

**POTENCJAŁ WODY W GLEBIE I ROŚLINIE
ORAZ METODY JEGO OZNACZANIA**

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

PROBLEMY AGROFIZYKI

28

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

PROBLEMY AGROFIZYKI

28

EDMUND ŚLUSARCZYK, EWA KOŚMIDER

**POTENCJAŁ WODY W GLEBIE I ROŚLINIE
ORAZ METODY JEGO OZNACZANIA**

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

1978

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował ZYGMUNT ZIEMKA

Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich—Wydawnictwo. Wrocław 1978

Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich—Wydawnictwo. Wrocław 1978.
Nakład: 400 egz. Objętość: ark. wyd. 2,20, ark. druk. 2,75. Papier
offset kl. III, 70 g, 61×86. Oddano do druku 22 VI 1978.
Druk ukończono w sierpniu 1978. Wrocławska Drukarnia Naukowa.
Zam. 2195/78 — M-10

Cena zł 15,—

WSTĘP

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie potrzebami wodnymi roślinności uprawnej. Jednak mechanizm zaopatrywania roślin w wodę jest niezwykle skomplikowany, ponieważ bierze w nim udział złożony biofizyczny system gleby.

Dla badania zachowania się wody w zamkniętym układzie gleba-roślina-atmosfera bardzo przydatnymi okazują się metody określania siły ssącej tkanek rośliny i ciśnienia wody glebowej w identycznych jednostkach porównywalnych między sobą (na przykład jednostki potencjału ciśnienia itp.). Pozwala to na bezpośrednią ocenę stanu uwodnienia w różnych punktach zamkniętego układu gleba-roślina.

W opracowaniu przedstawiono wybrane zagadnienia z zakresu zasad i metodyki badań potencjału wody w układzie gleba-roślina na podstawie dostępnej literatury. Celem opracowania jest ułatwienie stosowania wymienionych metod o charakterze integrującym w pracach badawczych, zmierzających do praktycznych rozwiązań w dziedzinie gospodarki wodnej dla potrzeb produkcji roślinnej.

ZARYS TERMODYNAMIKI CHEMICZNEJ (WEDŁUG R.O. SLATYERA)

Pojęcie potencjału chemicznego jest bardzo pomocne dla zrozumienia zasad ruchu wody i rozpuszczonych substancji w układach biologicznych. Wykorzystanie gradientu potencjału chemicznego jako siły przepływu w równaniach dyfuzji izotermicznej lub przewodnictwa, pozwala uzyskać szereg ilościowych zależności rozmieszczenia i przepływu wody w badanym układzie

Określenie potencjału chemicznego

Dla jednoskładnikowego układu II zasadę termodynamiki można zapisać w formie [24]:

$$dE = TdS - PdV, \quad (1)$$

gdzie

- E - energia wewnętrzna,
- T - temperatura absolutna,
- S - entropia,
- P - ciśnienie,
- V - objętość.

Jeśli w układzie wieloskładnikowym liczba moli substancji pozostaje stała, to różniczkę zupełną energii wewnętrznej można zapisać jako funkcję S, V i n_i :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i, \quad (2)$$

gdzie

- n_i - liczba moli danego składnika w rozpatrywanym układzie, n_j - liczba moli składników nie włączonych do sumowania.

Zależność pomiędzy funkcjami termodynamicznymi (E, S) a parametrami stanu (P, T, V) można znaleźć dzieląc równania (1) i (2) kolejno przez dS i dV, i porównując otrzymane wyrażenia. Otrzymuje się:

$$\left|\frac{\partial E}{\partial S}\right| = T, \quad (3)$$

$$\left|\frac{\partial E}{\partial V}\right| = -P. \quad (4)$$

Potencjał chemiczny i-tego składnika w układzie określa się jako pochodną cząstkową funkcji termodynamicznej (w tym przypadku energii wewnętrznej) na podstawie liczby moli tego składnika:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}. \quad (5)$$

Równanie (2) przyjmie teraz postać

$$dE = TdS - PdV + \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Inna funkcja termodynamiczna, zwana energią swobodną Gibbsa, entalpią swobodną lub potencjałem termodynamicznym, wyrażona jest wzorem

$$G = E + PV - TS. \quad (7)$$

Po zróżniczkowaniu tego wyrażenia i podstawienia do niego wzoru (6) otrzymuje się:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8)$$

Dzieląc to wyrażenie przez dn_i przy stałych T , P , n_j , otrzymuje się inną ważną zależność termodynamiczną:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i, \quad (9)$$

gdzie

$\bar{G}_i$ - cząstkowa molarna entalpia swobodna (cząstkowa wielkość molowa określa udział jednego mola i -tego składnika w danej wielkości termodynamicznej).

Potencjał chemiczny μ_i składnika i -tego jest równy zmianie potencjału termodynamicznego (entalpii swobodnej) w układzie z n_i molami tego składnika, jeśli T, P i n_j pozostają stałe. Potencjał chemiczny jest wielkością intensywną (mierzalną w punkcie), jak temperatura i ciśnienie. Różnica między potencjałami chemicznymi danego składnika w dwóch fazach wyznacza kierunek spontanicznej dyfuzji tego składnika - z fazy o wyższym potencjale chemicznym do fazy o niższym potencjale. Dlatego też potencjał chemiczny ma istotne znaczenie jako czynnik określający ruch wody i substancji w niej rozpuszczonych, zarówno w glebie, jak i w roślinie.

Rozpatrując T , P i n_i jako zmienne niezależne można otrzymać wyrażenie na różniczkę zupełną:

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i. \quad (10)$$

Pochodne cząstkowe potencjału chemicznego μ_i , występujące po prawej stronie tego równania wyrazić można poprzez bardziej pomiarowo dostępne funkcje termodynamiczne.

W tym celu równanie (8) należy podzielić przez dT przy stałych P , n_i , co daje:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\bar{S}_i, \quad (11)$$

skąd wynika:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\bar{S}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i}, \quad (12)$$

gdzie

$\bar{S}_i$ - cząstkowa molarna entropia.

W podobny sposób, dzieląc równanie (8) przez dP przy stałych T, n_i , można otrzymać:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}, \quad (13)$$

gdzie

$\bar{V}_i$ - cząstkowa molowa objętość i-tego składnika.

Wstawiając wzory (12) i (13) do wzoru (10) oraz biorąc pod uwagę równość $N_i = [(n_i + \sum n_j)] n_i$, gdzie N_i - ułamek molowy i-tego składnika, otrzymujemy:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \sum \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T, P, n_j} dN_i. \quad (14)$$

Zarówno w tym, jak i w równaniu (10) sumuje się ułamki molowe tylko tych składników układu, których liczba moli ulega zmianie.

Potencjał chemiczny, potencjał wodny i roztwory wodne

Warunkiem równowagi termodynamicznej i-tego składnika między fazą ciekłą i gazową jest równość jego potencjałów chemicznych w tych fazach, tj.:

$$\mu_i (\text{ciecz}) = \mu_i (\text{gaz}). \quad (15)$$

Dla gazu idealnego równanie stanu można zapisać:

$$\bar{V}_i = RT/p_i \quad (16)$$

gdzie

p_i - cząstkowe ciśnienie fazy gazowej i-tego składnika,

R - uniwersalna stała gazowa.

Podstawiając wzór (16) do wzoru (13) i całkując w granicach od p_i^0 do p_i , otrzymamy:

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i} d\mu_i = \int_{p_i^0}^{p_i} \frac{RT}{p_i} dp_i, \quad (17)$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (18)$$

gdzie

μ_i^0 i p_i^0 - potencjał chemiczny i ciśnienie cząstkowe czystego i gazowego i-tego składnika w czystej fazie przy danej temperaturze i ciśnieniu.

Do roztworów idealnych stosuje się prawo Raoult'a, które mówi, że w idealnym roztworze ciśnienie cząstkowe składnika jest wprost proporcjonalne do jego ułamka molowego w cieczy, a stała proporcjonalności równa jest ciśnieniu pary czystej substancji:

$$p_i = N_i p_i^0, \quad (19)$$

gdzie

N_i - ułamek molowy i-tego składnika.

Potencjał chemiczny i-tego składnika w roztworze w stanie równowagi można zatem wyrazić poprzez ciśnienie cząstkowe pary tego składnika nad roztworem. Wstawiając wzór (19) do wzoru (18), otrzymujemy

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln N_i. \quad (20)$$

Dla roztworu doskonałego potencjał chemiczny i-tego składnika zależy od jego ułamka molowego. Dla roztworów nierzeczywistych można zapisać analogiczne równania, stosując współczynnik aktywności φ lub aktywność a ; równania poniższe definiują te wielkości:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \varphi N_i, \quad (21)$$

i

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i. \quad (22)$$

Jeżeli za i-ty składnik przyjmujemy wodę, wyrażenie $(\mu_i - \mu_i^0)$ stanowić będzie różnicę między potencjałem chemicznym wody w badanym systemie (roztworze czy gazie) i potencjałem chemicznym czystej wody przy tej samej temperaturze.

Równanie (17) może być zastosowane do powiązania potencjału chemicznego wody ze względnym ciśnieniem pary P/P_0 , a równania (19)-(22) można wykorzystać do ustalenia zależności między potencjałem chemicznym wody a ułamkiem molowym N_w i aktywnością a_w wody w roztworach wodnych. Prowadzi to do szeregu często wykorzystywanych, równoważnych sobie równań termodynamicznych:

$$(\mu_w - \mu_w^0) = RT \ln \frac{P}{P_0} = RT \ln a_w = RT \ln \varphi N_w. \quad (23)$$

Nie są to równania stanu, lecz jedynie równania równowagi, wiążące kilka równoważnych wielkości, a $\varphi = 1$ tylko dla roztworów doskonałych.

