksona i współaut. (90) wskazują na podwyższenie zapasów wody w glebie o 25-38 mm. Fairbourn i Gardner (93) wykazali, że zastosowanie w glebie preparatu R-20 (sodium methyl silanolate) powoduje obniżenie parowania zachowując przez to dla roślin około 30% wody z opadów więcej niż gleba kontrolna. Podobne oddziaływanie stwierdzono także dla żwiru, który był rozprowadzany na powierzchnię gleby. Wprowadzanie innych środków do gleby wywołuje zróżnicowane zmiany w jej właściwościach wodnych, np. wprowadzenie cementu portlandzkiego w ilości 1,9% powoduje niewielkie obniżenie zatrzymywania wody w granicach 50-20 cm ssania, co wykazuje krzywa pF (2), natomiast przepuszczalność tych gleb nie różniła się od przepuszczalności gleb wyjściowych. Nie stwierdzono, aby wprowadzenie melasu czy też odwaru siarczynowego powodowało zmianę porowatości, ciężaru objętościowego lub zawartości wody dostępnej dla roślin (363). Dodanie popiołów z elektrowni zwiększało ilość wody pod powierzchnią warstwą gleby (271). Gati i Kazo (119) wykazali, że dawki 1% preparatów organiczno-mineralnych wzbogacanych polimerami VAMA, HPAN itd. wprowadzane do 10 cm wierzchniej warstwy gleby podwyższały około 10-20 razy pojemność wodną gleby i jej hygroskopowość. Badania

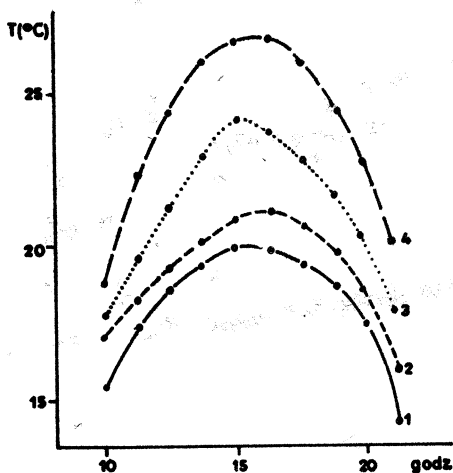
Herzoga i Bossego (155) z polistyrolem nie wykazały jednoznacz-
nego wpływu tego preparatu na: wilgotność gleby, wsiąkanie i prze-
puszczalność dla wody oraz na temperaturę gleby. Stwierdzono tyl-
ko, że podniósł on nieco - prawie w całym okresie doświadczenia -
ogólną objętość wolnych przestworów i przepuszczalność dla po-
wietrza w warstwie ornej. Liczne badania wskazują na znaczny
wzrost pojemności wodnej i objętości wody dostępnej dla roślin
w glebach traktowanych substancjami pianistymi typu żywic mocz-
nikowo-formaldehydowych (38,74,125,175,183,195,273). Oddziały-
wanie tego typu środków jest podobne do działania substancji
organicznej. Wprowadzenie Pianizolu zwiększa ilość wody kapilar-
nej, porowatość i przepuszczalność gleby oraz obniża jej ciężar
właściwy i objętościowy (tab. 24). Również inni badacze wykazali,
że zastosowanie syntetycznych substancji mocznikowo-formaldehy-
dowych spulchnia glebę oraz zwiększa ilość wody dostępnej dla
roślin (38,74,273).

Spośród innych właściwości fizycznych gleb traktowanych subs-
tancjami syntetycznymi w celu ich ulepszenia, tylko w niewielkim
stopniu poznane zostały: porowatość i natlenienie oraz tempera-
tura gleby. Hedrick i Mowry (151) donoszą, że dodanie CRD-186

Tab. 24. Wpływ Pianizolu na niektóre właściwości fizyczne gleby
lekkiej (Kaniszewski, 175)

Kombinacje	Ciężar właściwy g/cm^3	Ciężar objętoś- ciowy g/cm^3	Poro- watość ogólna %	Współ- czynnik przepuszc- zalności $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sek}$	Pojem- ność ka- pilarna w % wag. gleby
Pianizol 50%	2,61	1,31	49,81	$1,39 \times 10^{-2}$	31,68
Pianizol 25%	2,65	1,39	47,55	$1,09 \times 10^{-2}$	29,60
Kontrola	2,68	1,49	44,40	$0,68 \times 10^{-2}$	25,37

w ilości 0,05–0,1% w stosunku do suchej masy gleby powoduje dobrą aerację gleb gliniastych. Zastosowanie emulsyjnych preparatów, jak również niektórych produktów odpadowych przemysłowych i innych powoduje podniesienie temperatury wierzchniej warstwy gleby (23,195,196). Czarna warstwa mulczu bitumicznego silniej absorbuje promienie słoneczne, zwłaszcza krótkofalowe, niż jasna, nie ulepszana powierzchnia roli. W następstwie tego wzrasta temperatura gleby i to nie tylko w warstwie górnej, ale nawet w warstwach leżących poniżej głębokości orki. Powoduje to, że nawet w kwietniowe dni słoneczne różnica temperatur na głębokości 5 cm może dochodzić w porze południowej do 10°C . W godzinach nocnych różnica temperatur zmniejsza się. Na skutek wypró- mieniania ciepła wzrasta również temperatura powietrza w war- stwie przyglebowej (ryc.28).



Ryc. 28. Przebieg temperatury powietrza (1 i 2) na wysokości 23 cm ponad powierzchnią gleby oraz temperatury gleby (3 i 4) na głębokości 5 cm, po mulczowaniu 2 t/ha bitumin (2 i 4) w porównaniu do obiektów nie ulepszanych (1 i 3), (Kullmann, 196)

Również Benkenstein i Krüger (23) wykazali wzrost temperatury gleby piaszczystej o około 8°C na głębokości 3-4 cm. Badania Phippsa (268), Zacharowa (365), Mellaarta (230), Hergenhana i współaut. (154) potwierdzają istotny wpływ środków ulepszania na mikroklimat gleby.

Oddziaływanie syntetycznych środków na właściwości fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne gleb

W wyniku sorpcji molekuł flokulatora na cząstkach glebowych lub też utworzenia błonek micelarnych przez emulsyjne substancje, pomiędzy nimi powstają agregaty charakteryzujące się określonymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi (1,16,30,122,130,131,199,225,285). Wspomniane substancje, a także inne środki syntetyczne wywołują istotne zmiany we właściwościach fizykochemicznych i chemicznych gleb. Należy sądzić, że obecność polielektrolitów, polimerów emulsyjnych czy też innych związków zaadsorbowanych lub przytwierdzonych do powierzchni cząstek glebowych może zmieniać zarówno właściwości sorpcyjne gleb (kinetykę sorpcji jonów, wielkość sorpcji oraz siłę związania jonu z glebą, tj. energię sorpcji), jak i pojemność wymienną gleby. Mogą one też oddziaływać na niektóre właściwości chemiczne gleb: pH, uruchamianie i pobieranie składników pokarmowych, co nie pozostaje bez wpływu na życie biologiczne gleby. Ale dotychczas jeszcze niewiele jest prac omawiających zmiany właściwości fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych gleb traktowanych syntetycznymi środkami i trudno jest ustalić zależności powstające pomiędzy nimi.

Badania Glińskiego i współaut. (122), Szczypy i współaut. (324) i innych nad adsorpcją jonów fosforu i wapnia na sfloku-

lowanych glebach: płowej wytworzonej z piasku i z lessu oraz czarnej ziemi wytworzonej z gliny wykazały, że wprowadzenie do tych gleb polielektrolitu (Gigtar-S) nie wywierało istotnego wpływu na kinetykę sorpcji jonu fosforanowego i wapniowego. Czas niezbędny do ustalenia się równowag sorpcyjnych wynosił 30-150 min. Wprawdzie gleby ulepszone odznaczały się mniejszą wielkością sorpcji jonu wapnia niż gleby kontrolne, ale na wielkość sorpcji jonów fosforu zabiegi te nie wywierały jednoznacznego wpływu (122). Nie stwierdzono również wyraźnych zmian przebiegu izoterm sorpcji fosforanów pod wpływem flokulacji gleby. Natomiast kation Ca^{++} był wyraźnie sorbowany słabiej w glebach flokulowanych, przy czym różnice sorpcji zmniejszały się wraz ze wzrostem kompleksu sorpcyjnego gleby. Autorzy wykazali również, że flokulowanie gleby wpływało na zróżnicowanie wartości maksimum sorpcji w glebie wytworzonej z lessu i z gliny w przypadku jonu fosforanowego oraz w glebie wytworzonej z piasku i z lessu - w przypadku jonu wapniowego. Występowały również znaczne różnice pod wpływem flokulowania, w trwałości związania jonów fosforanowych i wapniowych w glebach. Autorzy wyjaśniają te zjawiska w oparciu o mechanizm flokulacji. Zablockowanie powierzchni cząstek glebowych przez molekuły polielektrolitu z jednej strony utrudnia dostęp jonów do powierzchni tych cząstek, z drugiej zaś - istnieje możliwość tworzenia się połączeń chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi cząsteczek polielektrolitów z kationami. Dlatego też stosując flokulatory jako środki strukturotwórcze należy się liczyć z ich oddziaływaniem na sorpcyjne właściwości gleb, które w pewnych przypadkach mogą być niekorzystne dla żyzności gleby.

Badania Hanotiaux i Manili (142) przeprowadzone z belgijskim

preparatem SRS 88/52, o właściwościach podobnych do Krilium, wykazały, że pod jego wpływem nie zmieniały się właściwości fizykochemiczne gleb: pojemność kompleksu sorpcyjnego pozostała taka sama, własności buforowe nieznacznie się zwiększyły, pH w wodzie również wzrosło, ale niewiele, a pH w 1n KCl pozostało bez zmiany. Badania Archibalda i innych (8,11,251,300) wykazały, że już bardzo niskie stężenia polimerów liniowych wywołują obniżenie lub zwiększenie pojemności wymiennej kationów w zależności od zawiesin minerałów ilastych (tab. 25). Sherwood i Engibous (300) nie stwierdzili żadnych zmian w pojemności wymiennej anionów.

Tab. 25. Pojemności wymienne kationów czterech gleb po wprowadzeniu 0,02% VAMA lub IBMA - metoda octanu amonu (Archibald i Erickson, 11)

Kombinacje	Pojemność wymienna kationów meq/100 g			
	Ił Brookston	Ił Jedolo	Gлина Guelph	Gлина Burford
Kontrola	34,8	26,9	14,0	15,5
VAMA	34,7	27,9	15,2	14,0
IBMA	34,8	24,6	14,2	14,4

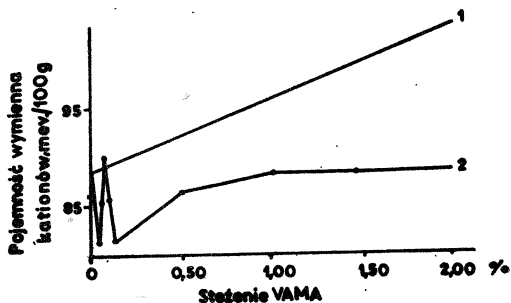
Tab. 26. Wpływ różnych stężeń VAMA i IBMA na pojemność wymienną bentonitu i kaolinitu, określoną metodą octanu amonu (Archibald i Erickson, 11)

Stężenie polimeru	Pojemność wymienna meq/100 g			
	Bentonit		Wyoming	
	Kaolinit			
	VAMA	IBMA	VAMA	IBMA
0,0	92,72	92,72	1,36	1,36
0,02	126,88	90,77	1,32	2,00
0,10	122,00	87,84	1,68	3,42
1,00	93,74	86,86	3,04	7,60

Wyższe stężenie polimerów podwyższa nieznacznie pojemność wymienną kationów jedno- i dwuwartościowych, ale dalsze zwiększanie stężenia polimeru powodowało ponowne obniżenie pojemności wymiennej (11).

W tab. 25 pokazano wpływ różnych stężeń dwu polimerów linowych na pojemność wymienną kationów zawieszin bentonitu i kaolinitu. Niskie stężenie VAMA powoduje znaczne podniesienie pojemności wymiennej, która jednak jest obniżana w miarę wzrostu stężenia środka agregującego, natomiast IBMA stopniowo obniża pojemność wraz ze wzrostem stężenia. W przypadku kaolinitu wyniki wskazują, że pojemności polimeru i minerału kumulują się, prawdopodobnie wykazując słabą interakcję. Podobne zależności przedstawia ryc. 29.

Zdaniem Archibalda i Ericksona (11) obniżenie pojemności wymiennej układu minerał-polimer wskazuje, że zachodzi pomiędzy



Ryc. 29. Wpływ niskich stężeń VAMA na pojemność wymienną kationów w bentonicie-H dla jonów sodu: 1 - teoretyczne wartości pojemności (otrzymane przez dodanie pojemności wymiennej minerału-H do wartości miareczkowania uzyskane dla różnych ilości preparatu), 2 - doświadczalne wartości pojemności (Archibald i Erickson, 11)

nimi reakcja. Zablockowanie miejsc wymiany kationowej może wynikać z reakcji pomiędzy polimerem a dodatnimi miejscami na kryształach minerału. Allison podaje (4,5), że zdolność wymiany kationów w glebie traktowanej polimerami anionowymi jest zwiększona, ale zależy to od zdolności reagowania grup karboksylowych polimeru liniowego. Zdolność wymiany 9 badanych przez niego gleb zwiększała się o 2-9% w zależności od rodzaju gleby, stężenia polimeru, zawartości ilu i rodzaju minerałów oraz od zawartości wody w glebie. Ale po 5 latach od zastosowania tych środków należy się liczyć z obniżeniem zdolności wymiany o 25-35% w porównaniu do wartości początkowej. Według Allisona jednym z bardziej korzystnych zjawisk zachodzących w glebach traktowanych polimerami jest obniżenie zasolenia powierzchniowej warstwy gleb alkalicznych (tab. 27).

