

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 46

rok 1985



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

PROBLEMY AGROFIZYKI 46

WITOLD STĘPNIEWSKI, JAN GLIŃSKI

METODY POMIARU AERACJI GLEB

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK
1985

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Jacek Sikora

Redaktor techniczny Elżbieta Garncarczyk

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1985
Printed in Poland

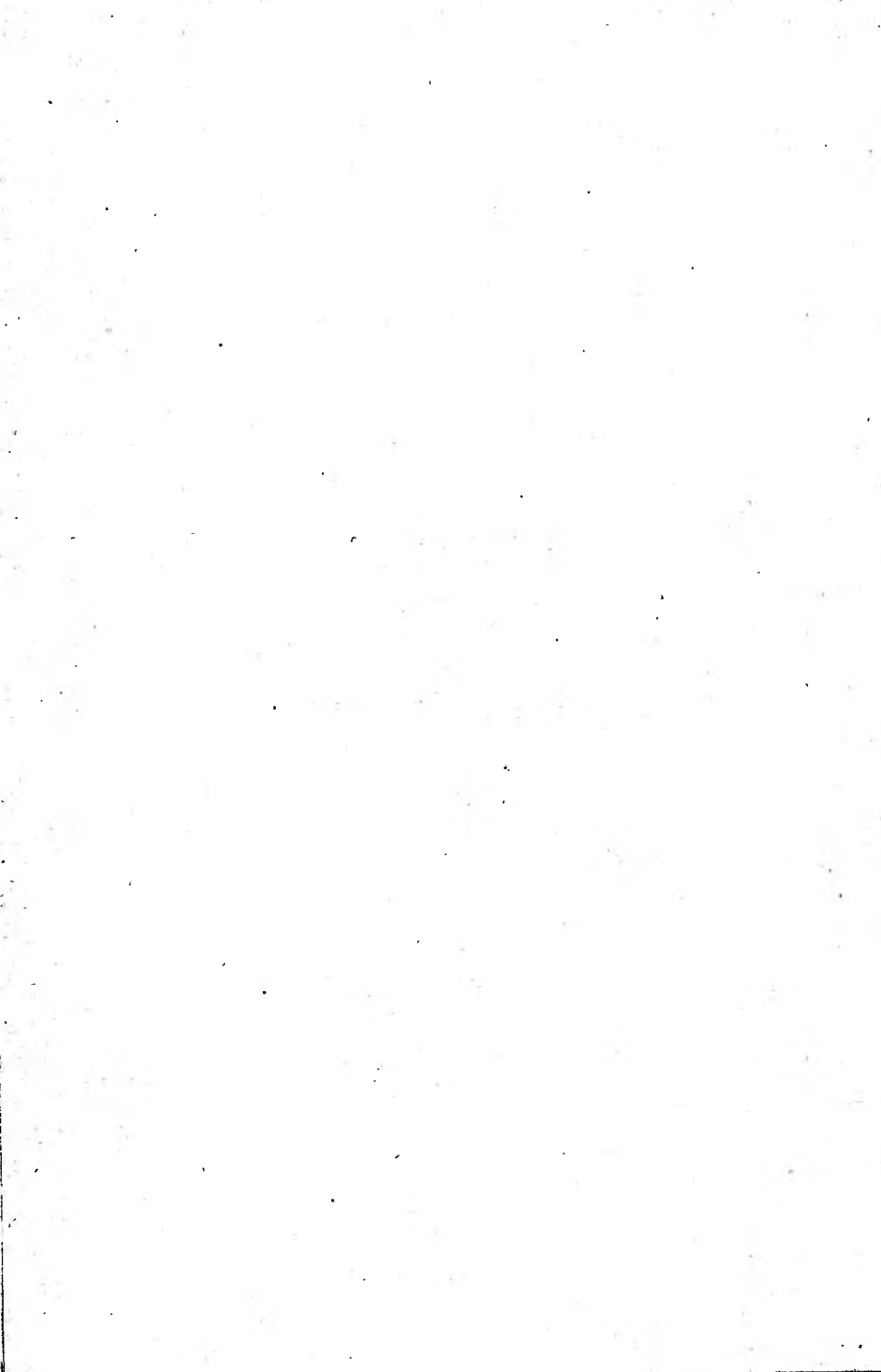
PL ISSN 0137-6586

ISBN 83-04-02050-5

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1985.
Nakład: 400 egz. Objętość: ark. wyd. 2,40; ark. druk. 3. Papier
offsetowy kl. V, 70 g, 61 x 86. Oddano do druku 1985. 04. 16.
Druk ukończono w czerwcu 1985. Wrocławska Drukarnia Naukowa.
Zam. 3774/85 — Z-7. Cena zł 35.—