Wyrażenie $(\mu_w - \mu_w^0)$ ma szczególne znaczenie przy badaniu oddziaływań między wodą w roślinie i w glebie, ponieważ jest miarą zdolności wody, znajdującej się w danym punkcie układu, do wykonania pracy (w porównaniu ze zdolnością, jaką posiada czysta woda). Wprowadzono zatem nowe pojęcie - potencjał wody ψ , określony jako ilość energii zawartej w jednostce objętości wody $[\text{erg}/\text{cm}^3]$:

$$\psi = \frac{\mu_w - \mu_w^0}{\bar{V}_w}, \quad (24)$$

gdzie

$\bar{V}_w$ - cząstkowa molarna objętość wody.

Wymiar otrzymanego wyrażenia jest równy wymiarowi ciśnienia $[\text{erg}/\text{cm}^3 = \text{dyna}/\text{cm}^2]$, dlatego też może być wyrażony w barach bądź atmosferach. W niektórych przypadkach wygodniej jest stosować jako jednostkę $[\text{erg}/\text{mol}]$. W fizyce gleb częściej stosuje się nie cząstkową molarną, a cząstkową właściwą entalpię swobodną i wtedy jednostka potencjału jest $[\text{erg}/\text{gram}]$.

Te dwie funkcje związane są zależnością

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_w}\right)_{P,T,m_j} = \frac{1}{M_w} \left(\frac{\partial G}{\partial n_w}\right)_{P,T,n_j} = \frac{1}{M_w} \mu_w, \quad (25)$$

gdzie

m_w, n_w, m_j, n_j - odpowiednia masa i liczba moli wody i innych składników,

M_w - ciężar molekularny wody.

POTENCJAŁ WODY W GŁĘBIE

Termodynamiczne ujęcie zagadnień potencjału wody jest celowe z wielu względów. Pozwoliło ono na udoskonalenie fundamentalnych metod badawczych w fizyce gleb, a fizjologom roślin pozwoliło zrozumieć prawidłowości rządzące ruchem wody i pary wodnej w glebie oraz wnioskować o zaopatrzeniu roślin w wodę.

Jeśli stan wody zależy jedynie od ciśnienia hydrostatycznego, koncentracji roztworu i temperatury, to zdolność wody do wykonania pracy może być wyrażona poprzez entalpię swobodną (funkcję Gibbsa) $\bar{G}_w$, której forma różniczkowa według równania (10) jest następująca:

$$d\bar{G}_w = d\mu_w = \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial T}\right)_{P, n_s} dT + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial P}\right)_{T, n_s} dP + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial n_s}\right)_{T, P, n_j} dn_s, \quad (26)$$

gdzie

$\bar{G}_w = \mu_w$, n_s , n_j - liczby moli substancji rozpuszczonych,

P - ciśnienie objętościowe,

T - temperatura absolutna.

Ponieważ:

$$\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial T}\right) = -\bar{S}_w \quad \text{z (12)} \quad , \quad \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial P}\right) = \bar{V}_w \quad \text{z (13)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial n_s}\right) dn_s = \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right) dN_s,$$

gdzie N_s - ułamek molowy,

to równanie (26) można przy stałych T i P zapisać:

$$d\mu_w = -\bar{S}_w dT + \bar{V}_w dP + \sum \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right) dN_s, \quad (27)$$

przy czym sumowanie obejmuje wszystkie te substancje chemiczne, których liczba moli ulega zmianie.

Jednakże w glebach na wielkość $\bar{G}_w$ wpływają nie tylko temperatura, ciśnienie i koncentracja, lecz także siły związane ze szkieletem glebowym; w tym także napięcie powierzchniowe wody na granicy fazy woda-powietrze i siły utrzymujące wodę na naładowanych elektrycznie powierzchniach. Zewnętrzne pola sił, (na przykład grawitacyjne) także wpływają na wiel-

kość $\bar{G}_w$. Problem polega na takim wyborze zmiennych, by uwzględnić wszystkie czynniki wpływające na potencjał wody oraz by zmienne te można było utożsamić ze stosowanymi powszechnie wskaźnikami, na przykład z ciśnieniem ssącym, a przy pomiarach posługiwać się znanymi już metodami. Główna trudność tkwi w znalezieniu takiego wskaźnika zawartości wody, który by: po pierwsze - zadowalająco odzwierciedlał składowe wilgotności gleby, związane z działaniem napięcia powierzchniowego i adsorpcji, a po drugie, dawałby się zmierzyć przy pomocy metod zwykle stosowanych dla ich określenia. Pomijając wpływ pól zewnętrznych, można rozwinąć równanie (27), rozdzielając człony wyrażające bezpośredni wpływ na utrzymanie wody od członu opisującego działanie sił osmotycznych. Dla dowolnej zmiany, przy stałej objętości cząstek gleby (czyli dla gleb niepęczniejących) można zapisać:

$$d\mu_w = -\bar{S}_w dT + \bar{V}_w dP + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial c_s}\right)_{n_j, P, T} dc_s + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial \theta}\right)_{n_s, P, T} d\theta, \quad (28)$$

gdzie

C_s - koncentracja substancji rozpuszczonej, określająca ciśnienie osmotyczne $[\text{mol}/\text{cm}^3]$,

θ - objętościowa wilgotność gleby (w cm^3 wody na 1 cm^3 gleby).

I w tym przypadku dodaje się jedynie molarność tych składników, dla których liczba moli ulega zmianie. Pochodna $\frac{\partial \mu_w}{\partial \theta}$ określona jest dla takiej zmiany, podczas której liczba moli n_s wszystkich pozostałych składników jest stała.

W warunkach izotermicznych pierwszy człon prawej strony równania (28) zanika ($dT = 0$). Drugi człon opisuje wpływ ciśnienia atmosferycznego (zewnętrznego). Człon ten jest istotny w przypadkach, gdy istnieją różnice ciśnień w badanym punkcie gleby i w atmosferze; w glebach nie nasyconych wodą może być on opuszczony. Człon trzeci reprezentuje składową osmotyczną siłę zatrzymywania wody w glebie lub potencjał osmotyczny i można go związać z ciśnieniem osmotycznym. Jeżeli na przykład roztwór glebowy znajduje się w osmometrze, to wpływ zmieniającej się koncentracji substancji rozpuszczonej na potencjał chemiczny można zrównoważyć ciśnieniem przyłożonym do membrany osmometru, przepuszczalnej

dla wody, a nieprzepuszczalnej dla substancji rozpuszczonych. Przy dowolnej koncentracji strumień objętościowy będzie równy zeru, jeśli ciśnienie przyłożone do roztworu (P^{eq}) podwyższa potencjał chemiczny $[\mu_w(C_s)]$ do potencjału swobodnej czystej wody (μ_w^0). W ten sposób

$$\int_{\mu_w(C_s)}^{\mu_w^0} d\mu_w = \int_{P^0}^{P^{eq}} \bar{V} dP, \quad (29)$$

czyli

$$[\mu_w(C_s) - \mu_w^0] = \bar{V}_w (P^0 - P^{eq}) = -\bar{V}_w \pi, \quad (30)$$

gdzie $P^{eq} - P^0$ - nazywamy ciśnieniem osmotycznym π .

Wartość tego wyrażenia w glebach niezasolonych oraz przy dużej zawartości wody jest zazwyczaj mała, tak, że w niektórych przypadkach można ją pominąć. Jednakże przy wartościach ψ bliskich - 15 barów, bywa ona istotną częścią potencjału wodnego. W glebach zasolonych - właśnie potencjał osmotyczny odgrywa główną rolę.

Ostatni składnik prawej strony równania (28), opisujący wpływ sił sorbcyjnych związanych z granicami faz ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz, to potencjał macierzysty. Może on być wyrażony w sposób analogiczny do poprzedniego członu, to znaczy jako równoważnik ciśnienia macierzystego.

W tym przypadku wpływ zmieniającej się wilgotności na potencjał chemiczny wody glebowej może być zrównoważony ciśnieniem przyłożonym przez membranę, przepuszczalną dla wody i substancji rozpuszczalnych, lecz nieprzepuszczalną dla cząstek szkieletu glebowego (na przykład w membranowym aparacie ciśnieniowym). W takim układzie strumień wody glebowej przepływającej przez membranę jest równy zeru, jeśli ciśnienie przyłożone od strony gleby (P^{eq}) podwyższa potencjał chemiczny wody glebowej $[\mu_w^i(\theta)]$ do takiej wartości, jaką posiada czysty roztwór glebowy (μ_w^0). Można w tym przypadku napisać

$$\int_{\mu_w^i(\theta)}^{\mu_w^0} d\mu_w = \int_{P^0}^{P^{eq}} \bar{V}_w dP \quad (31)$$

lub

$$\left[\mu_w'(\theta) - \mu_w^0 \right] = \left[\mu_w^{\text{osm}}(\theta) - \mu_w^0 \right] = \bar{V}_w (P^0 - P^{\text{eq}}) = \bar{V}_w \pi. \quad (32)$$

Kreski oznaczają tu, że potencjał chemiczny wody po obu stronach membrany zawiera składową osmotyczną $\bar{V}_w \pi$, która jednakże redukuje się, gdy liczymy różnicę $\left[\mu_w'(\theta) - \mu_w^0 \right]$.

Symbol π oznacza ciśnienie macierzyste.

Dla celów praktycznych, równanie (28) można zatem zapisać

$$d\mu_w = \bar{V}_w dP - \bar{S}_w dT - \bar{V}_w d\pi + \bar{V}_w d\alpha. \quad (33)$$

Jeśli temperatura pozostaje stała, a stan układu zmienia się od stanu czystej, swobodnej wody przy ciśnieniu atmosferycznym do pewnego określonego stanu gleby, przy którym sumaryczne ciśnienie działające na wodę glebową ma inną wartość, równanie (33) może być zapisane zarówno dla stanu początkowego, jak i dla końcowego, a różnica potencjałów chemicznych wynosić będzie:

$$\Delta\mu_w = (\mu_w - \mu_w^0) = \bar{V}_w \Delta P - \bar{V}_w \Delta\pi - \bar{V}_w \Delta\alpha. \quad (34)$$

Ponieważ ΔP , ΔT , $\Delta\alpha$ są mierzone w stosunku do swobodnej, czystej wody, to równanie można zapisać:

$$\frac{\Delta\mu_w}{\bar{V}_w} = P + \alpha = \psi, \quad (35)$$

gdzie

ψ - potencjał wodny, zdefiniowany równaniem (24).