Doświadczenia z innymi środkami ulepszania przeprowadzano fragmentarycznie, stąd też możemy przedstawić tylko pojedyncze wyniki. Pozytywne efekty otrzymuje się przy stosowaniu wymienniczy jonowych naturalnych bądź też syntetycznych (25-27, 118, 119, 215). Następuje wówczas zwiększenie pojemności wymiennej, zmniejszenie strat składników pokarmowych przez wymywanie z profilu glebowego oraz polepszenie zaopatrzenia roślin w składniki odżywcze na glebach słabo sorbujących. Szczególnie zwiększa się dostęp azotu oraz następuje lepsze wykorzystanie fosforu. Gati i współaut. (118, 119) zalecają stosowanie wymienniczy jonowych w połączeniu z innymi substancjami organicznymi występującymi w środowisku naturalnym. Badania Mahmouda i współaut. (214) wykazały, że jeśli gleby alkaliczne wymieszano z różnymi ilościami gipsu lub siarki (ilość wprowadzonych środków ustalono na podstawie zawartości wymiennego sodu w glebie), powoduje to szybszą

Tab. 27. Wpływ CRD-186 w stężeniu 0,1% na usuwanie soli i wymiennego jonu sodu z powierzchni gleby (nawadnianie w czasie doświadczenia - opad 21 cali), (Allison, 4)

Kombinacje	Gleba normalna	Nie zasolona	Alkaliczna nr 1	Alkaliczna nr 2
Zasolenie (milisimens/cm)				
1	0,8	3,0	23,3	12,7
2	0,8	1,8	7,1	5,0
3	0,7	1,1	1,8	1,5
Sód wymienny (meq/100 g)				
1	0,26	2,27	3,86	3,33
2	0,03	1,23	3,79	2,69
3	0,04	1,03	2,94	1,98
Procentowa zawartość sodu wymiennego				
1	3	29	47	40
2	1	15	46	31
3	1	12	33	22

Objaśnienia: 1 - przed doświadczeniem, 2 - po doświadczeniu na poletku kontrolnym, 3 - po doświadczeniu na poletku z CRD-186.

i skuteczniejszą wymianę sodu z kompleksu sorpcyjnego minerałów ilastych - większe przy wprowadzaniu gipsu niż siarki. W przypadku obydwa środków, w miarę poprawy właściwości fizykochemicznych gleby, wzrastały ilości ogólnej mikroflory oraz ilości azotobaktera, drobnoustrojów nitryfikujących i aerobowych, rozkładających celulozę. Wprowadzenie do gleby mulczu ze słomy lub też gipsu obniżało przemieszczanie sodu z korzeni do łodyg i liści przy najwyższej zawartości soli w glebie, a wzrost roślin był ujemnie skorelowany z zawartością sodu w roślinie, a szczególnie w łodydze (15).

Na podstawie bardzo nielicznych badań (40,167,232,244,245, 288), można powiedzieć ogólnie, że wprowadzenie naturalnych i syntetycznych środków ulepszania gleby zwiększa dostępność składników odżywczych dla roślin, co uwidacznia się w lepszym wzroście roślin i zwykle plonów, przy czym niektóre z wprowadzanych środków są również źródłem tych składników.

Wykorzystanie składników jest uzależnione od wielkości dawek środków ulepszania i ich właściwości, gatunku roślin oraz właściwości gleb (195,300). Sherwood i Engibous (300) podają, że kukurydza uprawiana na glebach ulepszanych polimerami absorbowała więcej fosforu niż rośliny na glebie kontrolnej. Nie wykazano tej zależności dla rajgrasu, który z kolei pobierał więcej azotu na poletkach traktowanych Krilium niż z kontrolnych, natomiast dla kukurydzy nie stwierdzono wyższego pobierania N. Zauważono także wzrost dostępnego Ca i Na, ale tylko przy wprowadzaniu wysokich stężeń polimerów i w przypadkach, gdy zawierały one w swojej budowie chemicznej te pierwiastki. Najnowsze badania Antera i De Boodta (10) wskazują, że wprowadzenie rozтворów polimerów do kultur piaskowych korzystnie wpływa na absorpcję potasu, wapnia i cynku, przy czym wpływ jest zróżnicowany w zależności od zastosowanego środka: $PVA < PVAc < PAM$. Z drugiej strony absorpcja fosforu była nieznacznie obniżona przez PVAc, podczas gdy PVA i PAM nie miały istotnego wpływu na wielkość absorpcji tego jonu.

Wraz z powstawaniem stałego, optymalnego ukształtowania budowy gleby powstają także lepsze warunki życiowe dla organizmów potrzebujących tlenu. Badania Siegela i Disselkampa (302) wskazują, że w wyniku poprawy struktury przez zastosowanie polimerów czy innych środków strukturotwórczych następuje silny rozwój

bakterii, nawet po kilku latach. Potwierdziły to badania zawartości CO_2 w glebie. Bardzo silny wpływ na rozwój grzybów wywiera VAMA, większy niż na rozwój bakterii i promieniowców (tab. 28).

Tab. 28. Wpływ różnych naturalnych i syntetycznych środków strukturotwórczych na liczbę mikroorganizmów w glinie piaszczystej (Martin i Aldrich, 220)

Środki strukturotwórcze	Stężenie %	Grzyby (w tys.)		Bakterie i promieniowce (w milionach)	
		10 dni	50 dni	10 dni	50 dni
Kontrola	-	37	26	9	6
Żywica modrzewiowa	0,2	28	27	40	30
	0,5	22	21	46	46
Dekstryny z Leuconostoc dextranicum	0,2	40	30	53	38
Fructoza z Bacillus subtilis	0,2	30	29	33	39
Dekstryny z bakterii glebowych	0,2	94	103	38	27
Alginosulfonat amonu	0,2	1380	610	32	53
	0,5	4860	730	131	66
VAMA	0,2	310	380	8	4

Preparaty syntetyczne strukturotwórcze są odporne na działanie mikroorganizmów, przy czym odporność ich jest zróżnicowana w zależności od budowy i składu chemicznego związków, np. według badań Mortensen i Martina (237) oporność VAMA jest kilkakrotnie większa niż HPAN, a trwałość działania zachowuje nawet do 5 lat, podczas gdy naturalne substancje strukturotwórcze (polisacharydy, dekstryny i inne) są rozkładane w ciągu 2 miesięcy (151). Badania Fullera i Gairauda (103) wykazały, że HPAN, zmodyfikowany VAMA i polimer 212 wywierają istotny wpływ na aktywność

biologiczną glebę, co uzyskano przez pomiar stężenia CO_2 w odstępach 24 godz. przez 14 dni. Tylko nieznaczna część zmodyfikowanego octanu winylu kwasu maleinowego (VAMA) oraz bardzo mała ilość HPAN i P-212 była bezpośrednio dostępna dla mikroorganizmów, przeważająca część nie ulegała zmianom przez cały okres doświadczenia (5 miesięcy). Zmodyfikowany VAMA wpływał hamująco na działalność mikroflory w kulturach piaskowych (103), natomiast badania Hedricka i Mowry'ego (150,151) dowiodły, że Krilium nie wywiera szkodliwego działania na rozwój drożdży i innych organizmów, np. wzrasta ilość dżdżownic w wyniku lepszej aeracji gleby. Tylko w jednym z doświadczeń (cyt. za 311) stwierdzono, że przy stosowaniu Krilium wystąpiła zgnilizna łodyg u geranium. Doświadczenie było jednoroczne, a więc nie można z pewnością twierdzić, czy na pewno istniał związek między działaniem Krilium a wystąpieniem zgnilizny łodyg. Badania radzieckie (164,165,172) wykazały, że preparaty Gipan oraz K-4 są źródłem C i N; tam, gdzie są one źródłem węgla, następuje większy rozwój mikroorganizmów (tab. 29).

Tab. 29. Wpływ dostępnego C i N polimeru na rozwój mikroorganizmów w glebie darniowo-bielicowej (Kaczyński i Mosołowa, 172)

Kombinacje	Zródło C lub N	Liczba komórek $10^6/\text{g}$ gleby
Kontrola	bez C i N	0,88
	z C i N	1,70
Gipan	źródło C	5,52
	N	8,80
K-4	źródło C	2,30
	N	6,10

Badania Palissa (262), Grisse (136), Höfflich (156) wykazały istotny wpływ substancji emulsyjnych i preparatów moczniowo - formaldehydowych na aktywność mikroorganizmów w glebie. Palissa, wprowadzając do gleby emulsję olej-lateks (FWI 2867, FWI 8467 i FWI 10967) w dawkach 6 tys. lub 12 tys. l/ha oraz FO 22 (produkt kondensacji utleniania parafiny), Unisol 12 (spolimeryzowany kauczuk i olej mineralny) w dawkach 2 tys. i 6 tys. l/ha, stwierdził zwiększone wydzielanie CO_2 , wzrost populacji mikroorganizmów oraz dodatni wpływ na faunę glebową (nicienie, dżdżownice i inne). Natomiast Grisse i współaut. (136) podają, że Hygromull wywiera wpływ na nicienie przez 2 tygodnie, podczas gdy preparaty Busan 881 i Dupont-1410 oddziałują przez 3-4 tygodnie. Wyniki badań Höfflich (156) wskazują, że liczba bakterii i grzybów wzrasta, a aktywność enzymatyczna zależy od rodzaju zastosowanego preparatu (Piatherm, polistyrol i poliuretan). Uwolnienie N z Piathermu powoduje wzrost ilości NO_3 i NH_4 , co z kolei zwiększa szybkość rozkładu celulozy. Stwierdzono również zwiększony rozwój nicieni w obecności Piathermu; inne preparaty nie stymulowały ich rozwoju. W próbach inkubowanych zastosowano: gleba + Piatherm, Plastsoil, Hygromull, polistyrol, poliuretan lub bituminy w obecności dodawanej skrobi + gliceryna + glukoza lub organiczny C + pepton, co powodowało wytworzenie dużej ilości flory, składającej się z: Trichoderma, Penicillium, Aspergillus i Fusarium, natomiast gdy nie dodawano C, nie stwierdzono również rozwoju kolonii tych mikroorganizmów. Gdy dodawano olej - lateks, to wytwarzane były grzyby, a po wprowadzeniu C + N rozwijały się również kolonie bakterii: Pseudomonas, Arthrobacter i innych. Wysokie stężenia poliakrylonitrylu hamują rozwój bakterii i grzybów. Nie stwierdzono, aby wytwarzały się mikroorga-

nizmy specyficzne przy zastosowaniu poszczególnych środków ulepszenia. Wymywanie tych preparatów z gleby stymuluje rozwój bakterii, głównie w wyniku zmian wartości pH (156). W innym doświadczeniu z Flotalem (cyt. za 311) stwierdzono, że dodatek jego do gleby w ilości 0,1-0,2% na glebach ciężkich zwiększał ilość drobnoustrojów, a zarazem zmniejszał procesy denitryfikacji po upływie 3-4 miesięcy. Badania Van der Tooma (335), Younga i Har-risa (364) wykazały, że polimery PVA i PVAc są również źródłem węgla dla mikroorganizmów, ale ich rozkład jest bardzo powolny. Ostatnio w Polsce Dąbek-Szreniawska przeprowadzała badania nad wpływem różnych preparatów strukturotwórczych na rozwój mikroor-ganizmów, szczególnie bakterii nitrifikacyjnych i wytwarzanie przez nie śluzów, które stanowią lepiszcze cząstek glebo-
wych (48).

Oddziaływanie syntetycznych środków na plonowanie roślin uprawnych

Poprawa struktury gleby, właściwości wodno-powietrznych oraz innych w wyniku zastosowania syntetycznych środków ulepszenia oddziałuje również pomyślnie na kiełkowanie, wzrost i plonowanie roślin uprawnych (tab. 30).

Wysokość plonów uzyskiwanych na glebach traktowanych synte-tycznymi środkami strukturotwórczymi jest jednym z głównych kry-teriów oceny efektywności tych zabiegów. Tylko niewiele prac wskazuje na ujemne oddziaływanie zastosowanych środków na kieł-kowanie i wschody oraz plony roślin uprawnych (140, 217, 219, 243). Większość wyników dowodzi, że prawidłowo wprowadzone substancje dają wyższe plony od kilku do kilkudziesięciu, a nawet do kilku-set procent, np. przy uprawie warzyw i innych roślin szklarnio-

wych, a nawet zbóż (116,171). Wysokie plony uzyskiwano wówczas, gdy wielkość wschodów była wcześniej czynnikiem ograniczającym wzrost i rozwój roślin bądź też występowały szczególnie niekorzystne układy właściwości gleb. Obniżenie powierzchniowego zaskorupienia i poprawa wschodów (wzrost liczby roślin na jednostkę powierzchni gleby) powodowały bardzo duży wzrost plonów (62, 157). Wyniki wielu badań wskazują (oprócz poprawy wschodów) na zwiększenie równomierności i szybkości wschodów (5,62,64,214, 284,314). Badania De Menta i współaut. (62), których wyniki przedstawiono w tab. 31 i na ryc. 30 dowodzą, że użycie substancji strukturotwórczych istotnie zwiększa liczbę wykiełkowanych roślin oraz zwiększa szybkość wschodów. W ciągu 4 dni na glebie kontrolnej weszło tylko 16% nasion w porównaniu z 76% (średnia dla wszystkich kombinacji) na poletkach traktowanych preparatami strukturotwórczymi. W dwa dni później wartości te wynosiły odpowiednio: 44 i 87 %, natomiast po 13 dniach: 60 i 89 %. W przypadku CMC stwierdzono wytworzenie się średnio zbitej skorupy, która opóźniała nieco wschody roślin.

W zależności od stosowanych preparatów, rodzaju gleby oraz nasion roślin uprawnych uzyskać można przyspieszenie wschodów o 1-3 dni (195). Następuje również silniejszy rozwój systemu korzeniowego, a w konsekwencji zwiększa się pobór składników odżywczych i rozwój organów nadziemnych (112,284,288).