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
Porowatość powietrzna gleby	5
Przepuszczalność powietrzna gleby	6
Współczynnik dyfuzji gazów w glebie	7
Aktywność respiracyjna gleby	12
Techniki laboratoryjne	13
Metody polowe	14
Skład powietrza glebowego	16
Metody analityczne	16
Tlen	16
Dwutlenek węgla	17
Etylen	18
Metan	18
Azot i jego tlenki	18
Wodór	19
Siarkowodór	19
Równoczesne oznaczanie wielu składników powietrza glebowego	19
Pobieranie próbek powietrza glebowego	20
ODR	21
Zasada metody	21
Wyposażenie	27
Potencjał redoks (Eh)	29
Inne wskaźniki	31
Bibliografia	32



WSTĘP

Złożoność oddziaływań w układzie: powietrze glebowe - gleba - korzeni sprawia, że istnieje szereg wskaźników odzwierciedlających poszczególne aspekty stanu aeracji gleby, a żaden z nich nie ujmuje tych oddziaływań całościowo. Wymienić tu należy: porowatość powietrzną gleby, przepuszczalność powietrzną gleby, względny współczynnik dyfuzji gazów w glebie, aktywność respiracyjną gleby, skład powietrza glebowego, natężenie dyfuzji tlenu (ODR), potencjał redoks gleby (Eh) oraz niektóre wskaźniki oparte na pomiarach chemicznych i biologicznych.

Wszystkie te wskaźniki oraz metody ich pomiaru opisane są skrótowo w niniejszym opracowaniu, będącym ostatnim z serii traktującej o aeracji gleby, która ujmuje takie zagadnienia, jak: aktywność respiracyjna gleby [53], transport gazów i skład powietrza glebowego [139] oraz wpływ aeracji gleby na zachodzące w niej procesy biologiczne i chemiczne [54] oraz na rośliny [140].

Ze względu na to, że rozwiązania metodyczne nigdy nie mają charakteru ostatecznego i żadna metoda nie jest idealna, ograniczymy się tu tylko do przedstawienia zasad i krótkiego opisu poszczególnych metod - bez rekomendowania czy preferowania krócejktowik z nich, pozostawiając użytkownikowi wybór, stosownie do celu badawczego, jaki chce osiągnąć i posiadanych możliwości aparaturowych.

POROWATOŚĆ POWIETRZNA GLEBY

Wyznaczanie porowatości powietrznej gleby jest najstarszą i najprostsą metodą oceny stanu aeracji gleby. Na podstawie danych litera-

turowych można przyjąć, że przy zawartości w glebie powietrza w ilości powyżej $0,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ jest ona w pełni natleniona, w przedziale $0,10 - 0,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ może następować (w pewnych warunkach) częściowe lub całkowite zahamowanie wymiany gazów, zaś wartość mniejsza niż $0,10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ charakteryzuje gleby o zdecydowanie wadliwej aeracji.

Porowatość powietrzną wylicza się na ogół z aktualnej gęstości gleby, gęstości jej fazy stałej i wyrażonej objętościowo zawartości wody, które to dane uzyskuje się za pomocą powszechnie znanych metod. Jednak znacznie wygodniejsze jest stosowanie piknometrów powietrznych, których różne typy opisano w literaturze [51, 75, 82, 93, 101, 103, 125, 147]. Niektóre z nich są przenośne i mogą być stosowane bezpośrednio w polu, przy czym wskazania ich nie zależą od ciśnienia atmosferycznego i temperatury otoczenia (np. [51]).