Stosując inne oznaczenie i przyjmując, że składowe równania (35) są komponentami potencjału możemy zapisać:

$$\psi = \psi_p + \psi_m + \psi_s, \quad (36)$$

gdzie

ψ_p - potencjał ciśnieniowy,

ψ_m - potencjał macierzysty,

ψ_s - potencjał osmotyczny roztworu.

Jedni autorzy nazywają potencjałem wody wielkością $\Delta\mu_w$, inni - wielkością $\Delta\mu_w/\bar{V}_w$, przy czym w obu przypadkach posługują się symbolem ψ .

Powyższe rozważania nie będą wyczerpujące, jeśli nie uwzględnimy wpływu pola grawitacyjnego na potencjał wody. Zazwyczaj w termodynamice przyjmuje się tożsamość $\mu_w = G_w$ pod warunkiem, że w układzie zmieniają się jedynie ciśnienie, temperatura i skład chemiczny; chociaż niektórzy autorzy uwzględniają także działanie zewnętrznych pól sił.

W polu grawitacyjnym, przy określonej temperaturze

$$\frac{\Delta G_w}{V_w} = \Psi = \psi + \psi_g, \quad (37)$$

gdzie

Ψ - całkowity potencjał,

ψ_g - składowa grawitacyjna, czyli potencjał grawitacyjny równy

$$M_w g \cdot h / \bar{V}_w \quad (\text{gdzie } M_w \text{ wyrażone w gram/mol}).$$

W glebach nasyconych można opuścić wielkość ψ i przyjąć dla celów praktycznych $\psi = \psi_g$.

Potencjał wody glebowej można zdefiniować opierając się na zasadach mechaniki [14]. W glebie istnieją pewne pola sił, z którymi związana jest energia potencjalna, zgromadzona w jednostkowej masie (lub objętości) wody. Jeśli na masę m wody działa w punkcie k ze strony pola siła $\vec{F}_k$, powodująca przemieszczenie tej masy o wektor długości, wówczas potencjał pola w punkcie k wynosi:

$$\psi_k = - \int \frac{\vec{F}_k}{m} \cdot d\vec{l}. \quad (38)$$

Woda glebowa znajduje się jednocześnie pod działaniem kilku pól sił (osmotycznych, adhezyjnych, grawitacyjnych i innych), więc całkowity potencjał będzie sumą wszystkich potencjałów:

$$\Psi = \sum_k \psi_k = \sum_k \left(- \int \frac{\vec{F}_k}{m} \cdot d\vec{l} \right). \quad (39)$$

W stanie równowagi wypadkowa działających sił jest równa zero, stąd:

$$\Psi = \sum_k \left(- \int \frac{\vec{F}_k}{m} \cdot d\vec{l} \right) = - \int \left(\sum_k \frac{\vec{F}_k}{m} \right) \cdot d\vec{l} = - \int 0 \cdot d\vec{l} = 0 + \text{const.} \quad (40)$$

Warunkiem równowagi jest więc stałość potencjału. Dla wody glebowej powyższe rozważania są słuszne jedynie przy założeniu niezmienności

temperatury i koncentracji substancji rozpuszczonych w wodzie glebowej. Wyszczególniając składniki sumy we wzorze (39) mające swe źródła w różnych polach sił (grawitacyjnym, osmotycznym itd.), otrzymamy składowe całkowitego potencjału:

$$\Psi = \psi_m + \psi_s + \psi_p + \psi_g, \quad (41)$$

gdzie

ψ_m - potencjał macierzysty,

ψ_s - potencjał osmotyczny,

ψ_p - potencjał ciśnieniowy,

ψ_g - potencjał grawitacyjny.

Wyniki uzyskane tą drogą są identyczne z wynikami otrzymanymi z rozważań termodynamicznych, np. dla pola grawitacyjnego mamy

$$\psi_g = - \int \frac{\vec{F}}{m} \cdot d\vec{h} = - \int \frac{\vec{m} \cdot \vec{g}}{m} \cdot dh = g\Delta h, \quad (42)$$

przy czym g jest wartością przyspieszenia ziemskiego, a h - zmianą w położeniu masy n względem określonego poziomu odniesienia. Otrzymany tą drogą potencjał grawitacyjny wyrażony jest w [erg/gram], uprzednio we wzorze (37) wyrażony był w [erg/cm³], lecz jednostki te są związane ze sobą prostą zależnością (25). Rozważając pozostałe pole sił można określić inne składowe potencjału wody. Jednakże analiza wektorowa jest niejednokrotnie trudna, a nawet niemożliwa do przeprowadzenia, ponieważ trudno jest określić wielkość i kierunek siły, działającej w danym punkcie, stąd też posługiwanie się potencjałami jest wielkim ułatwieniem bez upraszczania zagadnienia.

Ostatnio Międzynarodowy Komitet Gleboznawczy przyjął następujące określenia potencjału wodnego i jego składowych /6/.

Całkowity potencjał wody glebowej - jest to ilość pracy, którą należy wykonać na jednostkę ilości czystej wody, by w sposób odwracalny i izotermiczny przetransportować nieskończenie małą ilość wody ze zbiornika czystej wody, będącego pod ciśnieniem atmosferycznym na określonej wysokości npm., do zbiornika wody glebowej, znajdującego się w badanym punkcie.

Całkowity potencjał wody glebowej (lub krócej potencjał wody glebo-

wej) może być podzielony na części w ten sposób, że suma składników równa jest całkowitemu potencjałowi. Całkowity potencjał wody glebowej przedstawiamy w jednostkach energii na jednostkę masy, objętości lub na mol.

Potencjał osmotyczny - jest to ilość pracy, którą należy wykonać na jednostkę ilości czystej wody, ażeby przetransportować w sposób izotermiczny i odwracalny nieskończenie małą ilość wody ze zbiornika czystej wody na określonym poziomie przy ciśnieniu atmosferycznym, do zbiornika zawierającego roztwór identyczny pod względem składu z wodą glebową (w rozważanym punkcie), lecz pod innymi względami identyczny ze zbiornikiem odniesienia.

Potencjał grawitacyjny - jest to ilość pracy, którą należy wykonać na jednostkę ilości czystej wody, ażeby nieskończenie małą ilość wody przenieść izotermicznie i odwracalnie ze zbiornika zawierającego roztwór identyczny składem z wodą glebową, będącego na dokładnie określonym poziomie i pod ciśnieniem atmosferycznym, do podobnego zbiornika na poziomie rozważanego punktu.

Potencjał macierzysty (kapilarny) - jest to ilość pracy, jaką należy wykonać na jednostkę ilości czystej wody, by w sposób odwracalny i izotermicznie przenieść nieskończenie małą ilość wody ze zbiornika zawierającego roztwór identyczny w składzie z wodą glebową, będącego na poziomie i pod zewnętrznym ciśnieniem takim, jak w badanym punkcie, do wody glebowej.

Potencjał ciśnieniowy. Składnik ten może być brany pod uwagę jedynie wtedy, gdy zewnętrzne ciśnienie gazu różni się od ciśnienia atmosferycznego, np. w aparacie membranowym. Rozszerzoną definicję potencjału ciśnieniowego podano w pracy /26/.

Bardziej wyczerpujące przedstawienie teoretycznych podstaw pomiarów potencjału wody glebowej można znaleźć w opracowaniu P. Kowalika /14/.

POTENCJAŁ WODY W ROŚLINIE

Terminologia opisująca stan wody w roślinie winna uwzględniać główne grupy sił działających na wodę, powodujących jej ruch. Siły te winny być

mierzone eksperymentalnie, co wiąże się ściśle z procesem transportu wody przez roślinę i jej funkcjami fizjologicznymi. Ustalenie odpowiedniej terminologii jest więc zadaniem niezwykle skomplikowanym, stąd też konieczne jest przyjęcie pewnych uproszczeń [24]. Pierwszym z nich jest założenie, że "typowa" komórka roślinna jest idealnym osmometrem, składającym się z elastycznej ścianki komórkowej (której grubość można pominąć), pojedynczej półprzepuszczalnej "membrany" (jest to cytoplazma z plazmolemą i tonoplastem, której grubość także pomija się) i wreszcie wakuoli, zawierającej roztwór wodny, którego zachowanie podlega prawom gazu doskonałego. Chociaż powyższe założenie w znacznej mierze upraszcza zagadnienie, niemniej jednak dla wielu komórek, a także tkanek, nie podważa celowości samej koncepcji.

Dla tak zdefiniowanej idealnej komórki, różnica między potencjałem chemicznym wody wewnątrz (μ_w^w) i na zewnątrz (μ_w^z) komórki, określona jest tylko różnicą ciśnień hydrostatycznych (ΔP) i aktywnością wody ($RT\Delta \ln a_w$) wewnątrz i na zewnątrz komórki. Można więc zapisać:

$$\Delta \mu_w = \mu_w^w - \mu_w^z = \bar{V}_w \Delta P + RT \Delta \ln a_w, \quad (43)$$

gdzie

- μ_w - chemiczny potencjał wody [erg/mol],
- $\bar{V}_w$ - cząstkowa molarna objętość wody [cm³/mol],
- P - ciśnienie hydrostatyczne [dyna/cm²],
- R - stała gazowa,
- T - temperatura absolutna.