Martin i Jones (219) donoszą, że oddziaływanie VAMA na wzrost i rozwój roślin zależy głównie od stanu agregatowego gleby, właściwości fizycznych i zawartości wymiennych kationów, np. dodanie VAMA do gleby gliniastej niezagregowanej (o złej strukturze) prawie podwoiło liczbę roślin gruszy adwokackiej, ale na glinie piaszczystej strukturalnej nie powodowało istotnych zmian

Tab. 30. Wpływ syntetycznych środków ulepszania gleb na planowanie roślin uprawnych

Nazwa środka lub skrót	Gleba, dawki % s.m. gleby	Roślina	Wzrost plonu %	Literatura
Lignosulfonat-Ca (AK ₁)	0,5-1,0	ziemniaki buraki cukrowe	100 100	36
Lignosulfonat-NH ₄ (AK ₂)	0,5-1,0	ziemniaki, buraki	- 30	36
PAM, HEAN, VAMA, K-4, AK ₁	darniowo-bielicowa głina lekka: 0,05-0,5	jęczmień, kukurydza lucerna	42 - 670 (+NPK 38)	171
VAMA lub CRD-186	głina 0,1	kukurydza cukrowa	50	5
	głina pylasta 0,1 0,2	kukurydza kukurydza	44 38	217
	" 0,05	kukurydza cukrowa	76	217
	" 0,15	kukurydza cukrowa	102	
	" 0,20	soja	0	217
	mieszane z glebą (talerzówka) 0,10	owies	40	217
	(na powierzchni gleby) 0,05	owies	0	217
	(wysiane razem z nasio- nami i nawozami min.) 0,01	owies	- 23	217
	0,05 i 0,15	buraki ówkiowe	15 i 30	217
	0,05	ziemniaki	17	217
HEAN lub CRD-189	0,20	marchew	21	217
	głina ilasto-gliniasta 0,08	buraki cukrowe	17	217
	głina Pachanna 0,1	kukurydza cukrowa	50	5
VAMA, HEAN	0,02 0,06	buraki cukrowe	0 - 16	140
FVA	0,05-0,1	pszenica	wzrost wschodów z 35% do 90% wzrost plonu o 50%	314

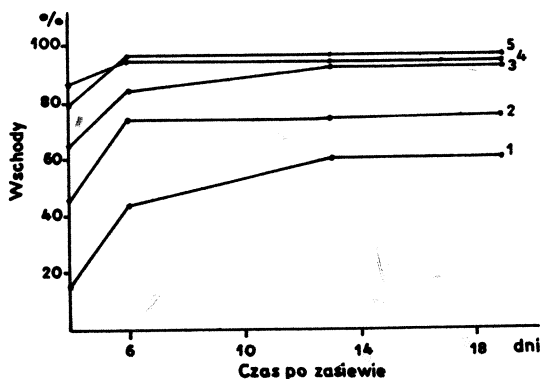
PAM	głina ciężka		proso	60	325
	głina ciężka		owies	33	325
	darniowo-biellicowa piaszczysta	0,01	kukurydza	16	282
			ziemniaki	13	282
K-4			bawełna	15	1
	głina średnia	0,1	pszenica	69	243
	" "	0,1	bobik	8	243
	szaroziem	0,02-0,05	bawełna	35-40	342
	głina średnia	0,1	pszenica	25	243
K-6	" "	0,1	bobik	32	243
	głina ciężka		kukurydza (zielonka)	32,5	325
	" "		owies	33	325
	" "		pszenica ozima (s.m. ziarna)	- 3,7	325
Gipan	średnio-gliniasta	0,1	pszenica	31	243
	" "	0,05 0,1	bobik bobik	16 - 20	243
	głina średnia	0,05 0,1	jęczmień jęczmień	64 50	243
PAN	" "				
Rohagit	głina		pszenica ozima	4	195

C. d. Tab. 30.

Nazwa środka lub skrót	Gleba, dawki % s.m. gleby	Roślina	Wzrost plonu %	Literatura
Solakrol	gleba wapniowa, 2 q/ha	konieczyna	30	178
		papryka	36,2	178
		fasola	34	281
DDAC		jęczmień	7	281
PAC		fasola	54	281
		jęczmień	18	281
emulsja bitumiczna		truskawki	170	168
		szparagi	35-45	168
		buraki cukrowe	16	302
		marchew	58	302
		jęczmień + wyka	145	311
Flotal	głina ciężka 20 q/ha	inkarnatka	250	311
		buraki cukrowe	54.	63
Agrosil		jęczmień jary	24	63
		ziemniaki	54-241	299
		owies	15-50	255
Żywica mocznikowo- formaldehydowa		żubin	10-15	255
		seradela	12-38	255
		żyto na zielonkę	21	124
		pomidory	5	355
Hygromull				
Polistyrol		szpinak	10-35	125

Tab. 31. Wpływ syntetycznych preparatów strukturotwórczych na kiełkowanie i wzrost roślin na glinie pylastej (De Ment i współaut., 62)

Preparaty 0,5% s.m. gleby	Kukurydza		Soja		Rzepa
	Liczba roślin wykieł- kowanych	Ciężar rośliny (g)	Liczba roślin wykieł- kowanych	Ciężar rośliny (g)	Ciężar roślin na po- letku (g)
IBMA	9,6	9,0	4,6	1,3	40,0
HPAN	9,4	10,0	4,8	1,4	36,0
Na-poliakrylan	9,2	7,1	4,5	0,9	22,1
CMC-120 H	7,4	11,9	5,4	1,4	27,7
Kontrola	6,0	5,6	1,0	2,1	7,0



Ryc. 30. Szybkość wschodów roślin na glinie pylastej: 1 - kontrola, 2 - CMC-120H, 3 - Na-poliakrylan, 4 - HPAN, 5 - IBMA, (De Ment i współaut., 62)

we wzroście roślin. Wprowadzenie 0,15% VAMA do gliny piaszczystej o małej zawartości Na, dobrze zagregowanej, nie oddziaływało na wzrost lucerny, sałaty i liści marchwi, nieznacznie poprawiało rozwój sadzonek brzoskwini, rzodkiewek oraz korzeni marchwi. Zawartość 28% Na wymiennego istotnie obniżała wzrost lucerny,

marchwi, sałaty, rzodkiewek i brzoskwini, a dodanie 0,15% VAMA do tej gleby zwiększało wzrost wszystkich roślin, z wyjątkiem lucerny. Również badania Allisona (4) potwierdziły istotny wpływ preparatu typu Krilium na wzrost, stan roślin i ich plonowanie (tab. 32).

Fenologiczne obserwacje prowadzone podczas okresu wegetacji wykazały, że rośliny uprawiane na poletkach traktowanych Solakrolem były bardziej zielone i bardziej rozwinięte niż rośliny na poletkach kontrolnych (178). Średni wzrost wysokości roślin był wyższy o 7 cm w wyniku stosowania tego preparatu, a uzyskane plony były większe o 36%.

Tab. 32. Plon ziarna kukurydzy, stan roślin i ilość kaczanów na glebie normalnej i zasolonej, traktowanych Krilium, (Allison, 4)

Gleby	Plon z poletka kg		Stan roślin %		Liczba kaczanów	
	Kontrola	Krilium 0,1%	Kontrola	Krilium 0,1%	Kontrola	Krilium 0,1%
Normalna	3,70	3,82	100	100	26	28
Słona nr 1	0,76	4,05	30	100	5	26
Słona nr 2	0	2,21	0	100	0	21
Słona nr 3	0	2,00	40	100	0	17

Badania Riaboklacza i współaut. (282) wskazują, że nie zawsze oddziaływanie środków ulepszania gleb jest korzystne dla rozwoju roślin, np. dodanie 0,05 % PAM powoduje słabszy wzrost roślin kukurydzy w porównaniu z kontrolą (odpowiednio: 53 i 49 cm) na początku wegetacji, ale w późniejszym okresie występuje wyższy wzrost na poletkach ulepszanych i wynosi odpowiednio 125 i 139 cm. Wprowadzanie tych preparatów łącznie z NPK powoduje istotne róż-

nicowanie we wzroście i plonach kukurydzy. Podobnie badania Kaczyńskiego i innych (140, 170, 171, 217, 242, 243) dowodzą, że wpływ tych preparatów na wzrost i rozwój roślin zależy od sposobu ich zastosowania i wymieszania, wielkości dawek, wielkości nawożenia mineralnego itp. (tab. 33).

Tab. 33. Stopień oddziaływania różnych czynników na plon ziarna i słomy jęczmienia na glebie darniowo-bielicowej słabo gliniastej (Kaczyński i współaut., 171)

Czynniki	Stopień oddziaływania	
	ziarno (%)	słoma (%)
Zabiegi agrochemiczne	43,7	50,0
Wprowadzenie polimerów	26,3	9,2
Dawki polimerów	7,9	10,3
Połączenie typu polimeru i zabiegów agrochemicznych	11,8	9,2
Typ polimeru + dawki polimeru	10,2	11,0
Zabiegi agrochemiczne + typ + dawki	0,8	0,7
Wszystkie czynniki łącznie	93,4	90,9
Inne	6,6	9,1

Tak więc największy wpływ na wysokość plonów wywierają zabiegi agrochemiczne, tzn. uprawa i nawożenie mineralno-organiczne, a następnie wprowadzenie środków poprawiających inne niekorzystne właściwości tych gleb.

Wielkość zwyczajki plonów uzyskiwanych na glebach traktowanych syntetycznymi substancjami jest zróżnicowana (tab. 30). Nie zawsze osiąga się zwiększenie plonów, ale nie wszystkie rośliny reagują na poprawę struktury czy też innych właściwości gleby podniesieniem plonów. Według Kullmanna (195) podniesienie plonu możliwe jest na tych glebach, gdzie obniżone kiełkowanie i mała

liczba roślin na jednostkę powierzchni decydowała o niskim plonie. Ponadto, łączne stosowanie środków ulepszania, nawożenia mineralnego i zabiegów uprawowych może się kumulować i stymulować rozwój roślin oraz plonowanie bądź też mogą one oddziaływać ujemnie. Pierwszą możliwość potwierdzają liczne badania (171, 172, 243, 282, 325). Sztatnow i Szczerbakowa (325) w badaniach z prosem i substancją strukturotwórczą K-8 uzyskali: w doniczkach kontrolnych z nawożeniem PK-Q22 g nasion/doniczkę, dodając tylko K-8 lub 100 mg N uzyskano odpowiednio 0,52 g i 3,1 g nasion, natomiast w kombinacji K-8 + 100 mg N - 3,72 g nasion prosa z doniczki. De Leenheer (60) osiągnął nie tylko większe plony buraków cukrowych, ale również wyższą zawartość w nich cukru, i zmniejszenie zniekształceń korzeni w wyniku poprawy struktury gleb. Hoyt (159) donosi również o istotnym wzroście plonów buraka cukrowego pod wpływem Krilium na glebie piaszczysto-gliniastej. Nie stwierdził on jednak zwiększonego pobierania składników pokarmowych i zmian w składzie chemicznym korzeni buraków.

Wprowadzenie preparatów emulsyjnych do gleby na określoną głębokość bądź powierzchniowo jako mulczy, powoduje także istotny wzrost plonów roślin uprawnych (195). Przede wszystkim osiąga się bardziej równomierne, wcześniejsze i większe wschody, w granicach 20-60%. Stwierdzono również, że kiełki roślin mogą bez trudu przechodzić przez warstwy emulsji zastosowanych powierzchniowo, chociaż w literaturze spotyka się też wyniki odwrotne (72, 210). Berndt (28) podaje, że wschody są o 5 dni wcześniejsze, a liczba kiełkujących nasion jest o 10% wyższa, przez co także zwiększa się ilość zielonej masy roślin i jest ona dla buraków w doświadczeniu szklarniowym o 40% wyższa,

a w doświadczeniu polowym o 25%. Kullmann (195) stwierdza, że w wyniku poprawy właściwości gleby wydłuża się okres wegetacji, co również istotnie wpływa na wysokość plonu, np. dla buraków cukrowych przedłużenie okresu wegetacji powoduje wzrost plonu o 3 q/ha. Erickson i współaut. (90), stosując emulsje asfaltowe do zagęszczenia podglebia na glebach piaszczystych, uzyskali zwiększenie plonów: ogórków o 33-100%, kapusty o 42%, trzciny cukrowej o 92%, a ziemniaków o 5-100%.

Wpływ substancji powierzchniowo czynnych - detergentów na rozwój roślin nie został jeszcze całkowicie wyjaśniony. Oddziaływanie preparatów należących do tej grupy środków ulepszania uzależnione jest od ich charakteru chemicznego (44). Jeżeli nie działają one toksycznie, mogą być stosowane do ulepszania gleb, ale dotychczas nie uzyskano jednoznacznych wyników. Jedynie badania Rewuta i współaut. (281) wskazują na dodatni wpływ środków: DDAC i PAC w połączeniu z polimerami liniowymi na plonowanie fasoli i jęczmienia. Endo (88) donosi, że niejonowy preparat powierzchniowo czynny - Soil Penetrant 3686 - działa hamująco na kiełkowanie nasion jęczmienia oraz na wzrost kielka i korzonka w stężeniach od 330 do 4 000 ppm. Zaobserwował on również zmiany cytologiczne i morfologiczne w budowie komórek i tkanek młodych roślin. Badania Cordona (44) z ABS nie wykazały szkodliwego oddziaływania tego preparatu na rozwój i plonowanie rzodkiewek oraz innych roślin, jeżeli jego dawki nie przekraczały stężenia 4 ppm.

Zastosowanie innych środków ulepszania gleb powoduje również wzrost plonów roślin uprawnych. Stwierdzono, że wprowadzenie do gleby preparatów mocznikowo-formaldehydowych, środków typu polistyrolu oraz niektórych odpadów przemysłowych wywiera wpływ

nie tylko na zmianę struktury, właściwości wodnych, chemicznych i innych, ale stwarza również źródło składników pokarmowych—głównie azotu - po ich rozkładzie w glebie przez mikroorganizmy (103,120,125,155,156,175,202,214,355). Sztatnow i Szczerbakowa (325) stwierdzili, że azot z poliakryloamidu może istotnie wpływać na plony roślin, przy czym efektywność oddziaływania azotu z tego preparatu zależy od jego dawki (tab.34).

Tab. 34. Zmiana efektywności azotu PAM i mineralnego (N) przy ich jednoczesnym wprowadzeniu do gleby (Sztatnow i Szczerbakowa, 325)

Zródło i dawki N mg/wazon	Kombinacje, plon roślin (g/wazon)			
PAM- 50 PAM-100 PAM-200	Zwyżka plonu owsa od N z PAM			
	0,05	0,24	0,12	0,58
	0,02	0,08	1,17	1,46
	0,42	1,67	4,56	0,30
N- 50 N-100 N-200 N-400	Zwyżka plonu prosa od N mineralnego			
	PK	PK+PAM-50	PK+PAM-100	PK+PAM-200
	1,05	1,24	1,11	2,30
	2,35	2,44	3,50	6,49
	5,90	6,43	7,34	5,78
	12,21	-	-	-

Wykorzystanie azotu jest zróżnicowane w poszczególnych latach oddziaływania środków strukturotwórczych (tab. 35). Determinowane jest to głównie szybkością rozkładu stosowanych preparatów przez mikroorganizmy glebowe (243,325).

Zależy to również od preparatu, np. dostępność azotu z PAM jest 2-3 razy mniejsza od azotu K-8, ponadto jest on bardziej dostępny w drugim roku po zastosowaniu do gleby, zarówno w przy-

Tab. 35. Dostępność azotu z PAM i K-8 dla roślin (% od całkowitego azotu polimeru), (Sztatnow i Szczerbakowa, 325)

Dawki azotu mg/wazon	Rok zastosowania	Rok następny	Razem przez 2 lata
PAM - 50	10	21	31
PAM - 100	6	15	22
K-8 - 50	21	51	72
K-8 - 100	23	19	42

padku PAM, jak i K-8. Również inne prace wskazują, że rośliny mogą wykorzystywać niektóre składniki wchodzące w skład budowy stosowanych preparatów, ale po ich rozłożeniu w glebie, np. Kaniszewski (175) uzyskał wyższą plonów pomidorów, rzodkiewki i ogórków przy zastosowaniu preparatu mocznikowo-formaldehadowego Pianizol, a wykorzystanie N wynosiło 8,6%, podczas gdy wykorzystanie N z saletry amonowej wynosiło 62,87%. Buchner i współaut. (38) uzyskali podobne wyniki, ale wykorzystanie N z Hygromullu było nieco mniejsze.