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZNA GLEBY

Przepuszczalność powietrzna gleby pojawia się jako stała w równaniu Darcy'ego, opisującym przepływ gazów w ośrodku porowatym [139], która charakteryzuje zdolność gleby do przepuszczania gazów w warunkach występowania gradientu ciśnienia. Zależność ta stanowi też podstawę doświadczalnego wyznaczania przepuszczalności powietrznej gleby.

Pomiary omawianego parametru wykonywane są częściej w badaniach struktury gleby niż wymiany gazów w glebie, ponieważ zasadniczym mechanizmem tej wymiany jest dyfuzja stężeniowa, nie zaś przepływ lepki wywołany gradientem ciśnienia. Stosowane metody pomiaru mogą być stacjonarne [8, 24, 61, 62, 68] bądź niestacjonarne (np. [48, 72] i mogą być używane zarówno w laboratorium [8, 9, 68], jak i w warunkach polowych [3, 48, 57, 61, 72, 143]. Wykorzystywane do tego celu urządzenia pomiarowe mają różną konstrukcję, np. zawierają komorę pływającą [47, 62, 68, 143], membranowe regulatory ciśnienia [122, 134], monostat Kartezjusza [61], czy też oparte są na wyznaczaniu przepływu gazów z różnicy ciśnień w określonym przedziale czasu [72]. Barden i Pavlakis [9] opisali przepuszczalnościomierz z komorą trójosiową, umożliwiający utrzymanie podczas pomiaru ciągłości zarówno fazy gazowej, jak i ciekłej.

Przy pomiarach przepuszczalności należy unikać dużych gradientów ciśnienia w celu zapewnienia laminarnego charakteru przepływu gazu i tym samym stosowalności prawa Darcy'ego. Gradienty te wynosiły np.: u Groenewouda [61] - 8 hPa cm⁻¹, u Greena i Fordhama [57] - 4 hPa cm⁻¹, u Turskiego i współautorów [145] - 2 hPa cm⁻¹, u Bakera i współautorów [6] - 1 hPa cm⁻¹.

WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI GAZÓW W GLEBIE

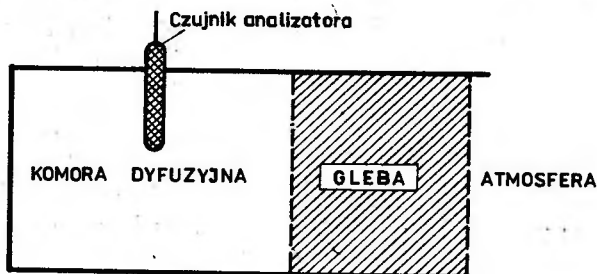
Współczynnik dyfuzji gazów w glebie lub w innym ośrodku porowatym może być mierzony metodami stacjonarnymi bądź niestacjonarnymi.

W metodach stacjonarnych przepływ substancji dyfundującej (gaz lub para) mierzony jest przy ustalonym gradiencie jej stężenia bądź ciśnienia parcjalego. Sposób ten został po raz pierwszy zastosowany w badaniach glebowych w roku 1904 przez Buckinghama [27], który używał dwutlenku węgla jako czynnika dyfundującego. W latach późniejszych Penman także mierzył prędkość dyfuzji w glebie dwutlenku węgla [110] a ponadto par dwusiarczku węgla i acetonu [109]. Inni stosowali jako substancje dyfundujące tlen [151] oraz pary metanolu [11] i dwubromku etylenu [30]. Wszystkie te badania wykonywane były w warunkach laboratoryjnych. Są one dość czasochłonne, gdyż jeden pomiar trwa często kilka godzin.