W stanie równowagi ($\mu_w^z = \mu_w^w$) równanie to wyznacza ciśnienie osmotyczne π w osmometrze, w którym dla roztworów idealnych $a_w = N_w$ (gdzie N_w - ułamek molowy wody):

$$P = \pi = \frac{-RT}{\bar{V}_w} \ln N_w \cong \frac{RT}{\bar{V}_w} \ln N_s \cong RT c_s, \quad (44)$$

$RT c_s$ - wyrażenie ciśnienia osmotycznego,

N_s i c_s - ułamek molowy i koncentracja rozpuszczonego nieelektrolitu.

Jeśli na zewnątrz komórki znajduje się wolna woda, człon $(\mu_w^w - \mu_w^z) \bar{V}_w$ przedstawia potencjał wody ψ wyrażony:

$$\psi = P - \pi$$

lub inaczej

$$\psi = \psi_p + \psi_s, \quad (45)$$

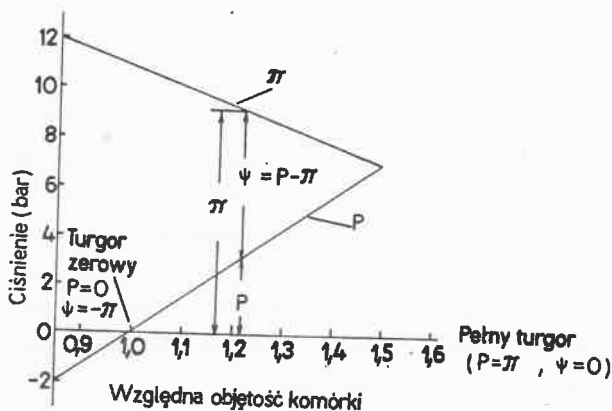
gdzie

ψ_p - potencjał ciśnieniowy, równy ciśnieniu turgorowemu,

$\psi_s = -\pi$ - potencjał substancji rozpuszczonych, czyli potencjał osmotyczny.

Ponieważ potencjał czystej wody przyjmuje się równy zero, ψ_w w roślinach jest zazwyczaj ujemny. Jedynie w procesach guttacji przyjmuje on wartość dodatnią.

Zależność między ciśnieniem hydrostatycznym (turgorowym) P , ciśnieniem osmotycznym π i potencjałem ψ przedstawia rycina 1 [24].



Ryc. 1. Zależność między ciśnieniem turgorowym P , ciśnieniem osmotycznym π i potencjałem wody ψ dla idealnie osmotycznej komórki

Zwiększenie lub zmniejszenie objętości komórki może nastąpić w wyniku dopływu lub odpływu wody. Należy więc uwzględnić wpływ wilgotności objętościowej na potencjał ψ . Dla rzeczywistej komórki należy do równania (43) dodać jeszcze jeden człon, uwzględniający zmiany zawartości wody w komórce.

Otrzymamy wówczas równanie nieróżniczkowe w postaci:

$$d\mu_w = -\bar{S}_w dT + \bar{V}_w dP + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial c_s}\right)_{T,P,n_j,n_w} dc_s + \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial \theta}\right)_{T,P,n_s} d\theta, \quad (46)$$

analogiczne do równania (28) dla gleby; symbole tu użyte oznaczają takie same wielkości.

W stałej temperaturze, gdy stan układu zmienia się od stanu czystej swobodnej wody, do określonego stanu wody w roślinie, równanie (45) możemy zapisać zarówno dla stanu początkowego, jak i dla stanu końcowego, a różnica potencjałów analogicznie do równania (33) będzie wynosić:

$$\Delta\mu_w = \mu_w - \mu_w^o = \bar{V}_w \Delta P - \bar{V}_w \Delta \tau - \bar{V}_w \Delta \pi, \quad (47)$$

gdzie

P, τ, π - ciśnienia: hydrostatyczne, macierzyste i osmotyczne.

Ponieważ $\psi = \Delta\mu_w / \bar{V}_w$, to dla czystej wody będzie: $\psi = P - \tau - \pi$. Zapisując inaczej, otrzymamy:

$$\Psi = \psi_p + \psi_\tau + \psi_\pi, \quad (48)$$

gdzie

$\psi_p, \psi_\tau, \psi_\pi$ - odpowiednio potencjały ciśnienia, macierzysty i osmotyczny.

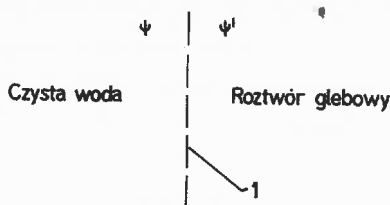
Wielkości te, podobnie jak poprzednie, mają wymiar energii dzielonej przez objętość [erg/cm^3]. ψ_p może mieć wartość dodatnią, lecz ψ_τ i ψ_π są zawsze ujemne, ponieważ obecność twardego szkieletu i substancji rozpuszczonej zmniejsza zdolność wody do przenoszenia pracy. Całkowity potencjał wody jest także ujemny lub równy zeru; dodatnie wartości posiada on w zjawisku guttacji i jemu podobnych. Potencjał grawitacyjny ψ_g w większości przypadków pomija się.

ZASADY I METODY POMIARU POTENCJAŁU WODY W GLEBIE I ROŚLINIE

Zależność między potencjałem wodnym ψ a ciśnieniem P jest wykorzystywana do praktycznego pomiaru potencjału. Przy pomiarach tych zakłada się stałość temperatury T i objętości właściwej $\bar{V}$.

Określenie potencjału wody glebowej za pomocą tensjometru
i aparatury membranowej

Zasadę pomiaru potencjału wody glebowej za pomocą tensjometru zilustrowano na ryc. 2 /14/.



Ryc. 2. Zasada pomiaru potencjału wody glebowej za pomocą tensjometru /14/ - 1 - półprzepuszczalna membrana

Roztwór glebowy oddzielony jest od czystej wody półprzepuszczalną przegrodą ścianki porowatego naczynia tensjometrycznego.

Należy rozważyć dwa przypadki:

a) Ścianka naczynia jest przepuszczalna dla roztworu glebowego, czyli dla wody i substancji w niej rozpuszczalnych, nieprzepuszczalna natomiast dla cząstek glebowych.

Stan równowagi charakteryzuje się równością potencjałów:

$$\psi' = \psi, \quad (49)$$

gdzie

ψ - potencjał wody w tensjometrze,

ψ' - potencjał wody roztworu glebowego,

czyli

$$\psi'_m + \psi'_g + \psi'_p + \psi'_\pi = \psi_m + \psi_g + \psi_p + \psi_\pi. \quad (50)$$

W warunkach izotermicznych i przy ciśnieniu atmosferycznym $\psi'_p = 0$. Ponieważ woda w naczyniu tensjometrycznym i woda w badanym punkcie gleby są na jednakowym poziomie, to $\psi'_g = \psi_g$. W stanie równowagi stężenia roztworów: glebowego i w naczyniu tensjometrycznym są równe i można je zapisać $\psi'_\pi = \psi_\pi$. Potencjał macierzysty swobodnej wody w naczyniu wynosi $\psi_m = 0$, wobec powyższego równanie (50) zredukuje się do równania:

$$\psi'_m = \psi_p. \quad (51)$$

Pomiar ciśnienia manometrem podciśnieniowym, jakim jest tensjometr, daje

bezpośrednie wartości ψ_m , wyrażone w jednostkach ciśnienia.

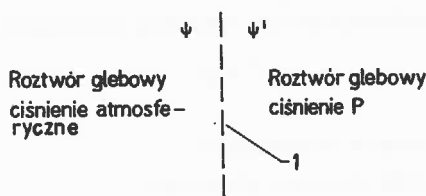
b) Sączek naczynia tensjometrycznego ma tak małe pory, że jest przepuszczalny dla wody, ale nieprzepuszczalny dla substancji w niej rozpuszczonych. W stanie równowagi otrzymamy w tym przypadku $\psi_x = 0$, a także analogicznie do przypadku a) $\psi_m = 0$ i $\psi'_g = \psi_g$. Równanie (50) przyjmie teraz postać:

$$\psi'_x + \psi'_m = \psi_p. \quad (52)$$

Odczyt z manometru daje zatem sumę dwóch potencjałów: osmotycznego i macierzystego.

Tensjometry są proste w użyciu, mają jednak tę wadę, że wymagają umieszczenia w glebie na stałe, a ich zakres pomiarowy jest niewielki - od 0 do 800 cm słupa wody. Stan równowagi osiągany jest powoli, przy czym trudno uniknąć zanieczyszczenia porów sączka cząsteczkami gleby, co wprowadza do pomiaru pewne błędy.

Idea działania aparatu membranowego jest podobna do tensjometru. Roztwór glebowy (ryc.3) jest w kontakcie z membraną, która jest dla



Ryc. 3. Zasada działania aparatu membranowego
1 - półprzepuszczalna membrana

niego przepuszczalna. Jeżeli na glebę działa ciśnienie P , woda glebowa przepływa przez membranę, znajdując się wtedy pod działaniem ciśnienia atmosferycznego.

W warunkach izotermicznych, w stanie równowagi, otrzymamy:

$$\psi'_g = \psi_g, \quad \psi'_x = \psi_x, \quad \psi_m = 0, \quad \psi_p = 0.$$

Z równania (50) wynika:

$$\psi'_m + \psi'_p = 0, \quad (53)$$

czyli

$$\psi'_m = - \psi'_p. \quad (54)$$

Wartość potencjału macierzystego może być uzyskana bezpośrednio z pomiaru ciśnienia w aparacie membranowym. Zakres pomiarowy tego aparatu wynosi od 1000 do 20 000 cm słupa wody.

Dla bardziej szczegółowego zapoznania się z zasadami pomiaru potencjału wody glebowej polecamy opracowanie P. Kowalika /14/.

Pomiar potencjału wodnego w glebie i roślinie za pomocą psychrometru termoelektrycznego

Psychrometr termoelektryczny. Ciśnienie pary wodnej jest czułym wskaźnikiem potencjału wody i zostało użyte zarówno do pomiaru całkowitego potencjału wody, jak i jego składników /4/. Pod względem fizjologicznym, ciśnienia pary są bliskie wartościom ciśnienia w stanie nasycenia, dlatego też metoda pomiaru musi być zdolna do wykrycia nawet bardzo małych zmian ciśnienia.