Wprowadzenie środków ulepszania gleb może następować w określonym celu dla produkcji roślinnej, np. preparaty te mogą być wykorzystywane przy uprawie buraków cukrowych dla zapewnienia dobrych warunków wschodów (61,195), w produkcji ziemniaków mogą być stosowane do przyspieszenia wegetacji, a tym samym do wcześniejszego zbioru bulw (193,195,196). Natomiast w uprawie innych roślin poprzez polepszenie wschodów bądź też poprzez wydłużenie okresu wegetacyjnego lub przyspieszenie rozwoju roślin można zapewnić wyższe plony, które decydować będą o efektywności oddziaływania stosowanych środków.

Badania Kullmanna dowiodły, że koszty zastosowania mulczu bitumicznego w produkcji wczesnych ziemniaków zostały całkowicie

pokryte, a nawet uzyskano dodatkowy dochód ze zwyżki plonów i wyższych cen ziemniaków w wyniku ich wcześniejszego zbioru o kilka dni (tab. 36).

Tab. 36. Średnie plony i zyski przy produkcji ziemniaków wczesnych po mulczowaniu emulsją bitumiczną na piaskach gliniastych lekkich i mocnych (Kullmann, 196)

Rok	Powierzchnia w ha	Liczba pól	Plon podsta- wowy q/ha	Zwyżka przez mulczo- wanie q/ha	Koszt zabie- gu M/ha	Z y s k	
						brutto M/ha	netto M/ha
1970	2	1	108	39	1045	1677	632
1971	10	3	170	53	706	2140	1427
1972	50	1	75	27	649	1215	566
1973	173	11	123	38	629	1978	1349

Spośród przebadanych odpadów przemysłowych, rolniczych i innych, stosowanych jako sztuczne środki ulepszania gleb, niemal wszystkie wykazały dodatnie oddziaływanie na wzrost, rozwój i plonowanie roślin uprawnych, ale Larson i współaut. (202) wykazali, że mulczowanie gleb, obok korzystnego działania na niektóre jej właściwości, często wpływa ujemnie na wzrost i plonowanie roślin. Stwierdzono, że zastosowanie odpowiednio przygotowanej słomy jako mulczu powierzchniowego obniża temperaturę gleby w okresie wczesnych wschodów zwiększając jednocześnie zapas wody w glebie. Wykazano, że stosunek wschodów roślin na glebie nakrytej do wschodów na nie nakrytej waha się w granicach 0,36-1,57, a stosunek plonów ziarna wynosił 0,82-1,36.

PODSUMOWANIE

Dotychczasowe wyniki badań dotyczące stosowania środków syntetycznych do ulepszania gleb zamieszczone są w kilkuset publikacjach i w ponad 100 patentach. Środki te są różnie klasyfikowane. Jako główne kryteria podziału przyjmuje się zwykle; skład chemiczny, sposób oddziaływania na glebę, sposób zastosowania oraz ich pochodzenie. Dla ułatwienia przeglądu wielu wyników badań, omawiane środki syntetyczne ujęto w następujące grupy: flokulatory, substancje powierzchniowo czynne, substancje emulsyjne, tworzywa sztuczne pienne, wymiennicze jonowe oraz produkty odpadowe z przemysłu. Środki te były w różnym stopniu i często ze zmiennymi skutkami wypróbowywane do poprawy struktury agregatowej, właściwości wodno-powietrznych, fizykochemicznych i biologicznych gleb oraz ich wpływu na rozwój i plonowanie roślin uprawnych.

Ogólnie można stwierdzić, że umiejętnie stosowane środki syntetyczne poprawiają wymienione właściwości gleb. Szczególnie wyniki badań dotyczące flokulatorów, takich jak poliakryloamidy lub polialkohol winylu wykazują korzystne oddziaływanie na poprawę struktury agregatowej gleb. Stosunkowo dobrze w tym zakresie oceniane są też niektóre substancje powierzchniowo czynne oraz emulsje bitumiczne i polimerów syntetycznych. Środki te, poza poprawą agregacji gleb, zmniejszają ich parowanie oraz polepszają infiltrację i przepuszczalność. Działają też korzystnie na rozwój i plonowanie roślin.

Jednak wobec wielu czynników współzależnych dużo zagadnień jest mało poznanych lub zupełnie nie wyjaśnionych.

Zbyt mało jest jeszcze opracowań dotyczących ponownego tworzenia się agregatów glebowych po ich mechanicznym zniszczeniu przy uprzednim zastosowaniu flokulatorów. Sprzeczne są wyniki badań dotyczących strukturotwórczego oddziaływania substancji powierzchniowo czynnych oraz mało poznany jest mechanizm oddziaływania emulsji bitumicznych i polimerów syntetycznych po wymieszaniu ich z glebą.

Nie został też w pełni wyjaśniony wpływ substancji powierzchniowo czynnych na infiltrację i przepuszczalność gleb. Również w małym stopniu poznane jest oddziaływanie różnych środków syntetycznych na porowatość, natlenienie i temperaturę gleby.

Podobnie niewiele jest prac dotyczących wpływu omawianych środków syntetycznych na zmiany właściwości fizyko-chemicznych gleb. Istniejące opracowania z tego zakresu wskazują, że obecność polielektrolitów, polimerów emulsyjnych czy innych związków zaadsorbowanych lub przytwierdzonych do powierzchni cząstek glebowych może zmieniać zarówno właściwości sorpcyjne jak też pojemność wymienną gleby czy takie właściwości jak pH i uruchamianie składników pokarmowych.

Jakkolwiek w dotychczasowej literaturze naukowej niewiele jest danych o ekonomicznej efektywności stosowanych środków syntetycznych do ulepszania gleb to z dokonanego przeglądu wyników badań można wysnuć wniosek, że środki, które najskuteczniej ulepszają gleby są zbyt drogie i dotychczas trudno dostępne do szerszego ich stosowania. Należy więc prowadzić dalsze badania w poszukiwaniu takich środków, które nie tylko będą skutecznie ulepszać gleby, ale będą też tanie i łatwe w stosowaniu.

PISMIENNICTWO

1. Achmedow K.S. i inni: Wodorastworimyje polimery i ich wzajemnejstwiye s dispierzynymi sistiemami. Izd. „Fan” Uz. SSR Taszkient 1969.
2. Ahuja L.R., Swartzendruber D.: Effect of portland cement on soil aggregation and hydraulic properties. Soil Sci. 1972, 114, 359-366.
3. Alderfer R.B.: Soil structure studies with synthetic conditioners. Pennsylvania State Univ. Agric. Expt. Sta. Bull. 1954, 586, 1-46 (Abstracts).
4. Allison L.E.: Effect of synthetic polyelectrolytes on the structure of saline and alkali soils. Soil Sci. 1952, 73, 443-454.
5. Allison L.E.: Soil and plant responses to VAMA and HPAN soil conditioners in the presence of high exchangeable sodium. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1956, 20, 146-151.
6. Allison L.E.: Moore D.C.: Effect of VAMA and HPAN soil conditioners on aggregation, surface crusting, and moisture retention in alkali soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1956, 20, 143-146.
7. Allison L.E.: A study of synthetic aggregate breakdown using logarithmic-normal distribution. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1956, 20, 314-316.
8. Allison L.E.: Effect of soil conditioning polymers on the cation-exchange capacity. Soil Sci. 1957, 83, 391-397.

9. Allison F.E.: Soil Organic Matter and its Role in Crop Production. New York 1973, (Rozdział 16, 315-345).
10. Anter F., De Boodt M.: Preliminary results on the direct effect of conditioners on plant growth and nutrient uptake. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv. Gent, 1976, 41, 1, 287-292.
11. Archibald J.A., Erickson A.E.: Cation-exchange properties of a number of clay-conditioner systems. Soil Sci.Soc.Am. Proc. 1955, 19, 444-446.
12. Aripow E.A., Chamrajew S.S., Achmedow K.S.: Strukturoobrazowanie w glinach pod wlijanijem preparata K-4. Poczwow. 1963, 7, 66-72.
13. Atsatt P.R., Bliss L.C.: Some effects of emulsified hexadecan-1-ol on germination, establishment, and growth of Kentucky bluegrass. Agron.J. 1963, 55, 533-537.
14. Aubertin G.M., Gorsline G.W.: Effect of fatty alcohol on evaporation and transpiration. Agron.J. 1964, 56, 50-52.
15. Ayoub A.T.: Effect of some soil amendements on sodium uptake and translocation in dry beans (*Phaseolus vulgaris* L.) in relation to sodium toxicity. J.Agric.Sci. 1975, 84, 537-541.
16. Babczenko W.I.: Zakroplenije poczw i gruntow proizvodnymi diejstwami polimierow na wodoprocznost' niekotorych poczw. Poczwow. 1961, 10, 70-74.
17. Babienko N.W.: Dobawki uluczszajuszczije fiziczeskije swojstwa smieszanych minieralnych udobrienij. Wiestn. Sielchoz. Nauki, 1963, 3, 25-29.
18. Bakałowa W.: Wlijanije na polimiera Separan warchu protiwoerozjonnata ustojeziwost na kanelena gorska poczwa w Sofijsko. Poczwow. i Agroch. 1971, 2, 125-130.
19. Barrow G.M.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1971.

20. Basoccu L.: Essai sur l'emploi du Styromull comme amendement. *Pep.Hort.Mar.* 1968, 92, 5303-5306.
21. Benkenstein H.: Zur Erhöhung des Wasserspeicherungsvermögens leichter Böden durch aufsitzendes Kapillarwasser. *A.Thaer-Archiv.* 1968, 12, 1089-1098.
22. Benkenstein H.: Ein Beitrag zu Problemen beim Flügelmulchen mit synthetischen Bodenverbesserungsmitteln. *A. Thaer. Archiv.* 1970, 14, 245-251.
23. Benkenstein K., Krüger W.: Zur Erhöhung der Bodentemperatur durch Flügelmulchen mit synthetischen Bodenverbesserungsmitteln. *Arch. Boden-Fruchtbar. u. Pflanzenprodukt*, 1971, 15, 3-27
24. Bergmann W., Fiedler H.J.: Der Einfluss synthetischer heteropolarer Linearkolloide unterschiedlicher Kettenlänge auf Kaolin- und Bentonitaufschlammungen. *Z.Pfl.Ernähr.Düng.* 1956 72, 114-136.
25. Bergmann W.: Die Verwendung von Ionenaustauscherstaub auf sorptionsschwachen Pflanzenstandorten. *Dt.Landwirtsch.* 1959, 10, 76-79.
26. Bergmann W., Wahl S., Faust C.: Gefäßversuche mit „Ionenaustauschernährstoffen“. I. *Mitt.Z.Pflanzenern. Düng., Bodenk.* 1961, 93, 137-148. II; *Mitt.ebenda.* 1961, 93, 193-202.
27. Bergmann W.: Gefäßversuche mit „Ionenaustauscher-Nährstoffen“. *A.Thaer-Archiv*, 1962, 6, 128-144.
28. Berndt K.: Bedeutung des Mulchens für den Pflanzenaufgang bei Zuckerrüben. *Klein Wanzleben. Dt.Akd.Landwirtsch-Wiss. Diss.* 1970, s. 100. (Abstracts).
29. Białopiotrowicz T., Staszczuk P., Szymański E.: Ćwiczenia z zakresu zjawisk agregacji w układach zdyspergowanych [W]

Zjawiska powierzchniowe zachodzące w glebach. Ossolineum
1973, 102-127.

30. Biesiedin P.C.: Wlijanije polimiernych prieparatow na strukturoobrazowanie sieroziemow i gruppowej sostaw kolloidno-
ilistych frakcji. [W] Guminowyje i polimiernyje priepara-
ty w sielskom chozjajstwie. Izd.AN.Uz.SSR. 1961.
31. Birecki M., Zimniak Z.: Działanie niektórych syntetycznych
substancji strukturotwórczych na dwóch rodzajach gleb. Roczn.
Glebozn. T.XIII/dodatek/1963, 281-286.
32. Birecki M., i inni: Untersuchungsmethoden des Bodenstrukturu-
rustandes. Berlin.VEB Dt. Landwirtsch. Verl. 1968.
33. Blavia F.J., Moldenhauer W.C., Law D.E.: Materials for sta-
bilizing surface clods of cropped soils. Soil Sci. Soc. Am.
Proc. 1971, 35, 119-122.
34. Boekel P.: The utilization of Styromull in agriculture and
horticulture. Bedrijfs.Ed.Tuinb. 1970, 1, 59-65.
35. Bond R.D., Harris J.R.: The influence of the microflora on
physical properties of soil. I. Effects associated with Fi-
lamentous algae and fungi. Austr.J. Soil Res. 1964, 2, 111-122.
36. Bondarew A.G.: Struktura diernowo-podzolistych poczw i opyt
ich ułuszczenija pri pomoszczi polimierow. Poczwow. 1965, 7,
96-102.
37. Borkowski J.: Substancje strukturotwórcze. Przegląd Ogrod-
niczy, 1961, 38, 2, 22-23.
38. Buchner A., i inni: Anwendung und Wirkung des Bodenverbesse-
rungsmittels Hygromull. Landwirtsch. Forsch. 1969, 22, 2, 94-99.
39. Cairns R.R.: Effects of surfactants applied to samples of
solonetz soil on water penetration and plant growth. Canad.
J. Soil Sci. 1972, 52, 267-269.

40. Carpenter P.N., Struchtmeier R.A.: The effect of the addition of VAMA to soil upon uptake of phosphorus and the utilization of phosphorus applied in fertilizer by the oat plant. *Agron. J.* 1955, 47, 11, 530-531.
41. Carr C.E., Greenland D.J.: Preliminary results of an empirical study of the movement of polymers through soil and their effect on dispersion of clay from aggregates. *Med.Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent.* 1972, 37, 3, 982-992.
42. Chesters G., Attoe O.J., Allen O.N.: Soil aggregation in relation to various soil constituents. *Soil Sci.Soc.Am. Proc.* 1957, 21, 272-277.
43. Clapp C.E., Davis R.J., Waugman S.N.: The effect of rhizobial polysaccharides on aggregate stability. *Soil Sci.Soc. Am.Proc.* 1962, 26, 466-469.
44. Cordon T.C.: Synthetic detergents: some aspects of their relation to agriculture. *Soil Sci.* 1966, 102, 1-17.
45. Csapo-Miklosi J., Dobai R., Kain J.: Die Wirkung der Präparate „CH5" und „CM1" auf etliche Eigenschaften künstlicher Bodenaggregate. T.II. I-28, 243-250.
46. Czudnowski A.F. i inni: Podstawy agrofizyki, PWRiL, Warszawa 1967.
47. Daskałow J.T.: Protiwoerozjonno dejstwie na polimerite. *Poczwow. i Agroch.* 1973, 5, 117-122.
48. Dąbek-Szreniawska M.: 1. The influence of *Arthrobacter* sp. on soil aggregation. 2. The influence of some chemical substances on the water stability of soil aggregates formed by adding bacterial slimes. 3. The role of selected bacteria in the formation of water stable soil aggregates independently of other microorganisms. *Zesz.Probl.Nauk Roln.*, „The basic problem of soil environment". 1977, 197 (w druku).