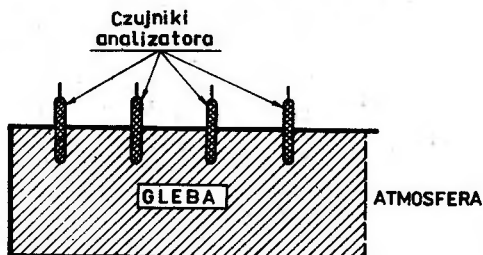
W metodach niestacjonarnych (gdzie gradient stężenia bądź ciśnienia parcjalego zmienia się w czasie) stosowanych w warunkach laboratoryjnych zazwyczaj mierzy się prędkość narastania lub obniżania się stężenia czynnika dyfundującego dwoma sposobami (rys. 1, 2). Pierwszy polega na pomiarze w komorze dyfuzyjnej oddzielonej od atmosfery próbką glebową, w drugim zaś komora jest wyeliminowana, a stężenie gazu mierzone jest bezpośrednio w próbce lub kolumnie glebowej.

W przypadku pierwszym (rys. 1; dyfuzja z komory do atmosfery) stężenie gazu w komorze opisane jest [7, 37] równaniem:

$$\frac{\Delta C_t}{\Delta C_o} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2E_g}{k_c} \frac{\exp\left(-D\alpha_n^2 \frac{t}{E_g}\right)}{\left[l_s\left(\alpha_n^2 + \frac{E_g^2}{l_c^2}\right) + \frac{E_g}{k_c}\right]}, \quad (1)$$



Rys. 1. Schemat urządzenia do pomiaru współczynnika dyfuzji gazów przez próbkę glebową połączoną z komorą dyfuzyjną. Wartość współczynnika dyfuzji oblicza się ze zmian stężenia czynnika dyfundującego w komorze dyfuzyjnej (objaśnienia w tekście)



Rys. 2. Zasada pomiaru współczynnika dyfuzji gazu w kolumnie glebowej. Współczynnik dyfuzji oblicza się ze zmian stężenia czynnika dyfundującego z gleby lub do gleby (objaśnienia w tekście)

gdzie: ΔC_t i ΔC_0 oznaczają różnice stężenia pomiędzy końcami próbki odpowiednio w czasie t i 0 ; D - współczynnik dyfuzji gazu w glebie; E_g - porowatość powietrzna próbki; t - czas; l_s i l_c - odpowiednio długość próbki i komory dyfuzyjnej; α_n - n -ty pierwiastek równania $\alpha l_s \cdot \tan \alpha l_s = E_g \cdot l_s / l_c$.

Dla $t \geq 0$ wystarcza uwzględnianie tylko pierwszego członu równania (1).

Gdy gromadzenie się czynnika dyfundującego w porach próbki może być pominięte, równanie to upraszcza się [7] do:

$$D = \frac{l_s \cdot l_c}{t} \ln \frac{\Delta C_0}{\Delta C_t} \quad (2)$$

W przypadku modelu drugiego (rys. 2), w sytuacji gdy początkowe stężenie tlenu w kolumnie glebowej o długości L , w odległości x od powierzchni gleby wynosi $C_1(x)$ (tzn. gdy $C(x, 0) = C_1(x)$), a stężenie tlenu na powierzchni gleby $C(0, t) = C_0$, rozkład stężenia tlenu w czasie w kolumnie glebowej, w której współczynnik dyfuzji tlenu D , jednostkowy pobór tlenu w jednostce objętości q i porowatość powietrza gleby E_g są stałe w całej objętości gleby i nie zmieniają się w czasie, dany jest równaniem [92, 139]:

$$C(x, t) = C_0 - \frac{ax(2L-x)}{2D^*} +$$

$$- \left[C_0 - C_1(x) \right] \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2n-1} \sin(\beta_n x) \exp(-\beta_n^2 D^* t) \right] +$$

$$+ \frac{16a}{\pi^3} \frac{L^2}{D^*} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^3} \sin(\beta_n x) \exp(-\beta_n^2 D^* t) \right], \quad (3)$$

gdzie: $a = q/E_g$; $D^* = D/E_g$; $\beta_n = \pi(2n-1)/2L$; C_0 jest stężeniem tlenu w powietrzu atmosferycznym.