Związek między ciśnieniem pary wodnej a potencjałem wody jest następujący:

$$\psi_w = \frac{RT}{\bar{V}_w} \ln \frac{p}{p_0}, \quad (55)$$

gdzie

R - stała gazowa,

T - temperatura absolutna,

$\bar{V}$ - cząstkowa molarna objętość wody,

p - ciśnienie pary wodnej w tkance,

p_0 - ciśnienie pary czystej wody przy ciśnieniu atmosferycznym.

Porównaj równanie (18).

W przypadku zaistnienia równowagi między tkanką a fazą gazową, potencjał wody w tkance jest równy potencjałowi pary wodnej. Ciśnienie pary wodnej zmienia się znacznie ze zmianami temperatury, toteż metoda pomiaru wymaga kilku form kontroli temperatury, by zapewnić równowagę. Ograniczenie to czyni ją w zasadzie nieprzydatną do badań polowych.

Spanner /1, 4/ oraz Richards i Ogata /20/ opracowali metody pomiaru potencjału wody za pomocą psychrometru termoelektrycznego. Głównie

części składowe psychrometru to: termopara, pojemnik na próbkę, obwód elektryczny zawierający źródło prądu stałego i miernik napięcia oraz termostat.

Termopary budowano z konstantanu i P-chromalu /20/ lub bizmutu i bizmutu z cyną /13/. Średnica drutów termopary wynosiła kilka setnych części milimetra, a ich długość od 4 do 8 mm. Złącze pomiarowe powstaje w wyniku spojenia drucików miękkim lutem. Opór elektryczny takich termopar jest rzędu kilkudziesięciu omów. Pozostałe dwa spojenia - połączenie termopary z obwodem pomiarowym, utrzymywane w stałej temperaturze - są złączami odniesienia.

Pojemnik na próbkę jest niewielkim cylinderkiem, o średnicy 1-2 cm i wysokości 2-4 cm. Umieszcza się w nim próbkę glebową w stanie nie-naruszonym /20/ lub ścianki jego wykłada tkanką roślinną /4, 7/, w zależności od rodzaju wykonywanych pomiarów. Następnie mocuje się w nim termoparę, całość wkłada do próbki i po szczelnym zamknięciu umieszcza w termostacie.

Kontrolę temperatury w termostacie przeprowadzano z dokładnością 10^{-4} - 10^{-3} °C /2, 4, 7, 9-11, 13, 20, 21/.

Obwód elektryczny termopary typu Spannera składa się z dwóch części: jedna z nich zawiera źródło prądu stałego, który przepływając przez złącza chłodzi je (efekt Peltiera), druga - miernik siły elektromotorycznej lub układ kompensacyjny.

Dla termopary typu Richardsa /20/ zbędny jest obwód prądowy, ponieważ złącze pomiarowe chłodzi parująca woda, uprzednio na nim umieszczona.

W powietrzu glebowym próbki o danej wilgotności prężność pary wodnej jest ściśle określona, a związek między potencjałem wodnym a prężnością pary wyrażony jest równaniem (55).

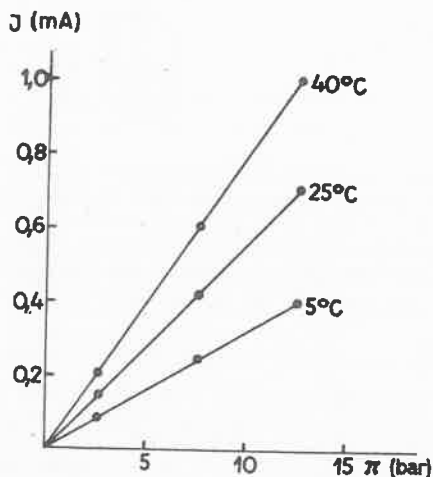
Prężność pary wodnej nad roztworem jest zależna od ciśnienia osmotycznego tego roztworu:

$$\pi \frac{V}{RT} = (1 - \frac{p}{p^0}), \quad (56)$$

gdzie π jest ciśnieniem osmotycznym roztworu.

Zależność tę wykorzystuje się do kalibrowania termopar. W tym celu pojemnik na próbkę wykłada się papierem filtracyjnym nasyconym roztworem KCl lub H_2SO_4 , umieszcza się w nim termoparę i całość zanurza do termostatu o określonej temperaturze. Złącza termopary chłodzi się, przepuszczając przez nie prąd (efekt Peltiera), aż do skroplenia na nim pary (punkt rosy). Złącza odniesienia pozostają w temperaturze termostatu. Następnie sporządza się krzywą kalibracji - zależność powstającej siły elektromotorycznej SEM (lub płynącego w termoparze prądu J) od ciśnienia osmotycznego roztworu.

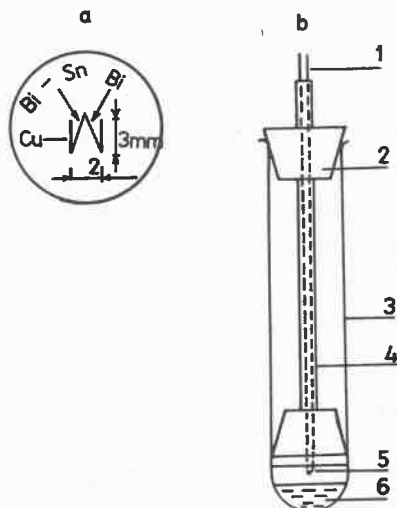
Klute i Richards /13/ podają dla jednej z termopar następujący wykres cechowania (ryc. 4).



Ryc. 4. Krzywe cechowania termopary dla trzech różnych temperatur

Wycechowana w ten sposób termopara gotowa jest do wykonywania pomiarów w próbkach glebowych lub roślinnych. Znając wielkość powstającej SEM (lub prądu) po umieszczeniu termopary w pojemniku z próbą glebową, z krzywej kalibracji dla danej temperatury odczytujemy potencjał wodny w glebie (w barach).

Jedną z modyfikacji psychrometru typu Spannera podają Korven i Taylor /12/, ryc. 5.

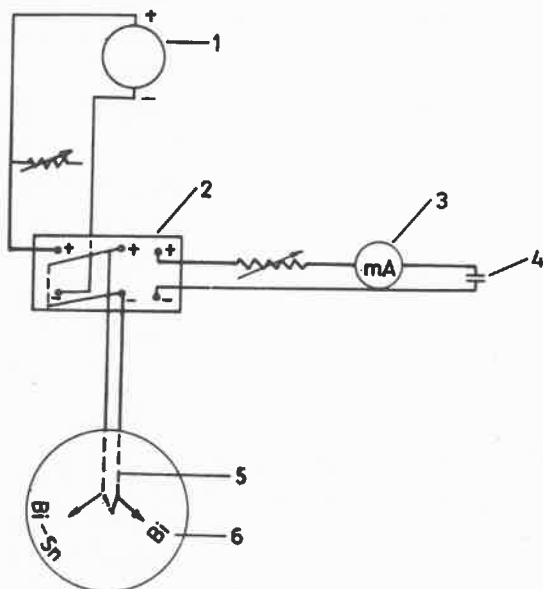


Ryc. 5. Schemat psychrometru /12/

- a) złącza termopary Bi-Sn - drut o składzie: Bi-95%, Sn-5%, ϕ drutu 0,035 mm, Cu - przewody miedziane
- b) termopara w pojemniku z próbką: 1 - przewody miedziane, 2 - korek gumowy, 3 - probówka mosiężna, 4 - rurka plastikowa, 5 - termopara, 6 - roztwór lub próbka glebowa

Termopara Bi, Bi-Sn ma czułość około $120 \mu V/^{\circ}C$ to znaczy, że zmiana temperatury o $1^{\circ}C$ powoduje powstanie SEM równej 120 V.

Obwód pomiarowy składa się z dwóch części (ryc. 6): jedna zawiera źródło prądu stałego, miliamperomierz i zmienny opór; druga galvanometr. Obie części obwodu łączy się z termoparą za pomocą klucza obrotowego. Prąd z baterii rzędu kilkunastu miliamperów, przepływający przez termoparę w odpowiednim kierunku chłodzi złącze pomiarowe (czas przepływu prądu około 20 sek.). Gdy na złączu tym skropli się para (czyli złącze osiągnie temperaturę punktu rosy), obwód zostaje rozłączony, a następnie termoparę przyłącza się do galvanometru. Galwanometr rejestruje SEM, która wytworzyła się w wyniku różnicy temperatur między złączem pomiarowym a złączami odniesienia. Napięcie to zanika w czasie, w miarę jak wzrasta temperatura złącza pomiarowego.



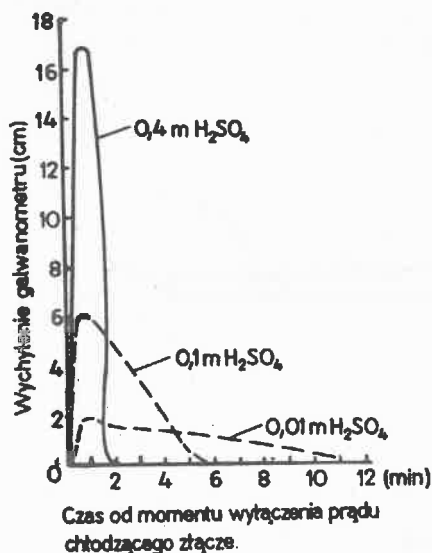
Ryc. 6. Schemat obwodu pomiarowego

1 - galvanometr, 2 - klucz obrotowy, 3 - miliamperomierz, 4 - bateria 1,2 V, 5 - termopara, 6 - pochłaniacz ciepła

Zależność wielkości SEM termopary od czasu, dla roztworów H_2SO_4 o różnym stężeniu podaje wykres 7.