49. De Bano L.F.: The effect of hydrophobic substances on water movement in soil during infiltration. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1971, 35, 340-343.
50. De Bisschop F.: Physico-chemical aspects of soil conditioning with emulsions. Pedologie 1971, 21, 7-23.
51. De Boodt M., De Bisschop F.: Bodemstabilisatie en structuuratie met behulp van geëmulgeerde bitumen en polymeren. Cultuurtechnisch Tijdschrift 1969, 5, 1-10.
52. De Boodt M.: New possibilities for soil conditioning by means of diluted bituminous emulsions. Poczwoz. i Agroch. 1971, 6, 3-10.
53. De Boodt M.: Improvement of soil structure by chemical means. [W] Optimizing the Soil Physical Environment Towards Greater Crop Yields. D. Hillel, Ed. Acad. Press. 1972, 45-55.
54. De Boodt M., De Bisschop F.: Basic aspects concerning the changes of some physical properties of soils as a consequence of the use of soil conditioners. Trans. 10-th Int. Congr. Soil Sci., Moscow 1974, 1, 165-173.
55. De Boodt M.: Soil conditioning: its roots and its meaning for the future. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 19-22.
56. Dechnik I.: Właściwości gleby piaskowej w trzecim roku po zastosowaniu odpadów przemysłowych. Roczn. Glebozn. 1973, 24, 2, 469-477.
57. Dechnik I., i inni: The influence of conditioners on some properties of soils and their use for improving some fertilizers. Papers of 8th Int. Fert. Congr. Moskwa 1976, 3, 241-249.
58. De Haan F.A.M., Beuving J.: Perspectieven van enige nieuwe bodemconditioneringsmiddelen. Tijdschrift 1970, 5, 172-179.

59. De La Pena E., Gabriels D.: Evaluation of soil conditioners for protection of steep slopes from water erosion. Med.Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41,1, 327-334.
60. De Leenheer L., De Boodt M.: Practical importance of the use of soil conditioners such as Krilium in controlling the degradation of soil structure. Proc.Int.Symp.Soil Structure, 1958, 89-96.
61. De Leenheer L.: Praktische Probleme und Feldversuche über die Verbesserung der Bodenstruktur und ihre Beurteilung im Felde.Landw.Forsch. 1959, 12, 41-49.
62. DeMent J.D., i inni: Effect of field application of synthetic soil-aggregate stabilizers on plant emergence. Soil.Sci. 1955, 79, 25-31.
63. Demortier G., Droeven G.: Les résines synthétiques et l'amélioration de la structure des sols. Quelques résultats complémentaires. Rev.Argic. 1958, 11, 347-353.
64. De Vleeschauwer D., Gabriels D.: The effect of polyacrylamide treatment on the germination of sugar beets in a heavy sandy loam soil. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 321-326.
65. De Waele N.: Possibilities of soil conditioning on saline soils with poor structure. Case study on the soils of Kasserine (Tunisia). Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 169-174, 175-186.
66. Dierjagin B.W., Zachajewa N.N., Łopatina A.M.: Issledowanije isparienija włagiliz poczw i gruntow. Poczwow. 1966, 2, 28-31.
67. Dilkowa R., Iliewa W.: Izmenenie na koeficjenta na temperaturoprówodimost i temperaturata na izluženia cernozem-smolnica i izluženia kanelena gorska poczwa pri izkustweno ostrukturjawane. Poczwoz. i Agroch. 1974, 2, 34-42.

68. Di Marzio E., Mc Crackin F.L.: One-dimensional model of polymer adsorption. *J.Chem.Phys.* 1965, 43, 539-547.
69. Dima W.N.: K woprosu ob iskustwiennoj strukturie poczwy. *Sb.tr. po agron. fizikie.* 1960, wyp. 8.
70. Dobrzański B., Gastoł J., Sytek J.: Ocena przydatności rolniczej surowców odpadowych z przemysłu i kopalnictwa *Roczn. Nauk Roln.* 1972, 98-A-1, 143-173.
71. Dowdy R.H., Mortland M.M.: Alcohol-water interaction on montmorillonite surfaces. I. Ethanol. *Clays Clay Mins.* 1967, 15, 259-271, II. Ethylene glycol. *Soil Sci.* 1968, 105, 36-43.
72. Doyle J.J., Hamlyn F.G.: Effects of different cropping systems and of a soil conditioner VAMA on some soil physical properties and on growth of tomatoes. *Canad.J.Soil Sci.* 1960, 40, 89-98.
73. Doyle J.J., MacLean A.A.: Use of soil conditioner to increase the precision of soil fertility experiments. *Canad.J. Soil Sci.* 1961, 41, 86-88.
74. Drews M.: Der Einfluss synthetischer Schaumstoffe auf den Nährstoffhaushalt gärtnerischer Erden. *Arch.Gartenbau* 1971, 19, 453-466.
75. Droese H., Gastoł J., Trzecki S.: Wpływ stosowania różnych odpadów kopalnianych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. *Roczn.Glebozn.* 1970, XXI, 2, 279-296.
76. Droese H. i inni: Wpływ stosowania różnych odpadów kopalnianych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. Cz. III. Wpływ odpadów na plonowanie roślin. *Roczn. Glebozn.* 1972, XXIII, 1, 101-120.
77. Dubiel W., Schultis J.: O możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych do wapnowania gleb kwaśnych. *Pam.Puł.* 1964, 17, 111-128.

78. Duley F.L.: The effect of a synthetic soil conditioner (HPAN) on intake, runoff, and erosion. Soil.Sci.Soc.Am.Proc. 1956, 20, 420-422.
79. Dyal R.S.: Physical and chemical properties of some peats used as soil amendements. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1960, 24, 268-271.
80. Emerson W.W.: Complex formation between montmorillonite and high polymers. Nature 1955, 176, 461.
81. Emerson W.W.: Synthetic soil conditioners. J.Agric. Sci. 1956, 47, 117-121.
82. Emerson W.W.: A comparison between the mode of action of organic matter and synthetic polymers in stabilising soil crumbs. J.Agric.Sci. 1956, 47, 350-353.
83. Emerson W.W.: The structure of soil crumbs. J.Soil Sci. 1959, 10, 235-244.
84. Emerson W.W.: Complexes of calcium - montmorillonite with polymers. Nature 1960, 186, 573-574.
85. Emerson W.W., Dettman M.G.: The effect of pH on the wet strength of soil crumbs. J.Soil Sci. 1960, 11, 149-158.
86. Emerson W.W.: The effect of polymers on the swelling of montmorillonite. J.Soil Sci. 1963, 14, 52-63.
87. Emerson W.W., Raupach M.: The reaction of polyvinyl alcohol with montmorillonite. Austr.J.Soil Res. 1964, 2, 46-55.
88. Endo R.M. i inni: Effects of nonionic surfactants on monocots. Agron.J. 1969, 61, 850-854.
89. Epsztein S.M.: Kinietika stabilnosti iskusstwiennych poczwiennych agriegatow. Poczwow. 1973, 8, 68-74.
90. Erickson A.E., Hansen C.M., Smucker A.J.M.: The influence of subsurface asphalt barriers on the water properties and

the productivity of sand soils. Trans.9-th Int.Cong.Soil Sci. Adelaide 1968, 1, 331-337.

91. Evans L.T., Russell E.W.: The adsorption of humic and fulvic acids by clays. J.Soil Sci. 1959, 10, 119-132.
92. Fabijański J. i inni: Wpływ stosowania różnych odpadów komunalnych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. Cz. II. Roczn.Gleb. 1970, XXI, 2, 298-319.
93. Fairbourn M.L., Gardner H.R.: Water repellent soil clods and pellets as mulch. Agron.J. 1975, 67, 377-380.
94. Fiedler H.J., Bergmann W.: Synthetische polyelektrolyte als Bodenverbesserungsmittel. I. Die Bedeutung des Krilliums und verwandter synthetischer Stoffe für Bodenkunde und Pflanzenwachstum. II. Über die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyten und Tonkolloiden im Hinblick auf Sedimentation und Krümelstabilität von Tonkolloiden. IV. Der Einfluss des Polyakrylat auf die Wasserstabilität von Bodenkrümeln. Dtsch.Landwirtschaft. 1954, 2,3,4,5,92-94, 156-158,212-215, 313-318.
95. Fiedler H.J.: Über die Wirkung organischer Polyanionen und Polykationen auf Bodenbestandteile und Boden. Wiss. Z.Friedrich-Schiller Univ.Math.Naturwiss. 1957, 6, 391-398.
96. Fiedler H.J., Bergmann W.: Neue Anwendungsmöglichkeiten synthetischer organischer Substanzen in der Technik. Die Umschau in Wiss. u. Techn. 1957, 4, 117-118.
97. Filipowicz Z.S.: Pogłószczenie kolloidow poczwami i obrazowanie struktury. Poczwow. 1956, 2, 16-26.
98. Flaig W., Beutelspacher H., Söchtig H.: Zur Chemie der unorganischen und organischen Komponenten der Krümelbindung. Tagungsberichte, 1958, 13, 225-244.

99. Flaig W., Söchtig H.: "Über die Wechselwirkung zwischen Kaolinit und Polyanionen. Z.Pfl.Ernähr.Düng.Bodenkunde, 1959, 87, 44-57.
100. Flaig W., Beutelspacher H., Söchtig H.: Ein Beitrag aus dem Bereich der molekularen Dimension zur Morphologie des Bodens. Z.Pfl.Düng.,Bodenkunde 1962, 98,225-231.
101. Flaig W.: Contributions of biochemistry of soil organic matter to soil conditioning. Med. Fac. Landbouww.Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 23-40.
102. Flaig W., Söchtig H., Sommer C.: Observations about the effect of oxidatively ammonified lignosulfonates on physical soil properties. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976,41, 1, 41-48.
103. Fuller W.H., Gairaud C.: The influence of soil aggregate stabilizers on the biological activity of soils. Soil Sci. Soc.Am.Proc. 1954, 18, 35-40.
104. Gabriëls D.: Response of different soil conditioners to soils. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent.1972, 37, 3, 1014-1034.
105. Gabriëls D., , Moldenhauer W.C., Kirkham D.: Infiltration, hydraulic conductivity, and resistance to water drop impact on clod beds as affected by chemical treatment. Soil Sci. Soc.Am.Proc. 1973, 37, 634-637.
106. Gabriëls D., De Boodt M.: Effect of the initial soil moisture content at various concentration of Curasol AE and Tylose 666 on the formation and stability of dune sand aggregates. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1974, 39,3, 1416.
107. Gabriëls D., Hartmann R., De Boodt M.: Soil splash and runoff from untreated and chemically treated silt loam aggregate

- gates. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent, 1974, 39, 3, 1471-1477.
108. Gabriels D., De Boodt M., Minjauw D.: Dune sand stabilization with synthetic soil conditioners: A Laboratory experiment. Soil Sci. 1974, 118, 332-338.
109. Gabriels D.: Evaluating of soil conditioner mulches to prevent erosion. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 317-320.
110. Gabriels D.: Preventing erosion with butadiene - styrene copolymer or poly-urethane. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 361-372.
111. Galewa W., Kitipow A.: Die Wirkung von Polymeren auf die Struktur einiger Böden Bulgariens. Trans. 8-th Int. Cong. Soil Sci. 1964 t. II, 1-27, 233-241.
112. Galewa W., Kitipow A.: Prikoženie na polimera Verdickung AN za podobrenie fizyčeskiye svoystwa na poczwata. Poczw. i Agroch. 1966, 4, 313-325.
113. Galewa W.: Wlijanie na različni polimeri warchu agregatnija sastaw na poczwite. Poczw. i Agroch., 1968, 6, 3-10.
114. Galewa W., Puliewa-Gerasimowa N.: Struktura na njakoi poczw. i efekt na poliakrylamid za podobrjawaneto i. Poczw. i Agroch. 1969, 5, 37-45.
115. Galewa W., Christow I.: Laboratorni opiti za izuczawane wlijanieto na penopolistirel i nababnaž perlit warchu pronicaemosta na psewdogleewid na swetłosiwa gorska poczwa. Poczw. i Agroch. 1974, 2, 14-24.
116. Gardner W.H.: Use of synthetic soil conditioners in the 1950's and some implications to their further development. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv.Gent.1972, 37, 3, 1046-1061.

117. Gardner W.R., De Boodt M.: Prediction of water transmission in conditioned soils. Med.Fac.Lanbouww.Rijksuniv.Gent, 1972 37, 3, 1150-1159.
118. Gáti F., Mikes J.: Versuche zur Herstellung von mit polymeren versetzten Chemiedüngern und die Beschaffenheit bodenverbessernder Stoffe. Magyar Kemikusok Lapja 1964, 19, 597-604.
119. Gáti F., Kázo B.: Kis értekek agyag - humusz - polimer (AHP) alapú trágyakeszítmenyek felhasználására homoktalajon. Agrok. és Talajtan 1965, 14, 17-32.
120. Geyer B., Villwock I.: Zum Abbauverhalten von Harnstoff - Formaldehydharz - Schaum beim Einsatz als Bodenverbesserungsmittel. Arch.Gartenbau, 1973, 21, 223-233.
121. Giedrojć K.K.: K woprosu o poczwiennojj strukturze i sielskochoziajstwiennom jej znaczeniu. 1926 - Izbr. socz. t. 1, s. 409, Sielchozgiz, 1955.
122. Gliński J., Sokołowska Z., Szczypa J.: The sorption of phosphorus and calcium in soil artificially flocculated. Pol.J.Soil Sci. 1976, 1, IX, 11-17.
123. Goor G. i inni: The influence of chemical and physical properties of synthetic polymer emulsions on soil conditioning. Med.Fac.Lanbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 187-192.
124. Góra A.: Der Einfluss synthetischer Schaumstoffe auf die physikalischen Kennwerte einer Tonmergelrendzina (Mo 2). Wiss. Z. Friedrich - Schiller - Univ.Jena/Thür. 1968, 17, 561-565.
125. Góra A.: Zur Melioration tonreicher Böden mit synthetischen Schaumstoffen. A. Thaer-Archiv. 1969, 13, 547-558.
126. Górski M., Kłossowski W., Descour J.: Działanie żużla wiel-

kopiecowego i wapniaka w zależności od stopnia zmielenia, Roczn.Nauk Roln. 1953, 66, 2, 21-27.