W przypadku gdy początkowe stężenie tlenu w całej kolumnie glebowej wynosi zero - tzn. $C(x, 0) = C_1(x) = 0$ - równanie (3) upraszcza się [133] do postaci:

$$C(x, t) = C_0 - \frac{ax(2L-x)}{2D^*} - C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n x) \exp(-\beta_n^2 D^* t)}{2n-1} +$$

$$+ \frac{16a}{\pi^3} \frac{L^2}{D^*} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^3} \sin(\beta_n x) \exp(-\beta_n^2 D^* t) \right]. \quad (4)$$

Gdy gleba jest sterylna, tzn. $a = 0$, równanie (4) upraszcza się [139] do formuły:

$$C(x, t) = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\sin(\beta_n x) \exp(-\beta_n^2 D^* t)}{2n-1} \right]. \quad (5)$$

Metody niestacjonarne są szybsze i z tego powodu częściej stosowane. Używa się w nich następujących czynników dyfundujących: pary acetonu i dwusiarczku węgla [109], dwutlenku węgla [27, 110, 113, 126], azotu [144], wodoru [37], tlenu [7, 46, 56, 104, 131, 137, 138], kryptonu [8, 149] i ksenonu [149].

Wybór substancji dyfundującej jest istotny i to nie tylko z punktu widzenia metody jej oznaczania. Techniki stosujące tlen i dwutlenek węgla obarczone są błędem spowodowanym respiracją gleby. Z tego powodu preferowane są inne gazy dyfundujące, takie jak: wodór [37], krypton [8, 149] i ksenon [149].

Wybór gazu dyfundującego i metody analitycznej są ze sobą ściśle związane, jako że pomiar szybko zmieniającego się stężenia gazu, bez naruszenia procesu dyfuzji, stanowi główną trudność w metodach niestacjonarnych. Do pomiaru dyfuzji tlenu można np. stosować polarograficzne czujniki membranowe (np. [7, 104, 137, 151]). Currie [37] wykorzystywał katarometr do pomiaru stężenia wodoru dyfundującego poprzez próbki glebowe. Pierwiastki radioaktywne stosowano w przypadku pomiarów dyfuzji dwutlenku węgla (znakowanego izotopem ^{14}C) [126], kryptonu (^{85}Kr) [8, 149], ksenonu (^{133}Xe i ^{131}Xe) [149].

Wszystkie powyższe metody stosowane były w warunkach laboratoryjnych, a większość z nich umożliwia wyznaczenie współczynnika dyfuzji gazów w próbkach pobranych z profilu glebowego, przy możliwie najmniejszym ich naruszeniu. Jednakże do pomiaru dyfuzji w glebie z rosnącymi na niej roślinami potrzebna jest metoda polowa.

Melhuys i współautorzy [92] mierzyli w rizotronie współczynnik dyfuzji tlenu w warunkach niestacjonarnych. Procedura ta polegała na:

- 1) sterylizacji gleby w rizotronie przez traktowanie jej przez 48 godzin bromkiem etylu,

- 2) przepuszczaniu przez rizotron, przykryty folią polietylenową, azotu albo jego mieszaniny z powietrzem zawierającej 0,03-0,04 m³-³ tlenu, aż do ustalenia się jednakowego stężenia tlenu w całej objętości gleby,

- 3) mierzeniu przyrostu stężenia tlenu w czasie, po odkryciu rizotyonu (zdjęciu folii).

Współczynnik dyfuzji wyliczany był z równania (3) przy przyjęciu, że $a = 0$. Wykonanie czynności wymienionych w punktach 2 i 3, ale przed sterylizowaniem gleby, umożliwia wyliczenie aktywności respiracyjnej z równania (3), dzięki późniejszemu określeniu wartości współczynnika dyfuzji. Procedura powyższa może być stosowana w dowolnej kolumnie lub cylindrycznej próbce glebowej (o ile współczynniki dyfuzji i aktywności respiracyjnej są stałe w całej objętości gleby), również w warunkach laboratoryjnych. Posługiwali się nią np. Papendick i Runkles [104]. Metoda ta nie może być jednak użyta bezpośrednio w polu.

Pierwszą połową metodę wyznaczania współczynnika dyfuzji gazów w glebie zaproponował Raney [116], który umieścił w glebie na określonej głębokości, cylindryczną komorę dyfuzyjną zawierającą otwory, umożliwiające dyfuzję gazu. Po przepłukaniu komory gazowym azotem i otwarciu specjalnego zaworu, umożliwiającego dyfuzję z gleby do komory, oznaczano prędkość narastania stężenia tlenu wewnątrz komory. Wadą tego sposobu jest zależność od geometrii usytuowania komory oraz naruszenie miejsca pomiaru.