Termopara wraz z próbką glebową umieszczona została w termostacie. Pomiar potencjału wodnego w tkance roślinnej wykonuje się analogicznie, zastępując próbką glebową tkanką - najczęściej spreparowanym odpowiednio liściem /1-4, 7-8, 9, 11/. Przekrojoną podłużnie blaszką liściową wykłada się pojemnik jako próbkę i po ustaleniu się równowagi między tkanką a powietrzem w komorze próbnej, wykonuje się pomiar.

Według Spannera /13/, roztwór o ciśnieniu osmotycznym 80 atm. obniża temperaturę punktu rosy tylko o $1^{\circ}C$. Dlatego też do pomiaru ciśnienia osmotycznego z dokładnością 0,1 niezbędna jest kontrola temperatury z dokładnością $0,001^{\circ}C$. Jest to główna przyczyna nie pozwalająca na zastosowanie psychrometru termoelektrycznego do badań polowych.



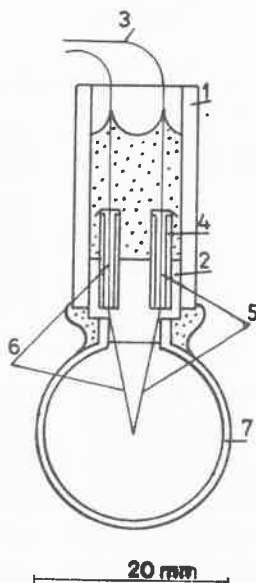
Ryc. 7. Krzywe chłodzenia termopary w warunkach: prąd o natężeniu 5 mA; czas przepływu prądu 10 sek; temperatura 25°C

Rawlins i Dalton [18] przystosowali termoparę do bezpośredniego pomiaru potencjału wodnego w glebie. W tym celu po sporządzeniu krzywej kalibracji termoparę umieszczono w bańce ceramicznej (ryc. 8). Pomiary wykonywano po ustaleniu się równowagi między powietrzem glebowym a powietrzem w pojemniku. Jak podają autorzy czas potrzebny do ustalenia się stanu równowagi wynosi około 12 godzin. W ten sposób usunięto potrzebę utrzymania stałej temperatury z dużą dokładnością, lecz nie uniknięto całkowicie wpływów zmian temperatury. Lang [15] przeprowadził pomiary potencjału

wodnego w glebie bezpośrednio pod roślinami bawełny. Termopary umieszczono w kłatkach z drutu (ryc. 9), następnie zakopano w glebie. Cylindryczne zbiorniki metalowe (ryc. 10), zawierały 22 kg gleby, której temperaturę kontrolowano z dokładnością 0,17°C w ciągu godziny. Zrealizowano to poprzez umieszczenie w bocznych ściankach cylindra rurek, przez które przepływała woda o temperaturze $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Rośliny bawełny hodowano w cieplarni; glebę w zbiornikach nawadniano za pomocą rurek nawadniających, wmontowanych w ścianki cylindra. Mierzono potencjały wodne w zakresie -200 do -4000 J·kg⁻¹. Stosując termopary typu Spannera, Hoffman i Splinter [10, 11] wykonali pomiary potencjału wodnego w roślinie i glebie jednocześnie. W tym celu termoparę obudowano teflonem (ryc. 11) i przyklejano do liści lub przykładano do powierzchni gleby. Rośliny tytoniu hodowano w wazonach. Badania prowadzono w laboratorium; utrzymywano stałą temperaturę powietrza z dokładnością $\pm 1,5^\circ\text{C}$, temperaturę

gleby w wazonie z dokładnością $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Było to możliwe dzięki przystosowaniu do badań dużego termostatu, w którym wahania temperatury były nie większe niż $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$.

Siłę elektromotoryczną termopar rejestrowano czułym manowoltomierzem z dokładnością $0,01 \mu\text{V}$.



Ryc. 8. Schemat termopary psychrometru obudowanej płaszczem ceramicznym

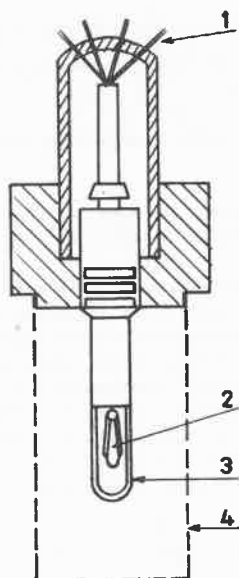
1 - osłona akrylowa, 2 - wkładka teflonowa, 3 - miedziane przewody wtropione niskotermicznym stopem kadmowo-cynowym za pomocą topika służącego do łączenia stali nierdzewnej, 4 - miedziany pojemnik ciepła, 5 - drut chromalu-p o $\varnothing 0,025 \text{ mm}$, 6 - drut konstantanowy o $\varnothing 0,25 \text{ mm}$, 7 - osłona porowato-ceramiczna

Richards i Ogata /21/ zmodyfikowali częściowo budowę termopary, wbudowując w złącze pomiarowe niewielki cylinderek srebrny (o średnicy $0,185 \text{ cm}$ i wysokości $0,051 \text{ cm}$). W cylinderku tym utrzymywana jest kropelka wody. Po wprowadzeniu termopary do pojemnika z próbką glebową,

woda paruje, obniżając przez to temperaturę złącza pomiarowego (ryc. 12). Powstającą w wyniku tego siłę termoelektromotoryczną rejestrowano metodą kompensacji (używając czułego galwanometru jako wskaźnika zera), a w późniejszych pracach manowoltomierzem /10/.

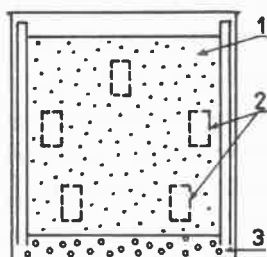
Pojemnik z próbką glebową umieszczono w termostacie, w którym fluktuacje temperatury nie przekraczały $\pm 5 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$. Szczegółowy opis konstrukcji termostatów podano w pracy /21/. Czułość termopary Richardsa zbudowanej z konstantanu i P-chromalu wynosi około $70 \mu\text{V}/1^{\circ}\text{C}$.

Idea zastosowania termopary do pomiaru prężności pary wodnej - jak wynika z powyższego opisu - jest dosyć prosta. Oprzyrządowanie układu pomiarowego przedstawia jednak znaczne trudności techniczne.



Ryc. 9. Schemat psychrometru według Langa:

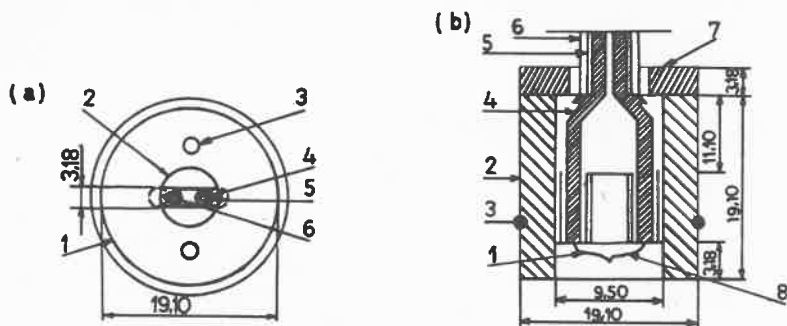
1 - przewody, 2 - termopara, 3 - osłaniająca pętla z drutu, 4 - klatka z drutu



Ryc. 10. Cylinder metalowy zawierający glebę z zakopanymi w niej kłatkami na termopary

1 - gleba, 2 - klatka z termoparami, 3 - żwir

Sama termopara jest urządzeniem miniaturowym, wymagającym precyzyjnego wykonania. Stosowano druty o średnicy rzędu dziesiątych części milimetra i o długości kilku milimetrów. Spojenie takich dwóch drucików (złącze pomiarowe) wymaga zgrzewania lub dokonania odpowiedniego spoiwa

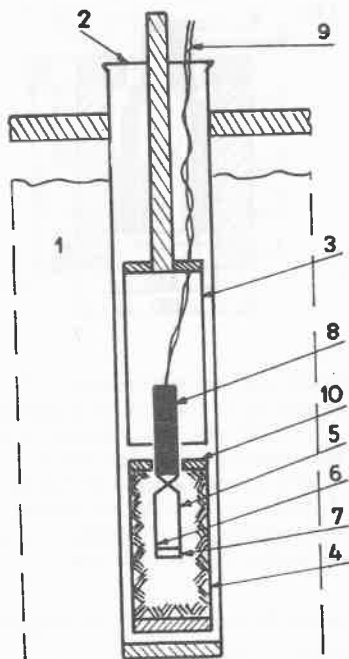


Ryc. 11. Schemat sondy termopary psychrometrycznej

- a) widok z góry 1 - pierścień wewnętrzny, 2 - otwór w przykrywie o $\varnothing 6,35$ mm, 3 - dwa otwory na wkręty o $\varnothing 3,18$ mm, 4 - osłona, 5 - rurka plastikowa, 6 - 18 mierników z miedziano-ołowiowego drutu
- b) przekrój poprzeczny cząstkowy 1 - drut chromowany o $\varnothing 0,0254$ mm, 2 - korpus teflonowy, 3 - pierścień o $\varnothing 2,38$ mm, 4 - 18 mierników z miedziano-ołowiowego drutu, 5 - rurka plastikowa, 6 - osłona, 7 - przykrywa teflonowa, 8 - drut konstantanowy o $\varnothing 0,0254$ mm

(cyna jest raczej nieodpowiednim materiałem do tego celu). Ze względu na niewielką wartość powstającą w temperaturze siły termoelektromotorycznej, należy unikać znacznych różnic temperatur między poszczególnymi częściami obwodu, gdyż powoduje to powstawanie dodatkowych SEM w miejscach połączeń różnych części obwodu (na stykach dwóch różnych metali). Stosuje się w tym celu osłony termiczne - osłony z blach metalowych, odznaczające się dobrym przewodnictwem cieplnym.