127. Grebennikov V.N., Vasyliiev E.V., Malygina T.P.: Application of conditioner based on sulphate lignin in saline soils of Golodnaya steppe. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 61-64.
128. Greenland D.J.: The adsorption of sugars by montmorillonite. I. X-ray studies. II. Chemical studies. J.Soil Sci., 1956, 7, 319-326, 328-334.
129. Greenland D.J.: Adsorption of polyvinyl alcohol by montmorillonite. J.Coll.Sci. 1963, 18, 647-664.
130. Greenland D.J.: Interaction between clays and organic compounds in soils I. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. Soils and Fert. 1965, 28, 5, 412-425.
131. Greenland D.J.: Interaction between clays and organic compounds in soils. II. Adsorption of soil organic compounds and its effect on soil properties. Soils and Fert. 1965, 28, 6, 521-532.
132. Greenland D.J.: Interaction between humic and fulvic acids and clays. Soil Sci. 1971, 111, 34-41.
133. Greenland D.J.: Soil structure problem and challenge. Span 1972, 15, 1, 34-36.
134. Greenland D.J.: Interaction between organic polymers and inorganic soil particles. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1972, 37, 3, 897-914.
135. Greenland D.J.: Adsorption of polyvinyl alcohols by oxides and clays with non-expanding lattices. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv.Gent. 1972, 37, 3, 915-922.

136. Grisse A.D., Mouassa F., Heungens A.: Nematicidal effect of the soil conditioner „Hygromull" on the inhibiting nematodes in comparison with Dupont 1410 and Busan 881. Med. Fac.Lanbouww.Rijksuniv.Gent. 1971, 36, 1365-1372.
137. Gussak W.B., Opyt primienienija guminowych i polimiernych prieparatow na sieroziemach w celach uluszczenija struktury i borby z eroziej. Poczwow. 1961, 8, 42-53.
138. Gussak W.B., Paganjas K.P.: Niekotoryje itogi 4-letnich opytow po ostruktirowaniju oroszajemowo tipicznowo sieroziema. Poczwow. 1964, 5, 73-83.
139. Hagin J., Bodman G.B.: Influence of the polyelectrolyte CRD-186 on aggregation and other physical properties of some California and Israeli soils and some clay minerals. Soil Sci. 1954, 78, 367-378.
140. Haise H.R., Jensen L.R., Alessi J.: The effect of synthetic soil conditioners on soil structure and production of sugar beets. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1955, 19, 17-19.
141. Hallsworth E.G.: Theory in soil conditioning. Med.Fac.Lanbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 3-11.
142. Hanotiaux G., Manil G.: Note sur les résines synthétiques utilisces pour l'amélioration de la structure du sol. Bull. Inst.Agron.Gembl. 1952, 20, 66-71.
143. Harris R.F. i inni: Evaluation of microbial activity in soil aggregate stabilization and degradation by the use of artificial aggregates. Soil Sci Soc.Am.Proc. 1963, 27, 542-545.
144. Harris R.F., i inni: Mechanisms involved in soil aggregate stabilization by fungi and bacteria. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1964, 28, 529-532.
145. Harris R.F., Chesters G., Allen O.N.: Dynamics of soil aggregation. Adv.Agron. 1966, 18, 107-169.

146. Hartmann R., Verplancke H., De Boodt M.: The influence of soil conditioners on the liquid - solid contact angles of sands and silt loams. Soil Sci. 1976, 121, 346-352.
147. Hartmann R., Verplancke H., Bishay B.G.: Study of the water repellency of soils under citrus trees in Egypt, and means of improvement. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 201-210.
148. Hartmann R., Verplancke H., De Boodt M.: Effect of surface mulching on evaporation of water from bare soil. Med. Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41,1, 219-232.
149. Healy T.W., La Mer V.K.: The adsorption - flocculation reactions of a polymer with an aqueous colloidal dispersion. J. phys. Chem. 1962, 66, 1835-1838.
150. Hedrick R.M., Mowry D.T.: The improvement of soil structure by synthetic polyelectrolytes. Chem.Ind. 1952, 7, 652-656.
151. Hedrick R.M., Mowry D.T.: Effect of synthetic polyelectrolytes on aggregation, aeration and water relationships of soil. Soil Sci. 1952, 73, 427-441.
152. Henin S., Cardey F., Roesch A.: Mode d'action des conditionneurs de sol. 6-th Int. Congr.Soil Sci. Paris 1956, B, I-8, 53-56.
153. Henin S., Monnier G.: Évaluation de la stabilité de la structure du sol. Paris 1956, B, I-7, 49-52.
154. Hergenhan H., Kullmann A., Koepke K.: Evaporationsvernein-
derung durch synthetische Bodenverbesserungsmittel. Arch.
Acker. u. Pfl. u. Bodenkd. 1973, 17, 10, 807-814.
155. Herzog R., Bosse O.: Zur Wirkung von Polystyrol in der
Ackerkrume auf einige physikalische Eigenschaften und die
Erträge einer unterschiedlich bearbeiteten Tieflehm-Fahler-
de. A. Thaer-Archiv. 1970, 14, 829-844.

156. Hüflich G.: Interrelations between soil conditioners, the microflora and microbial activity. Zentralgat für Biol., Bakter., Zweite Naturwissenschaftliche-Abteilung. 1972, 127, 722-739.
157. Holmes R.M., Toth S.J.: Physico-chemical behaviour of clay-conditioner complexes. Soil Sci. 1957, 84, 479-487.
158. Holmes R.M., Toth S.J.: Soil conditioners - their effect on coarse - textured soil, crop yields and composition. Canad.J.Soil Sci. 1957, 37, 102-112.
159. Hoyt P.B.: The effect of soil conditioners on the growth of sugar beet in a sandy loam soil. Expl.Husbandry, 1968, 16, 70-72.
160. Hsu S.C., Wang S.T., Lin T.H.: Effects of soil conditioners on Taiwan soils. 1. Effect of zeolite on physico-chemical properties of soil. J.Taiwan Agric.Res. 1967, 16, 50-57.
161. Humrighausen E.: The moisture economy of soil as related to its structural conditions. (Investigations on the effects of the synthetic soil conditioner Rohagit S-7366). Proc. Int. Symp. Soil Structure 1959, 73-80.
162. Jacobson H.G.M., Swanson C.L.W.: Effect of soil type on duration of response of conditioner. Soil Sci. 1958, 86, 216-219.
163. Jamison V.C., Kroth E.M.: Available moisture storage capacity in relation to textural composition and organic matter content of several Missouri soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1958, 22, 189-193.
164. Janpeisov R., Popowa N.S., Mitrofanowa N.S.: Effect of polymers on conditioning and biological activity of Kazakhstan soils. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 453-458.

165. Jonawiczus A.A., Maslenkowa G.L., Rewut I.B.: Wlijanie nie-
kotorych chemiczeskich reagentow na strukturu i wodno-fizi-
czeskiye uslowija w poczwach. Agrochimija 1965, 5, 82-91.
166. Jones M.B., Martin W.P.: Methods of evaluating aggregate
stabilization by HPAN as it is affected by various inor-
ganic salts. Soil Sci. 1957, 83, 475-479.
167. Jones M.B., Pratt P.F., Martin W.P.: The effect of HPAN
and VAMA on the fixation and availability of potassium in
several Ohio soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc.1957, 21, 95-98.
168. Jordan W., Sampson A.J.: Effect of bitumen emulsion on soil
conditions. J.Sci.Fd.Agric. 1967, 10, 486-491.
169. Kaczyński N.A., Mosołowa A.I., Modina S.A.: Struktura
poczwy i opyt iskusstwiennogo wosstanowlenija jej. Techn.
w sielskomchoz. 1961, 10, 81-86.
170. Kaczyński N.A.: Suszcznost' strukturoobrazowanija w pocz-
wach i opyt iskusstwiennogo ostrukturiowanija poczw z pomosz-
czju polimierow. Roczn.Glebozn. 1962, XII, 61-83.
171. Kaczyński N.A., Mosołowa A.I., Tajmurazowa L.C.: Ispolzo-
wanije polimierow dla ostrukturiowanija i melioracii poczw.
Poczwow. 1967, 12, 98-106.
172. Kaczyński N.A., Mosołowa A.I.: The application of polymers
for artificial improvement of soil structure and meliora-
tion, Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 437-446.
173. Kalovoulos J.M.: The Italian soil conditioner „Flotal”.
Soil Sci. 1955, 80, 463-467.
174. Kaniszewski S.: Próby użycia Pianizolu do poprawy właści-
wości gleb lekkich przy uprawie warzyw. Ogrodnictwo 1972,
6, 170-172.
175. Kaniszewski S.: Wpływ syntetycznych substancji spienionych

formaldehydowo-mocznikowych na poprawę właściwości fizycznych i żyzność gleby lekkiej. Roczn.Nauk. Roln. 1974, 100-A-2, 17-27.

176. Kaufmann H., Stracke P., Vorwerk R.: Bondenverbesserung durch Einsatz synthetischer Industrieprodukte. Dtsch. Gärtnerpost. 1970, 22, 5.
177. Kazó B.: Untersuchungen über die Bodenstrukture durch hochmolekulare Polymersubstanzen. Dtsch.Akad.Landwirtsch. Berlin 1958, 13, 261-270.
178. Kazó B., Elek E.: Etkezési paprika termésének alakulása talajszerkezet javító műanyag hatására. Agrok. es Talajt. 1960, 9, 123-130.
179. Kazó B.: Influence de la structure de la surface du sol sur capacité de rétention d'eau. Trans. 8-th Int.Cong.Soil Sci. 1964, B, 1-35, 234-236.
180. Kerczew G., Galeva V., Dilkova R.: Improvement of physical conditions of calcareous chernozem with alkylammonium chloride and polyethylene mulch. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 261-266.
181. Kijne J.W.: Influence of soil conditioners on infiltration and water movement in soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1967, 31, 8-13.
182. Knottnerus D.J.C.: Stabilisation of a wind erodible surface by hydro-seeding (Town refuse compost). Med.Fac. Landbouww. Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 73-78.
183. Koepke K., Hergenhan H.: Wirkungsweise von synthetischen Bodenverbesserungsmitteln auf einige physikalischen Bodeneigenschaften und ihre Auswirkung auf die Pflanzen. Dt. Akad. Landwirtsch.Wiss.Rat.Bodenfruchtbarkeit. 1971.

184. Kohl R.A., Taylor S.A.: Hydrogen bonding between carbonyl groups and Wyoming bentonite. Soil Sci. 1961, 91, 223-227.
185. Kolp D.G., Krause F.P., Lange W.: Effect of tallow alcohol added to soil on the tension, flow, and evaporation of soil water. Water Resources Res. 1966, 2, 213-222.
186. Koter M., Chodań J.: Wpływ osadów poflotacyjnych przemysłu metali nieżelaznych na plon gorczycy. Roczn.Nauk Roln. 1961, 82, 2, 489-500.
187. Kowsar A., Boersma, Jarman G.D.: Effects of petroleum mulch on soil water content and soil temperature. Soil Sci. Soc. Am.Proc. 1969, 33, 783-789.
188. Kretz R., Völker Th.: Bodenverbesserungsmittel auf Methacrylsäurebasis. Eine Untersuchung mit C-14 markierten Polyelektrolyten. Landwirtsch.Forsch. 1964, 17, 83-92.
189. Kulikow J.M.: Mulcze chemiczne jako środki regulujące właściwości wodno-ciepłne gleb, Izwiestija AN ZSRR, Ser. geograficz. 1967, 4, 59-64.
190. Kullmann A.: Verbesserung bodenphysikalischer Eigenschaften, besonders der Bodenstruktur, durch Produkte der chemischen Industrie. Fortschrittsber.Landwirtsch. 1964, 10, 1-64.
191. Kullmann A., Paul E.: Contribution on the formation of soil aggregates by several organic substances. Trans.Int. Symp. "Humus and Plant", Prague 1967, 213-216.
192. Kullmann A.: Stosowanie syntetycznych środków ulepszających glebę. Międz.Czasop.Roln. 1969, 13, 2, 54-58.
193. Kullmann A., Koepke K.: Über Laborversuche zum Flüssigmulchen mit einigen Bodenverbesserungsmitteln. A. Thaer.-Arch. 1969, 13, 283-289.

194. Kullmann A., Hergenhan H.: Über die Stabilisierung von Bodenaggregaten beim Flusigmulchen. A. Thaer - Arch. 1970, 14, 25-32.
195. Kullmann A.: Synthetische Bodenverbesserungsmittel. Veb. Dtsch.Landwirtsch. Berlin 1972, 1-132.
196. Kullmann A.: Zmiany właściwości fizycznych gleby pod wpływem mulczowania emulsją bitumiczną i znaczenie tego zabiegu przy uprawie ziemniaków wczesnych. Post. Nauk Roln. 1975, 1, 3-10.
197. Kullmann A., Schröder E.: Flusigmulchen mit Bitumenemulsion. Empfehlungen für die Praxis-agra,Adl, Berlin 1973, 14.
198. Kuznetsov M.S., Grygoriev V.Ya.: Improvement of erosion - preventive stability of soil by polymers. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 431-436.
199. La Mer V.K., Smellie R.H.: Theory of flocculation, subsidence and refiltration rates of colloidal dispersions flocculated by polyelectrolytes. Clay Mins. 1962, 9, 295-314.
200. La Mer V.K., Healy T.W.: Adsorption and flocculation reactions of macromolecules at the solid - liquid interface. Rew.Pure Appl.Chem. 1963, 13, 112-133.
201. Lande Cremer L.C.N. De La: Consequences of the use of straw as an organic amendement for soil amelioration. Landbouw. Tijdschrift 1975, 87, 116-120.
202. Larson W.E., Burrows W.C., Willis W.O.: Soil temperature, soil moisture and corn growth as influenced by mulches of crop residues. Trans. 7-th Int.Congr.Soil Sci., Madison 1960, 1, VI-29, 629-637.
203. Laskowski J., Kitchener J.A.: The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. J. Colloid Sci: 1969, 29, 670-679.

204. Law J.P.: The effect of fatty alcohol and a nonionic surfactant on soil moisture evaporation in a controlled environment. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1964, 28, 695-699.
205. Laws W.D.: The influence of soil properties on the effectiveness of synthetic soil conditioners. Soil Sci.Soc.Am. Proc. 1954, 18, 378-381.
206. Lehfeldt J. i inni: Wirkprinzipien und Anwendungsverfahren von Bodenverbesserungsmitteln zur Verbesserung physikalischer Bodeneigenschaften. A.-Thaer Archiv. 1972, 16, 281-300.
207. Lehfeldt J., Koepke K.: Einfluss der Stabilität von bitumen - Emulsionen auf die Filmbildung beim Flüssigmulchen. A.-Thaer Archiv. 1972, 16, 435-444.
208. Lehfeldt J., Kullmann A., Müller H.H.: Beziehungen zwischen Emulsionseigenschaften, Applikationstechnologie und Bodenoberflächenbeschaffenheit beim Flüssigmulchen. A.Thäer Archiv. 1973, 17, 513-522.
209. Lenvain J., De Boodt M., Suwardjo: An effective way in fighting soil erosion: promoting growth of young trees through plantpit treatment with soil conditioners. Med.Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 141-158.
210. Lenvain J., De Boodt M.: The effect of small quantities of hydrophobic soil conditioners on the decrease of evaporation and the beneficial development of *Vetiveria zizanioides* (L) Stapf in the tropics. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 159-168.
211. Lityński T.: Pyły kominowe cementowni jako nawóz potasowy. Postępy Nauk Roln. 1957, 4, 6, 37-42.
212. Lutz J.F.: Relation of free iron in the soil aggregation. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1936, 1, 43-45.