Metoda zaproponowana później przez Laia i współautorów [76] oparta jest na teorii radialnej dyfuzji skończonej ilości gazu w ośrodku półnieskończonym. Polega ona na wprowadzaniu do gleby za pomocą strzykawki 50 cm^3 tlenu o stężeniu C_0 i następnie na pobieraniu, w odstępach 5-minutowych (również strzykawką), małych próbek powietrza ($0,25 \text{ cm}^3$), które analizuje się na zawartość tlenu (C) za pomocą przenośnego chromatografu gazowego. Przed wstrzyknięciem tlenu oznacza się jego początkowe stężenie w powietrzu glebowym (C_f).

Rozwiązanie równania dyfuzji radialnej dla warunków brzegowych:

$$\begin{aligned} C &= C_0 \text{ dla } 0 < r \leq a \text{ i } t = 0, \\ C &= C_f \text{ dla } r > a \text{ i } t = 0, \\ C &= C_f \text{ dla } r = \infty \text{ i } t > 0, \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie: C jest stężeniem tlenu w powietrzu glebowym w czasie t i odległości r od środka kulistego źródła tlenu o promieniu a , jest następujące [76] (przy pominięciu respiracji gleby):

$$\frac{C - C_f}{C_o - C_f} = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{a + r}{2\sqrt{D^*t}} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{a - r}{2\sqrt{D^*t}} \right) - \frac{1}{r} \sqrt{\frac{D^*t}{\pi}} \left\{ \exp \left[-\frac{(a - r)^2}{4D^*t} \right] - \exp \left[-\frac{(a + r)^2}{4D^*t} \right] \right\}, \quad (7)$$

przy czym D^* oznacza dyfuzyjność gazową równą D/E_g .

Wartości D^* nie można wyliczyć bezpośrednio z równania (7). Jednakże, mierząc eksperymentalnie $(C - C_f)/(C_o - C_f)$ w zależności od czasu, można zaznaczyć wartość D^* (dopasowując obie strony równania (7) metodą najmniejszych kwadratów) po prawej stronie równania najlepiej dopasowaną do eksperymentalnych wartości z lewej strony tego równania. Podobnie wartość r , która jest początkowo nieznana (ciśnienie wstrzykiwania tlenu powoduje bowiem przesunięcie środka jego źródła od końcówki igły) również można wyznaczyć przez dopasowywanie metodą najmniejszych kwadratów.

Ograniczeniem opisanej wyżej metody jest niemożliwość stośowania jej w suchych glebach rozpylonych, w ciężkich glebach ilastych, w glebach wysyconych wodą, w pobliżu szczelin oraz w pobliżu powierzchni gleby.

AKTYWNOŚĆ RESPIRACYJNA GLEBY

Aktywność respiracyjną gleby można mierzyć ilością pobieranego tlenu bądź wydzielanego dwutlenku węgla. Pomiary takie mogą być przeprowadzane w laboratorium lub "in situ", w warunkach polowych.

Techniki laboratoryjne umożliwiają badanie wpływu różnych czynników, takich jak: temperatura, wilgotność, tlen, dwutlenek węgla i inne gazy, wprowadzenie substancji organicznej, ale posiadają zasadniczą wadę, jaką jest modyfikacja warunków pomiaru w porównaniu do sytuacji panującej w polu.

Techniki polowe ograniczają się do wyznaczania całkowitej respiracji gleby, określanej najczęściej przez pomiar ilości dwutlenku węgla wydzielanego z powierzchni gleby.

Brak jest natomiast odpowiedniej metody niedestrukcyjnej, umożliwiającej wyznaczenie, w warunkach polowych, rozkładu aktywności respiracyjnej wewnątrz profilu glebowego.