Prężność pary wodnej i ciśnienie osmotyczne roztworu bardzo silnie zależą od temperatury. Natomiast, jak podano wcześniej - wzory (52) i (53), roztwór o ciśnieniu osmotycznym 80 atm. obniża temperaturę punktu rosy zaledwie o 1°C . By mierzyć potencjały wodne z dokładnością 0,1 bara, należy utrzymywać stałą temperaturę z dokładnością $0,001^{\circ}\text{C}$. W większości pomiarów psychrometrycznych warunek ten jest spełniony dzięki zastosowaniu termostatów o odpowiednio kontrolowanej i regulowanej temperaturze wody. Jednakże regulacja temperatury wody przedstawia znaczne trudności techniczne; w pracach /10, 13, 21/ przedstawiono niektóre sposoby rozwiązania tego problemu.



Ryc. 12. Schemat termopary Richardsa i Ogaty

1 - termostat, 2 - cienkościennea probówka miedziana, 3 - cienkościenne cylinder miedziany z rączką do utrzymywania termopary, 4 - pojemnik na próbki, 5 - drut termopary P-Chromal ($\varnothing 25$), 6 - drut termopary - Constant ($\varnothing 25$), 7 - srebrny cylinder, łączący druty termopary, 8 - miedziany cylinder otaczający złączą odniesienia, 9 - przewody, 10 - przykrywa z otworem pośrodku

Szczegółnej uwagi wymaga także pomiar SEM termopary. Jest ona rzędu mikrowoltów (np. czułość termopary typu Spannera, Bi, Bi-Sn wynosi około $120 \mu V/1^{\circ}C$, a Richardsa z konstantanu i P-chromelu około $70 \mu V/1^{\circ}C$). Zmiany temperatury zachodzące podczas chłodzenia złącza prądem Peltiera lub podczas parowania wody z cylinderka są nierzadko znacznie mniejsze niż $1^{\circ}C$, toteż miernik napięcia musi mieć czułość rzędu $0,01 \mu V$. Są to niezmiernie czułe, rzadko spotykane przyrządy. W literaturze podana jest jedynie firma Keithley'a, produkująca takie mierniki. Richards i Ogata [17] wykonywali pierwsze swe pomiary metodą kompensacyjną, ale wymagania stawiane temu sposobowi rejestracji SEM są nie mniejsze niż dla manowoltomierza.

Chociaż psychrometry termoelektryczne są najbardziej użyteczne do pomiarów całkowitego potencjału wodnego, można za ich pomocą określić

także potencjały składowe $\psi = \psi_s + \psi_m + \psi_p + \psi_g$ /1,4/. Wystarczy w tym celu sprowadzić pewne składniki do zera lub wyeliminować ich wpływ na termoparę. W tkance roślinnej efekty ciśnienia P mogą być zredukowane do zera poprzez zamrożenie, a następnie roztopienie tkanki, co spowoduje rozerwanie błony komórkowej. Wielkość ψ_m otrzymuje się wtedy z różnicy ψ przed i po zamrożeniu. Suma $\psi_m + \psi_p$ może być określona przy użyciu termopary Richardsa, jeśli w miejsce kropelki wody umieści się w cylinderku kroplę soku komórkowego. Efekt osmotyczny na pierścieniu termopary i w próbce tkanki, którą wyłożone są ścianki pojemnika jest w tym przypadku taki sam. Potencjał grawitacyjny najczęściej pomija się. Metoda psychrometryczna, aczkolwiek dokładna, nie pozbawiona jest pewnych błędów /1, 3, 4, 8, 16, 18/. Główną przyczyną błędów są zmiany temperatury. Zmiany wilgotności względnej pod wpływem zmian temperatury są dużo większe niż przy zmianach potencjału wodnego (zmiana potencjału wody o 15 barów powoduje zmianę wilgotności względnej około 0,01).

Przy stałym ψ istnieją co najmniej trzy przyczyny zmian SEM termopary w zależności od zmian temperatury otoczenia /15/:

a) Teoretyczna zależność między ψ a wilgotnością względną P/p_0 jest określona przez temperaturę ($\psi = \frac{RT}{V} \ln P/p_0$). Dlatego też należy dokładnie znać temperaturę otoczenia, by SEM była funkcją jedynie wilgotności względnej otoczenia.

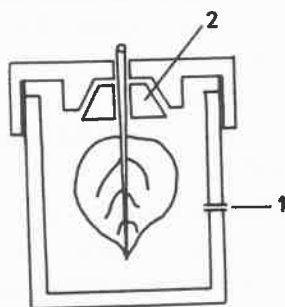
b) Fakt, że zależność między spadkiem temperatury łączy pomiarowego a wilgotnością względną w komorze zależy od temperatury, jest także przyczyną błędów. Zmiany czułości psychrometru w zależności od temperatury mogą być wyjaśnione na podstawie temperaturowej zależności przewodności cieplnej, dyfuzją pary wodnej z powietrza w komorze i ciepłem parowania wody. Jeśli znana jest zależność między temperaturą a czułością psychrometru, wystarczy znać temperaturę otoczenia, by skorygować ten efekt.

c) Trzeci efekt temperaturowy powstaje głównie wtedy, gdy temperatura łączy odniesienia termopary różni się od temperatury komory z próbką. Czas, po którym ustali się równowaga między próbką a termoparą jest dość długi i według różnych autorów wynosi od 2 do 12 godzin.

Teoretyczne określenie zależności między potencjałem wodnym a powstającą w termoparze SEM jest bardzo skomplikowane; zależy nawet od rozmiarów geometrycznych termopary. Rawlina /19/ podjął nawet próbę znalezienia tej zależności.

Pomiar potencjału wodnego w roślinie za pomocą komory ciśnieniowej

Komora ciśnieniowa używana jest do pomiaru potencjału wody w roślinie. Metoda ta polega na zwiększaniu ciśnienia wokół pędu roślinnego, dopóki sok ksylemowy nie pojawi się na ściętym końcu ogonka, wystającym ponad komorę ciśnieniową /4, 5, 22, 25/. Na ryc. 13 przedstawiono schemat komory ciśnieniowej z umieszczonym w niej liściem.



Ryc. 13. Schemat komory ciśnieniowej z umieszczonym w niej liściem

1 - wlot gazu, 2 - uszczelniający korek klinowy

J.S. Boyer /5/ wykazał, że potencjał wodny w liściu można wyrazić wzorem:

$$\psi_w = P + \psi_s, \quad (57)$$

gdzie

ψ_w - potencjał wody w komórkach liścia,

P - ciśnienie stosowane w komorze,

ψ_s - potencjał osmotyczny soku ksylemu.

Przeprowadził on także eksperyment mający na celu porównanie wskazań psychrometru termoelektrycznego i komory ciśnieniowej. W doświadczeniu tym uzyskał on dobrą zgodność wyników.

Metoda krioskopowa oznaczania potencjału osmotycznego soku roślinnego

Ciśnienie gazu P w wyżej opisanej komorze ciśnieniowej i potencjał wodny liścia ψ_1 związane są zależnością:

$$\psi_1 = P + \psi_s, \quad (58)$$

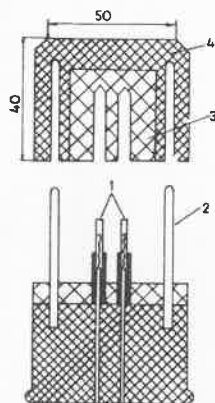
gdzie

ψ_s - potencjał osmotyczny soku ksylemy.

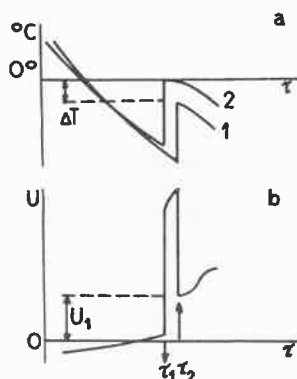
Potencjał osmotyczny soku ksylemowego ψ_s można oznaczyć równocześnie za pomocą krioskopowego przyrządu przedstawionego na ryc. 14 /17/.

Zasada pomiaru:

Do kapilar o średnicy 1 mm (jedna dla wody destylowanej, druga dla badanego roztworu) wprowadzono szeregowo połączone termopary Cu - konstantan (o średnicy drutów 0,1 mm). Zasadę działania przyrządu ilustruje ryc. 15, przedstawiająca czasowy przebieg temperatury w kapilarach i powstające termopięcie.



Ryc. 14. Przekrój przyrządu do krioskopowego oznaczania
1 - kapilary z termoparami, 2 - sworznie, 3 - aluminiowy blok odprowadzający ciepło, 4 - osłona ze szkła organicznego

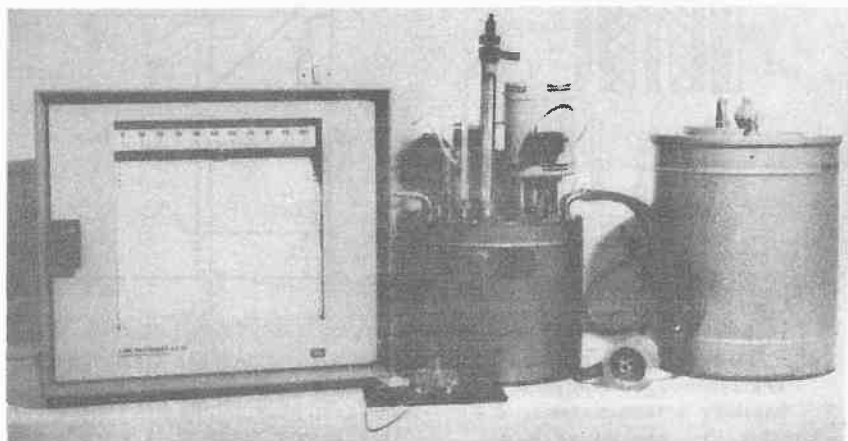


Ryc. 15. Zależność termopary (a) i siły termoelektrycznej (b) od czasu przy chłodzeniu kapilar
1 - badany roztwór, 2 - woda destylowana

Przy obniżeniu temperatury obserwuje się w kapilarach przechłodzenie cieczy, po którym następuje skokowy wzrost temperatury do punktu zamarzania. Przy zamarzaniu wody w chwili τ_1 ustala się podstawowa temperatura 0°C , utrzymująca się do całkowitego zamarznięcia wody. Inny jest przebieg temperatury podczas zamarzania soku komórkowego: po skokowym wzroście temperatury (moment τ_2 - początek zamarzania) następuje obniżenie temperatury, związane ze wzrostem koncentracji roztworu. Jedy-

nie więc temperatura w momencie τ_2 odpowiada początkowemu ciśnieniu osmotycznemu roztworu; konieczne jest zatem, by zamarzanie roztworu zachodziło wtedy, gdy drugie złącze termopary znajduje się w temperaturze 0°C . Osiąga się to poprzez regulowanie ilości cieczy w kapilarach. Różnica w punktach zamarzania wody i badanego soku komórkowego ΔT jest proporcjonalna do powstającego termonapięcia U_1 w momencie τ_2 (U_1 jest rzędu mikrowoltów). By zapobiec powstawaniu dodatkowych sił elektromotorycznych, złącza termopary należy odizolować od roztworu. Przyrząd kalibruje się zamrażając roztwory o znanej koncentracji, a tym samym o znanym ciśnieniu osmotycznym.