213. Lyles L., Schrandt R.L., Schmeidler N.F.: Commercial soil stabilizers for temporary and wind-erosion control. Trans. ASAE, 1974, 17, 1015-1019.
214. Mahmoud S.A. i inni: The effect of some soil amendements on chemical and microbiological properties of an alkali soil. Plant and Soil, 1969, 30, 1, 1-14.
215. Makled F.M.A., Gati F.: Vizsgálatok agyag-polimer, agyag-humusz és agyag-humusz-polimer kombinációju modellanyagok ion-adszorpció tulajdonságairól. Agrok. es Talajtan 1968, 17, 47-54.
216. Martin J.P.: Microorganisms and soil aggregation. I. Origin and nature of the aggregating substances. Soil Sci. 1945, 59, 163-174.
217. Martin W.P. i inni: Soil and crop responses from field application of soil conditioners. Soil Sci. 1952, 73, 455-471.
218. Martin W.P.: Status report on soil conditioning chemicals. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1953, 17, 1-9.
219. Martin J.P., Jones W.W.: Greenhouse plant response to vinyl acetate-maleic acid copolymer in natural soils and in prepared soils containing high percentages of sodium or potassium. Soil Sci. 1954, 78, 317-324.
220. Martin J.P., Aldrich D.G.: Influence of soil exchangeable cation ratios on the aggregating effects of natural and synthetic soil conditioners. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1955, 19, 50-54.
221. Martin J.P., Ervin J.C., Shephard R.A.: Decomposition and binding action of polysaccharides from *Azotobacter indicus* (Bejerinchia) and other bacteria in soil. Soil Sci.Soc.Am. Proc. 1965, 29, 397-400.

222. Martin J.P., Ervin J.O., Shephard R.A.: Decomposition of the iron, aluminium, zinc, and copper salts or complexes of some microbial and plant polysaccharides in soil. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1966, 30, 196-200.
223. Martin J.P.: Decomposition and binding action of polysaccharides in soil. Soil Biol.Biochem. 1971, 3, 33-44.
224. Maslenkowa G.L.: Issledowanie strukturoobrazujuszczich swojstw polimierow mietodom infrakrasnoj spiektroskopii. Biull. nauczno.techn.inform. po agron.fizikie. 1960, 8-9.
225. Maslenkowa G.L.: O miechanizmie iskusstwiennogo strukturoobrazowanija. Poczwow. 1961, 11, 31-36.
226. Maslenkowa G.L.: Fiziko-chemiczeskije osnovy iskusstwiennogo strukturoobrazowanija. Sb.tr. po agronomicz. fiz. 1962, 2.
227. Maslenkowa G.L., Rewut I.B., Russakowa F.N.: Wlijanije sostawa obmiennych kationow na prociesy protiekajuszczije pri iskusstwiennom strukturoobrazowanii w poczwiennych minieralach. Poczwow. 1965, 6, 73-79.
228. Maslenkowa G.L., Russakowa F.N.: Issledowanie adgezionnoj sposobnosti polimierow-strukturoobrazowatielej.[W] Tieorieticzeskije woprosy obrobotki poczw. Gidromieteoizdat, Leningrad 1972, 304-309.
229. McNeal B.L.: Effect of exchangeable cations on glycol retention by clay minerals. Soil Sci. 1964, 97, 96-102.
230. Mellaart E.A.R.: Mulch and microclimate. Significance of mulch and changes in the temperature regime which result from it. Med.Landbouww.Wageningen 1975, 75, s. 29.
231. Misztal M.: Próba określenia przydatności wybranych odpadów przemysłowych i kopalnianych jako materiałów zwiększających pojemność sorpcyjną gleby piaskowej. Ann.UMCS, s.E, 1971, 26, 167-186.

232. Mitsui S., Tensho K., Kurihara K.: Effect of soil conditioners in increasing phosphate availability. J.Soil Sci.Tokyo 1956, 26, 359-364, 435-439 (Abstracts).
233. Modina S.: Opyt ispolzowanija iskusstwiennych klejew dla ostruktuirowanija poczw. Poczwow. 1962, 3, 62-72.
234. Moldenhauer W.C., Gabriels D.M.: Some uses of soil stabilizers in the USA. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1972, 37, 3, 1076-1085.
235. Montgomery R.S., Hibbard B.B.: Theoretical aspects of the soil conditioning activity of polymers. Soil Sci. 1955, 79, 283-292.
236. Morin J., Agassi M.: A method to evaluate the efficiency of soil conditioners to fight water erosion. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 301-316.
237. Mortensen J.L., Martin W.P.: Microbial decomposition and adsorption of synthetic polyelectrolytes. Soil Sci. Soc. Am.Proc. 1954, 18, 395-398.
238. Mortensen J.L.: Adsorption of hydrolized polyacrylonitrile on kaolinite. I. Effect of exchange cation and anion. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1957, 21, 385-388.
239. Mortensen J.L.: Adsorption of hydrolized polyacrylonitrile on kaolinite. II. Effect of sodium electrolytes. Soil Sci. Soc.Am.Proc. 1959, 23, 199-202.
240. Mortensen J.L., Martin W.P.: Effect of soil-conditioner-fertilizer interactions on soil structure, plant growth, and yield. Soil Sci. 1958, 81, 33-46.
241. Mortland M.M.: Clay-organic complexes and interactions. Adv.Agr. 1970, 22, 75-117.
242. Mosołowa A.J.: Wlijanije polimierow na niekotoryje fizi-

czeskie i chemiczne własności gleby podzolistej
poczw i urodzaj jęczmienia. Dokł.Wyż.Szkoły, Biologicz.
Nauki 1970, 2, 100-106.

243. Mosołowa A.J.: Wpływy polimerów na strukturę gleby podzolistej poczw i urodzajność upraw rolniczych. Poczwow. 1970, 9, 54-64.
244. Murdock J.T., Seay W.A.: The effect of a soil conditioner on uptake of superphosphate by greenhouse wheat. Soil Sci. Soc.Am.Proc. 1954, 18, 97-98.
245. Murdock J.T., Namise N.: The effect of Krilium on the properties of soil. Reclam.Melior. 1956, 1, 30-31.
246. Mustafa M.A., Letey J.: The effect of two nonionic surfactants on aggregate stability of soils. Soil Sci. 1969, 107, 343-347.
247. Mustafa M.A., Letey J.: Effect of two nonionic surfactants on penetrability and diffusivity of soils. Soil Sci. 1971, 111, 95-100.
248. Myhre D.L., Sandford I.O.: Soil surface roughness and straw mulch for maximum beneficial use of rainfall by corn on a Blackland soil. Soil Sci. 1972, 114, 373-379.
249. Myhrman M.A., Evans D.D.: Hexadecanol in soil. Its locational stability and influence on modulus of rupture. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1969, 33, 203-205.
250. Namziłow N.B., Bubejew M.Ż.: Działanie polimerów na przeciwerozjonność urodzajność upraw rolniczych. Wiestn.Sielchoz.Nauki, 1968, 13, 20-24.
251. Nath t., Nagar B.R.: Effect of synthetic soil conditioners on the cation exchange capacity of soils and clays. Curr. Sci. 1959, 28, 193-194.

252. Nawrocki S., Kęsik T.: Wpływ iłowania bentonitami na plonowanie roślin i niektóre właściwości gleby lekkiej. Ann. UMCS, s.E, 1969, 24, 179-186.
253. Neitzel H., Hallgans J.: Zum Einfluss des Polyacrylates Verdickung-AN auf die Aggregatstabilität humusarmer Lehmböden. Wiss. Z. Pädagog.Inst.Güstrow. 1968/69, 7, 63-68.
254. Nerpin S.W., Paksina S.M.: Kubowyje ostatki pierogonki spirtow kak effiektivnyje diepriessory fiziceskogo isparienija Poczwy. Dokł. WASCHNIZ, Moskwa 1965, 695-699.
255. Neumann R., Schmidt H.: Untersuchungen zur Verbesserung des Wasserhaushaltes leichter Böden durch Anwendung von Amino-plastschaum. Wiss.Z.Univ.Halle 1967, 26, 773-788.
256. Oleksynowa K.: Charakterystyka chemiczna cementowych pyłów odlotowych i ich wartość dla rolnictwa. Cement, Wapno, Gips. 1955, 3, 62-64.
257. Olsen S.R. i inni: Effect of hexadecanol on evaporation of water from soil. Soil Sci. 1964, 97, 13-18.
258. Opaliński C.: Syntetyczne środki melioracji gleb. Nowe Roln. 1963, 12, 21, 45-46.
259. Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1973, 145-155.
260. Packter A.: Interaction of montmorillonite clays with polyelectrolyte. Soil Sci. 1957, 83, 335-343.
261. Paganjas K.P.: Izmenienije svojstw oroszajemowo sieroziema pod wlijaniem K-4, Poczwow. 1970, 12, 26-32.
262. Palissa A., Koepke E.: Über die bodenbiologische Wirkung einiger synthetischer Bodenverbesserungsmittel. Zbl.Bakteriol.Parasit.Infektionskrankh.Hyg. 1970, 125, 3, 273-288.
263. Parfitt R.L., Greenland D.J.: Adsorption of polysaccharides by montmorillonite. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1970, 34, 862-866.

264. Parfitt R.L., Greenland D.J.: The adsorption of polyethylene glycols on clay minerals. Clay Mins. 1970, 8, 305-316.
265. Peczkowski I.A., Echlakowa N.G.: Izmenieniye w agriegatnom sostawie poczw obrabatywanych szlakami. Tr. Sielch. Naucz. Inst. 1967, 3, 130-139.
266. Pelishek R.E., Osborn J., Letey J.: The effect of wetting agents on infiltration. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1962, 26, 595-598.
267. Peters D.B., Hagan R.M., Rodman G.B.: Available moisture capacities of soils as affected by additions of polyelectrolyte soil conditioners. Soil Sci. 1953, 75, 467-471.
268. Phipps R.H., Cochrane J.: The production of forage maize and the effect of bitumen mulch on soil temperature. Agric. Meteorol. 1975, 14, 399-404.
269. Pinck L.A., Dyal R.S., Allison F.E.: Protein-montmorillonite complexes, their preparation and the effects of soil microorganisms on their decomposition. Soil Sci. 1954, 78, 109-118.
270. Plank C.O., Martens D.C.: Amelioration of soils with fly ash. J. Soil Water Conserv. 1973, 4, 177-179.
271. Plas W.T., Capp J.P.: Physical and chemical characteristics of surface mine spoil treated with fly ash. J. Soil Water Conserv. 1974, 39, 119-121.
272. Potapow B.I.: Dinamika wodoprocznosti i miechaniczeskoj procznosti iskusstwiennoj struktury poczw. Poczwow. 1971, 12, 79-86.
273. Prtün H.: Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeit von Hygromull als chemische Begrünungshilfe. Sonderdruck aus Rasen und Rasenegräser, 1969, 6, 71-76.

274. Průn H.: Hygromull zu Gemüsekulturen unter Glas.Gemüse,
1970, 5, 134-135.
275. Pugh A.L., Vomocil J.A., Nielson T.R.: Modification of some
physical characteristics of soils with VAMA, ferric sulphate,
and triphenylsulphonium chloride. Agron. J. 1960, 52,
399-402.
276. Quirk J.P., Schofield R.K.: The effect of polyelectrolyte
concentration on soil permeability. J.Soil Sci. 1955, 6,
163-178.
277. Rabines Flores A.: Preliminary study on some saline soils
of Peru using a hydrophobic emulsion.Med.Fac.Landbouww.
Rijksuniv.Gent. 1972, 37, 3, 1066-1075.
278. Raney W.A.: Soil aggregate stabilizers.Soil Sci.Soc.Am.Proc.
1953, 17, 76-77.
279. Rasp H.: The influence of soil conditioners on structure
and yields in horticultural substrates. Zeit.Pfl.Ernähr.
Bodenkd., 1972, 133, 111-123.
280. Rewut I.B., Romanow I.A.: Agriegatnyj i mikroagriegatnyj
sostaw poczw pri iskusstwiennom ich ostrukturiwanji.Poczwow.
1966, 1, 60-65.
281. Rewut I.B., Maslenkowa G.L., Jonawiczus A.A.: Polymers and
surface-active substances for stabilizing soil conditions.
Trans. 7th Int.Cong.Soil Sci.Adelaide 1968, 1, 503-513.
282. Riaboklacz M.N., Sawicka M.N., Chomienko A.D.: O wlijanii
polimernih prieparatow na fiziczeskije swojstwa poczw
i urožaj sielskochoziazstwiennyh rastieniej. Poczwow.1963,
6, 97-106.
283. Richard F.: Die Wirkung von „Krilium“ in neutralen und sa-
ueren Ton- und Staubböden.Proc.Int.Symp. Soil Structure,
Gent. 1958, 97-102.

284. Richard F., Chausson J.S., Surber E.: Der Einfluss der Wasserbindung und der Bodenstruktur auf das Wachstum von Fichtenkeimlingen. Mitt.d.Schw.Ansalt.forstl. Versuchswesen 1958, 34, 1-33.
285. Rigole W., De Bisschop F.: The formation of adhesive links between granular particles by means of emulsions. Med.Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1973, 37, 3, 938-954.
286. Romanow I.A.: Wlijanije polimierow na urožaj ozimoj pszenicy. Biull.nauczno-techn.inf. po agron.fiz. WASCHNIZ, 1960, 8-9.
287. Romanow I.A.: Wlijanie obmiennych kationow na agriegatnyj i mikroagriegatnyj sostaw poczw pri iskusstwiennom ich ostrukturiwanji. Sb.tr.-agron.fizikie 1967, 14, 179-183.
288. Roy B., Chatterjee B.N.: Fertility building with soil conditioners in the light soils of Nadia district of West Bengal. Ind.Soc.Soil Sci. 1971, 1, 789-795.
289. Ruehrwein R.A., Ward D.W.: Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. Soil Sci. 1952, 73, 485-492.
290. Russell E.W.: Trans.3rd Intern.Cong.Soil Sci. Oxford 1935, 1, 26-29, (Abstracts).
291. Russell E.W.: Soil structure and soil tilth. [W] Soil Conditions and Plant Growth. 10th Ed., 1973, Chapter 21, 479-513.
292. Russell E.J.: Soil Conditions and Plant Growth. New York 1950, 397-420.
293. Sadones M. i inni: The effect of surfactants on the distribution of soil conditioners in soil. Med.Fac.Landbouww. Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 193-200.
294. Schahabi S., Schwertmann U.: Der Einfluss von syntheti-

schen Eisenoxiden auf die Aggregation zweier Lössbodenhorizonte. Z. Pfl. Ernähr. Bodenkd. 1970, 125, 3, 193-204.