Techniki laboratoryjne

Wszystkie metody zaliczane do tej grupy polegają na pomiarze ilości pobranego tlenu lub wydzielonego dwutlenku węgla z określonej ilości gleby inkubowanej w kontrolowanych warunkach. Jako naczynia inkubacyjne stosowane były kolby Erlenmayera, naczynia Warburga, eksykatory oraz butelki i słoiki najrozmaitszych kształtów i rozmiarów. Zróżnicowanie między poszczególnymi metodami laboratoryjnymi dotyczy zarówno sposobu inkubacji, jak i wyznaczania stężenia tlenu bądź dwutlenku węgla.

Metody inkubacji, poza zróżnicowaniem kształtu i wielkości naczynia, można podzielić - ze względu na sposób wymiany powietrza w naczyniu - na 3 typy [141]:

- 1) bez przepływu powietrza,
- 2) z ciągłym przepływem powietrza przez próbkę lub ponad nią,
- 3) z okresowym przepływem powietrza.

W metodach pierwszego typu próbkę inkubuje się w układzie zamkniętym, zawierającym znaną objętość powietrza. Aktywność respiracyjną wyznacza się:

- z prędkości zaniku tlenu z powietrza,
- z prędkości akumulacji dwutlenku węgla w powietrzu,
- z ilości CO_2 zaabsorbowanej w roztworze ługu.

Drugi typ inkubacji polega na stałym przepuszczaniu strumienia powietrza, zazwyczaj pozbawionego dwutlenku węgla, przez naczynie inkubacyjne mieszczące próbki glebowe. Dwutlenek węgla zawarty w strumieniu gazu wychodzącym z naczynia inkubacyjnego jest zazwyczaj absorbowany w roztworze ługu lub też może być oznaczony np. analizą w podczerwieni [66], o ile zapewniona jest stała prędkość przepływu gazu. Pobór tlenu przy inkubacji tego typu może być zmierzony (z różnicy stężenia w strumieniu gazu wchodzącego i wychodzącego z naczynia inkubacyjnego) precyzyjnym analizatorem tlenu. Ten typ inkubacji nadaje się szczególnie do szybkich oznaczeń seryjnych, czego przykładem jest urządzenie umożliwiające równoczesne dokonanie

250⁰ oznaczeń [148]. Gdy strumień powietrza przepływa nie przez próbkę glebową, ale ponad jej powierzchnią, to w grę wchodzi proces dyfuzji gazów wewnątrz próbki, powodujący pojawienie się w niej gradientów stężenia. Jest to element na ogół niekorzystny, mogący prowadzić do dodatkowych błędów, aczkolwiek niekiedy - np. w wielowarstwowej kolumnie glebowej - upodabnia warunki pomiaru do panujących w naturalnym profilu glebowym.

W trzecim typie inkubacji aktywność respiracyjna wyznaczana jest przeważnie z ilości dwutlenku węgla pochłoniętego przez roztwór ługu.

W pomiarach respirometrycznych stosuje się szereg metod analitycznych. Starsze metody - objęściowe - oparte na pochłanianiu tlenu (w antrachinono- β -sulfofianie sodowym) i dwutlenku węgla (w roztworze ługu) zostały wyparte przez techniki bardziej nowoczesne (patrz dalej).

Dwutlenek węgla, w metodach ze stałym lub okresowym przepływem powietrza, jest z reguły absorbowany w roztworze ługu [36, 96], ale może być też oznaczany spektrometrycznie (w podczerwieni) czy chromatografią gazową [29, 36, 85].

Tlen w warunkach inkubacji bez przepływu powietrza, może być oznaczany chromatograficznie lub przy użyciu elektrody membranowej, natomiast w warunkach ciągłego przepływu powietrza - za pomocą precyzyjnego analizatora paramagnetycznego. Sposoby oznaczania tlenu i dwutlenku węgla opisane są w dalszych częściach tego opracowania.

Wielkość próbek glebowych używanych w laboratoryjnych metodach badań aktywności respiracyjnej gleby jest bardzo zróżnicowana i wynosi od poniżej 1 g w respirometrach manometrycznych [34, 36] do wielu kilogramów - jak to ma miejsce w przypadku lizymetrów z drzewami [95, 96].