Ogólny widok zestawu aparaturowego do krioskopowego oznaczania potencjału wodnego przedstawiono na ryc. 16.



Ryc. 16. Zestaw aparatury do krioskopowego oznaczania potencjału wodnego

Uwagi o metodach pomiaru potencjału wodnego w glebie i roślinie

Niewątpliwie najlepsza, bo najbardziej dokładna i nadająca się do mierzenia całkowitego potencjału, a także jego składowych w glebie i w roślinie, jest metoda psychrometryczna. Wymaga ona jednak bardzo precyzyjnej aparatury, co jest warunkiem ograniczającym jej przydatność do badań polowych.

Do szybkich badań polowych potencjału wody w roślinie najbardziej przydatna jest komora ciśnieniowa, w której jedno oznaczenie trwa około 3 min. Jeżeli dla danego gatunku (w określonym miejscu) wykona się uprzednio pomiary potencjału osmotycznego (np. za pomocą krioskopowego przyrządu), który zmienia się w niewielkim tylko stopniu, odczytane wartości ciśnienia z komory ciśnieniowej pozwolą na szybkie wyznaczenie całkowitego potencjału wody.

Dla gleb dobrze uwilgotnionych i niezasolonych, w których główną rolę odgrywa potencjał macierzysty, najbardziej powszechną metodą pomiaru jest stosowanie tensjometrów, które jednakże mają bardzo ograniczony zakres pomiaru.

Dokładne omówienie metod pomiaru potencjału wody w roślinie można znaleźć przede wszystkim w pracy B. Slavika /25/.

PIŚMIENNICTWO

1. Burrs H.C.: Comparison of Water Potential in Leaves as Measured by Two Types of Thermocouple Psychrometer.; Aust. J. Biol. Sci., 1965, 18, 36-52.
2. Barrs H.D.: Heat of Respiration as a Possible Source of Error in the Estimation by Two Psychrometric Methods of Water Potential in Plant Tissue.; Nature 1964, 203 /4950/, 1136-7.
3. Barrs H.D., Kramer P.J.: Water Potential Increase in Sliced Leaf Tissue as a Cause of Errors in Vapour Phase Determination of Waters Potential, Plant Physiol., 1969, 44, 959-964.
4. Boyer J.S.: Measurement of the Water Status of Plant. Annual Review of Plant Physiology, 1969, 20, 351-362.
5. Boyer J.S.: Leaf Water Potentials Measured with a Pressure Chamber., Plant Physiol., 1967, 42, 133-137.
6. Bulletin of the International Society of Soil Science, 1963, 23, 7-10.
7. Campbell G.S., Zollinger W.D., Taylor S.A.: Sample Changer for Thermocouple Psychrometers: Constructions and Some Applications, Agronomy Journal, 1966, 58, 315-318.
8. Ehlig C.F.: Measurement of the Energy Status of Water in Plants with Thermocouple Psychrometer, Plant Physiol, 1962, 37, 288-290.

9. Gardner W.R., Ehlig C.F.: Physical Aspects of the Internal Water Relations of Plant Leaves, *Plant Physiol.*, 1965: 40, 705-710.
10. Hoffman G.J., Splinter W.E.: Instrumentation for Measuring Water Potential of an Intact Plant - Soil System, *Trans. Am. Soc. Agr. Engrs.*, 1968, 11. 38-40.
11. Hoffman G.J., Splinter W.E.: Water Potential Measurements of as Intact Plant-Soil System, *Agron. J.*, 1968, 60, 408-13.
12. Korven H.C., Taylor S.A.: The Peltier Effect and Its Use for Determining Relative Activity of Soil Water, *Can. J. Soil Sci.*, 1959, 39, 76-85.
13. Klute A., Richards L.A.: Effect of Temperature on Relative Vapour Pressure of Water in Soil, *Apparatus and Preliminary Measurements*, *Soil Sci.*, 1962; 93. 391-964.
14. Kowalik P.: Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej, *Problemy Agrofizyki*, 1972, z. 2.
15. Lang A.R.G.: Psychrometric Measurement of Soil Water Potential in situ Under Cotton Plants, *Soil Sci.*, 1968, 106, 460-64.
16. Monteith J.L., Owen P.C.: Thermocouple Method for Measuring Relative Humidity in the Range 95-100%. *J. Sci. Inst.*, 1958, 35, 443-446.
17. Rachi M.: Apparatura dla issliedowanija komponentów wodnego potencjalu listow., *Fizjol. rast.*, 1973, 20, 215.
18. Rawlins S.L., Dalton F.N.: Psychrometric Measurement of Soil Water Potential Without Precise Temperature Control, *Proc. Soil. Sci. Soc. Am.*, 1967, 31, 297-301.
19. Rawlins S.L.: Theory for Thermocouple Psychrometers Used to Measure Water Potential in Soil and Plant Samples *Agr. Meteorology*, 1966, vol. 33, No 516.
20. Richards L.A., Ogata G.: Thermocouple for Vapour Pressure Measurements in Biological and Soil Systems at High Humidity, *Science* 1958; 128, 1089-1040.
21. Richards L.A.: Metallic Conduction for Cooling a Thermocouple Psychrometer Bath, *Soil Sci.*, 1965, 100, 20-24.
22. Waring R.H., Cleary B.D.: Plant Moisture Stress: Evaluation by

- Pressure Bomb., Science, 1967, 155, 1248-1254.
23. Warren Wilson J.: The component of Leaf Water Potential, Austr. J. Biol. Sci., 1967, 20, 929-367.
24. Slatyer R.O.: Plant-Water Relationships. Academic Press London and Now York, 1967.
25. Slavik B.: Methods of Studying Plant Water Relations., Academia Prague, 1974.
26. Soil Physics Terminology. Bulletin of the International Society of Soil Science, 1974, 45.

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI

Symbol	Znaczenie	Jednostka
1	2	3
E	energia wewnętrzna	J
T	temperatura absolutna	$^{\circ}\text{K}$
S	entropia	$\text{J}/^{\circ}\text{K}$
P	ciśnienie	N/m^2
p	ciśnienie cząsteczkowe gazu	N/m^2
V	objętość	m^3
μ	potencjał chemiczny	J/mol
G	energia swobodna Gibbsa, entalpia	J
R	stała gazowa	$8,31432 \text{ J}/^{\circ}\text{K mol/}$
g	przyspieszenie ziemskie	$9,80665 \text{ m/s}^2$
Ψ	potencjał całkowity wody glebowej	J/kg (lub bar)
Ψ_p	potencjał ciśnieniowy	
Ψ_m	potencjał macierzysty	
$\Psi_s = \Psi_x$	potencjał osmotyczny	
Ψ_g	potencjał grawitacyjny	N/m^2 (lub bar)
π	ciśnienie osmotyczne	
m	masa	kg
τ	ciśnienie macierzyste	N/m^2 (lub bar)
θ	objętość wilgotnościowa gleby	$\text{m}^3 \text{ wody}/\text{m}^3 \text{ gleby}$
φ	współczynnik aktywności	

1	2	3
c_s	koncentracja substancji rozpuszczonej	mol/m^3
a	aktywność chemiczna	s^{-1}
n	liczba moli	
M	ciężar molekularny	N/mol
N	ułamek molowy	
SEM	siła elektromotoryczna	V
I	natężenie prądu	A
U_1	termonapięcie	V
Indeksy		
i	dla i-tego składnika	
w	dla wody	
o	faza czysta	
s	dla składników stałych	
j	dla składników nie włączonych do sumowania	

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 28

rok 1978

SPIS TREŚCI

	str.
WSTĘP	5
ZARYS TERMODYNAMIKI CHEMICZNEJ (WEDŁUG R.O. SLATYERA)	5
Określenie potencjału chemicznego	6
Potencjał chemiczny, potencjał wodny i roztwory wodne	8
POTENCJAŁ WODY W GLEBIE	11
POTENCJAŁ WODY W ROŚLINIE	17
ZASADY I METODY POMIARU POTENCJAŁU WODY W GLEBIE I ROŚLINIE	20
Określenie potencjału wody glebowej za pomocą tensjometru i aparatury membranowej	20
Pomiar potencjału wodnego w glebie i roślinie za pomocą psychrometru termoelektrycznego	23
Pomiar potencjału wodnego w roślinie, za pomocą komory ciś- nieniowej	34
Metoda krioskopowa oznaczania potencjału osmotycznego soku roślinnego	34
Uwagi o metodach pomiaru potencjału wodnego w glebie i roślinie	36
PIŚMIENNICTWO	37
WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI	39