295. Schamp N., Huylebroeck J.: Physico-chemical interaction of polyacrylamide on clay particles. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1972, 37, 3, 923-937.
296. Schamp N., Van Wassenhove F.: Determination of benzo (a) pyrene in bitumen and crops grown on bitumen treated soils. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1972, 37, 3, 1107-1113.
297. Schamp N.: Chemicals used in soil conditioning. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent. 1976, 41, 1, 13-18.
298. Schwartz S.M., Freeman P.G., Russell C.R.: Soil conditioning properties of modified agricultural residues and related materials: II. Persistence of soil stabilizing activity as a function of type and extent of modification. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1958, 22, 409-414.
299. Seifert E.: Verregnung wasserhaltiger Kolloidsuspensionen. Z. f. Bewässerungswirtsch. 1967, 1, 26-39.
300. Sherwood L.V., Engibous J.C.: Status report on soil conditioning chemicals. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1953, 17, 9-16.
301. Sideri D.J.: On the formation of structure in soil and the formation of granular structure. Soil Sci. 1938, 46, 129-137, 267-271, 337-349.
302. Siegel O., Disselkamp Ch.: Untersuchungen über Wirkung und Bedeutung der Bodenbakterien. Mitt. Landwirtsch. Forsch. 1958, 11, 265-269.
303. Silva A.A. De., De Balbino L.R., De Brito F.V.: Correction de la structure de quelques sols du Portugal. 6-th Int. Congr. Soil Sci. Paris 1956, t.B. I-45, 315-320.
304. Sinha M.N., Gautam O.P.: Benedyne, a new synthetic soil

- aggregating chemical and plant growth stimulant increasing crop production: trials with wheat. Curr.Sci. 1967, 36, 311-312.
305. Skawina T.: Zastosowanie bentonitów w rekultywacji wyrobisk górnictwa podszadzkowego. Zakład Badań Naukowych GOP-PAN w Zabrze. Biuletyn 5, Sympozjum Rekultywacji Terenów Po-przemysłowych, Katowice 1963, 157-165.
306. Skorodumowa L.N.: Ispolzowanie nowych polimernih prieparatow w sielskomchoziajstwie. Plast. Masy 1971, 10, 56-57.
307. Smith H.E. i inni: Soil conditioning properties of modified agricultural residues and related materials: I. Aggregate stabilization as a function of type and extent of chemical modification. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1958, 22, 405-409.
308. Soldatow W.S., Terentiew W.M., Peryszkina N.G.: Iskusstvien-nyje pitatielnyje sriedy dla rosta rasteniej na osnowie jonoobmiennych materialów. Agrochimja 1969, 2, 101-108.
309. Špiřík F.: K otázce využití polyelektrolytů při rekultivaci výsypek složených z šedých z jilu. Véd.pr.vyzk. Ust. Melioraci w Praze, 1969, 10, 45-59.
310. Špiřík F.: Využití polyelektrolytů při rekultivaci výsypek. Véd.Pr.vyzk. Ust. Melioraci ve Zbraslavi, 1971, 11, 107-124.
311. Starzyński K.: Syntetyczne substancje strukturotwórcze. Postępy Nauk Roln. 1954, 4, 128-135.
312. Starzyński K., Kazimierczak J.: Wpływ syntetycznych substancji strukturotwórczych na właściwości fizyczne gleb i plon roślin. Zesz.Nauk.SGGW, Warszawa 1959, 3, 81-112.
- 312a. Stefanovits P.: Investigations on soil structure and efficiency of soil conditioner by means of artificial aggregates. Agrartud. Egyet. Köz. 1970, 2, 285-294.

- 312b. Stefanovits P.: Comparison of the effects of sodium-polyacrylate, iron sulphate, and resin preserving and improving soil structure. *Agrartud.Egyet. Közl.* 1971, 2, 311-319.
313. Stefanson R.C.: Polyvinyl alcohol as a stabilizer of surface soils. *Soil.Sci.* 1973, 115, 420-428.
314. Stefanson R.C., Soil stabilization by polyvinyl alcohol and its effect on the growth of wheat. *Aust.J.Soil Res.* 1974, 12, 59-62.
315. Stefanson R.C.: The fate of polyvinyl alcohol in soils. *Soil Sci.* 1975, 119, 426-430.
316. Stracke W., Bora A.: Bedeutung und Möglichkeiten des Einsatzes von Bodenverbesserungsmitteln zur Erhöhung der Bodenfruchtbarkeit. *Wiss. u. Praxis sozial Landwirtsch. u. Nahrungsgütswirtsch.* 1970, 3, 17-20.
317. Strickling E.: Effect of cropping systems and VAMA on soil aggregation, organic matter and crop yields. *Soil Sci.* 1957, 84, 489-498.
318. Strzemski M.: W sprawie zastosowania syntetycznych substancji strukturotwórczych na glebach lekkich. *Zeszyty Problemowe Nauki Polskiej, Zagosp. Gleb Lekkich, Mat. I Probl. Sesja Roln. PAN*, 1956, 305-308.
319. Swaby R.J.: The influence of humus on soil aggregation. *Soil Sci.* 1964, 97, 182-194.
320. Swanson C.L.W., Jacobson H.G.M.: Effect of aqueous solutions of soil conditioners chemicals on corn seedlings grown in nutrient solutions. *Soil Sci.* 1955, 79, 133-146.
321. Swanson C.L.W., Hanna R.M., De Roo H.C.: Effect of excessive cultivation and puddling on conditioner-treated soils in the laboratory. *Soil Sci.* 1955, 79, 15-24.

322. Szafnicki J.: W sprawie możliwości zużytkowania żużli wielkopiecowych w rolnictwie i przemyśle nawozów sztucznych. *Przem.Chemicz.* 1955, 11, 5, 223-228.
323. Szafranek R.C., Krauze A.: Wpływ odpadów przemysłowych wprowadzonych do gleb na plonowanie roślin uprawnych. *Roczn. Glebozn.* 1976, XXVII, 1, 89-101.
324. Szczypa J. i inni: The influence of some conditioners on soil properties. *Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent.* 1976, 41, 1, 389-396.
325. Sztatnow W.I., Szczerbakowa N.I.: Poliakrilamid i sopolimer-8 kak iskusstwiennyje poczwiennyje strukturoobrazowатели i kak azotnyje udobrienija. *Poczwow.* 1964, 10, 79-88.
326. Świącicki Cz.: Zastosowanie syntetycznych substancji emulsyjnych w rolnictwie. *Post.Nauk Roln.* 1969, 6, 3-10.
327. Taylor G.S., Martin W.P.: Effect of soil - aggregating chemicals on soils. *Agric.Eng.* 1953, 34, 550-554.
328. Taylor H.M., Vomocil J.A.: Changes in soil compressibility associated with polyelectrolyte treatment. *Soil Sci.Soc.Am. Proc.* 1959, 23, 181-183.
329. Terasawa S.: Effect of some soil conditioners manufactured in Japan on the physical properties of soils. *Bull.Inst. Agric.Sci. Tokyo*, 1968, 19, 197-228 (Abstracts).
330. Theng B.K.G., Greenland D.J., Quirk J.P.: Swelling in water of complexes of montmorillonite with polyvinyl alcohol. *Aust.J.Soil Res.* 1967, 5, 69-76.
331. Thum J.: Zur Wirkung von synthetischen Bodenverbesserungsmitteln auf die Gefügestabilität von Kippböden, A.-Thaer *Archiv.* 1973, 17, 3-15.

332. Tiulin A.F.: Woprosy poczwiennoj struktury w lesu. Poczwow. 1954, 1, 30-44.
333. Urban W.: Dočasná ochrana zemních svahu umělými prostředkami. Meliorace, Sb.UVTI, 1971, 7, 139-145.
334. Valoras N., Letey J., Osborn J.F.: Adsorption of nonionic surfactants by soil materials. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 1969, 33, 345-348.
335. Van der Toom J.: The biodegradation of vinyl polymers and plasticizers. Zbl.Bakt.Abt. 1969, 123, 101-107.
336. Vandevelde R., De Boodt M.: Reaction of soil textures on soil conditioning with an emulsion of bitumen and a solution of adhesive (PAM). Med.Fac. Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1972, 37, 3, 993-1013.
337. Vasyliiev E.V.: Lignin derivatives as basis for conditioner creation. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 55-60.
338. Verma S.M., Singh N.T.: Effect of some indigenous organic materials on soil aggregation. J.Indian Soil Sci.Soc. 1974, 22, 220-225.
339. Verplancke H., Hartmann R., De Boodt M.: The effect of soil conditioners on the water transmission properties of different textured soils. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41, 1, 211-218.
340. Vogel F.: Ergebnisse beim Einsatz von Schaumstoffen im Feldgemüsebau. Sonderdruck aus der Dtsch.Gartenbau 1968, 5.
341. Wahhab A., i inni: Effect of a synthetic polyelectrolyte on the chemical, physical, biological, and agronomic aspects of some Punjab soils. Soil Sci. 1956, 81, 139-150.
342. Wailert G.I., Paganjas K.P.: Wlijanie preparata V-4 na niekotoryje swojstwa tipicznowo sieroziemia i urožaj chłopczatnika. Sb.tr.agron.fizikie, 1970, 22, 119-125.

343. Waksmundzki A.: Adsorpcja - ogólne pojęcia i klasyfikacja
[W] Zjawiska powierzchniowe zachodzące w glebach. Ossoli-
neum 1973, 14-20.
344. Warkentin B.P., Miller R.D.: Conditions affecting the for-
mation of the montmorillonite-polyacrylic acid bond. Soil
Sci. 1958, 85, 14-18.
345. Warnawska N.W., Iłowska N.N., Moidawanowa J.C.: Nieko-
torejje dannyje opytow z iskusstwiennymi strukturoobrazowa-
tielami poczwy. Poczwow. 1967, 5, 36-41.
346. Watson C.L., Mc Neal B.L., Letey J.: The effect of surfac-
tants on the hydraulic conductivity of salt-affected soils.
Soil Sci. 1969, 108, 58-63.
347. Watson C.L., Letey J., Mustafa M.A.: The influence of liquid
surface tension and liquid-solid contact angle on liquid
entry into porous media. Soil Sci. 1971, 112, 178-183.
348. Weakly H.E.: The effect of HPAN soil conditioner on runoff,
erosion and soil aggregation. J. Soil Water Conserv. 1960,
15, 169-171.
349. Webster R.: The effect of sawdust, straw, compost and ma-
nure on the yield and chemical composition of strawberries
and on soil moisture, acidity and organic matter content.
Canad. J. Plant Sci. 1961, 41, 42-49.
350. Weeks L.E., Colter W.G.: Effect of synthetic conditioners
on erosion control. Soil Sci. 1952, 73, 473-484.
351. Werminghausen B.: Bedeutung der Schaumstoffe für Kultur-
substrate und Bodenverbesserung. Gartenwelt, 1973, 24,
515-516.
352. Wierszynin P.W.: K' woprosu ob iskusstwiennoj strukturie
pocz. Fizika poczw. Tr. MAP. Sielchozgid 1936, 45-57.

353. Wierszynin P.W.: Ob iskusstwiennych poczwiennych strukturo-obrazowatieljach. Poczwow. 1958, 10, 28-37.
354. Wierszynin P.W.: Problema iskusstwiennogo strukturoobrazowania. Sb.Tr. po agron.fiz. 1960, wyp. 8.
355. Will H.: Die Wirkung von Hygromull als Bodenverbesserungsmittel. Senduk, Landw.Forsch. 1969, 23, 1, 72-78.
356. Williams W.R.: Poczwowiedienije z osnovami ziemledienija. Sielchozgez. 1939.
357. Williams B.G., Greenland D.J., Quirk J.P.: Adsorption of polyvinyl alcohols by natural soil aggregates. Aust.J. Soil Res. 1966, 4, 131-144.
358. Williams B.G., Greenland D.J., Quirk J.P.: Effect of polyvinyl alcohol on the nitrogen surface area and pore structure of soils. Aust.J.Soil.Res. 1967, 5, 77-83.
359. Williams B.G., Greenland D.J., Quirk J.P.: Tensile strength of soil cores containing polyvinyl alcohol. Aust.J.Soil Res. 1967, 5, 85-92.
360. Williams B.G., Greenland D.J., Quirk J.P.: Water stability of natural clay aggregates containing polyvinyl alcohol. Aust.J.Soil Res. 1968, 6, 59-66.
361. Wolf F., Holzweissig J.: Zur hydrophobierung anorganischer Salze durch grenzflächenaktive Substanzen. Chem.Techn. 1966, 8, 477-480.
362. Woronjuk B.A., Orlikowa T.A., Jakowlew D.A.: Nowyje materiały dla mulczirowanija poczwy. Tr.WISCHOM, 1969, 54, 55-89.
363. Yesilsoy N.S.: Effect of molasses and sulphite liquor on the physical properties of soils and plant growth. Proc. Symp.: Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies. IAEA/FAO, Vienna 1968, 567-572.

364. Young A., Harris P.J.: Preliminary investigations into the biodegradability of polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate. Med.Fac.Landbouww.Rijksuniv.Gent. 1976, 41,1, 253-260,
365. Zacharow N.G. i inni: Nowyj sposób zakrieplenija podwiznych pieskow.Gosud.Izd.siel.choz. 1954.

SPIS TREŚCI	Str.
WSTĘP	5
PODSTAWY STOSOWANIA SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW DO ULEPSZANIA GLEB	6
AGREGACJA W NATURALNYM ŚRODOWISKU GLEBOWYM	9
PODZIAŁ, CHARAKTERYSTYKA I MECHANIZM DZIAŁANIA SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW ULEPSZANIA GLEB	18
Podziały syntetycznych środków do ulepszania gleb	18
Charakterystyka i mechanizm działania synte- tycznych środków do ulepszania gleb	23
Flokulatory	23
Substancje powierzchniowo czynne, detergenty	60
Emulsje bitumiczne i polimerów syntetycznych	70
Tworzywa sztuczne pienne	86
Wymieniacze jonowe (jonity)	89
Produkty odpadowe przemysłowe i inne	92
ODDZIAŁYWANIE SYNTETYCZNYCH ŚRODKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI GLEB I PLONOWANIE ROŚLIN	95
Oddziaływanie syntetycznych środków na strukturę gleby	97
Oddziaływanie syntetycznych środków na właści- wości wodno-powietrzne gleb	121
Oddziaływanie syntetycznych środków na właści- wości fizykochemiczne, chemiczne i biologicz- ne gleb	138
Oddziaływanie syntetycznych środków na plono- wanie roślin uprawnych	148
PODSUMOWANIE	161
PÍSMIENNICTWO	163

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięzłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin.

18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposobu opisywania agregacji gleby.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno porowatych i metody ich pomiaru.