Metody polowe

Do wyznaczania respiracji całkowitej gleby w odniesieniu do jednostki jej powierzchni w warunkach polowych opracowano kilka metod. Wszystkie one oparte są na pomiarze wydzielania dwutlenku węgla z gleby i można je podzielić na: komorowe, mikrometeorologiczne i wyznaczania profilu dwutlenku węgla w glebie [39].

Metoda komorowa, zaproponowana przez Lundegardha [83, 84], posiada wersję statyczną i dynamiczną. W wersji statycznej mierzy się wydzielanie dwutlenku węgla z gleby do umieszczonej na jej powierzchni komory, gdzie jego ilościowego określenia dokonuje się przez absorpcję w roztworze lugu [39] albo przez pomiar narastania stężenia wewnątrz komory w czasie [87, 98, 105]. Sposób ten był stosowany "in situ" w porównawczych badaniach aktywności respiracyjnej, na różnych głębokościach gleby [32].

W wersji dynamicznej przez umieszczoną na powierzchni gleby komorę przepuszcza się strumień powietrza, które jest następnie analizowane na zawartość CO_2 (np. [39, 71]). Metoda ta, zastosowana do lizymetrów [25, 38], jest czymś pośrednim pomiędzy metodą polową, a metodą laboratoryjną z ciągłym przepływem powietrza. Wadą metod komorowych jest naruszenie mikroklimatu ekosystemu, a ponadto w wersji dynamicznej występują efekty związane z przepływem lepkiem gazu, powodujące zróżnicowanie uzyskanych wyników w granicach jednego rzędu wielkości - zależnie od tego, czy przepływ powietrza uzyskujemy wdmuchując je do (w komorze panuje wówczas niewielkie nadciśnienie), czy też zasysając z komory (warunki podciśnienia) [71].

Metoda mikrometeorologiczna, albo "aerodynamiczna", ma również dwie wersje: "ponadlanoową" i "wewnątrzlanoową". Polega ona na pomiarze gradientu stężenia dwutlenku węgla w atmosferze wewnątrz pokrywy wegetacyjnej lub ponad nią i wyznaczeniu odpowiednich współczynników przeniesienia [39].

Ostatni sposób, określany jako metoda wyznaczania profilu dwutlenku węgla w glebie, opiera się na obliczeniu przepływu CO_2 z gleby do atmosfery na podstawie zmiennego rozkładu stężenia CO_2 w glebie i zmierzonego współczynnika jego dyfuzji tamże [39, 40].

Jak już zaznaczono, wszystkie metody polowe są niezadowalające i żadna z nich nie umożliwia poprawnego wyznaczenia rozkładu aktywności respiracyjnej w profilu glebowym, chociaż takie próby były podejmowane [32, 40, 119]. Badania porównawcze wykazały, że najwyższe wartości aktywności respiracyjnej dawała metoda wyznaczania profilu CO_2 .

w glebie, wartości zaś najniższe uzyskiwano zazwyczaj przy użyciu metody komory dynamicznej z ciągłym przepływem powietrza [39].

SKŁAD POWIETRZA GLEBOWEGO

Procedura oznaczania składu powietrza glebowego obejmuje: pobranie próbek oraz następnie jej analizę. Ze względu na to, że technika pobrania próbek musi być dostosowana do metod analitycznych, te ostatnie omawiane będą w pierwszej kolejności.

Metody analityczne

Analiza powietrza glebowego obejmuje oznaczanie takich składników, jak: O_2 , CO_2 , C_2H_4 , CH_4 , N_2O , H_2 i niekiedy NH_3 , NO i NO_2 . Oczywiście nie wszystkie te gazy oznaczane są w każdej sytuacji. Niekiedy wystarcza oznaczenie tylko jednego składnika, np. O_2 lub CO_2 .

Tlen.

Najstarszy sposób analitycznego oznaczania tlenu to metoda objętościowa, oparta na jego absorpcji w antrachinono- β -sulfonianie sodu. Niektóre odmiany tej metody umożliwiają mikroanalizę próbek o objętości 0,001-0,5 cm³ [63, 128, 129]. Obecnie metody objętościowe, jako pracochłonne i uciążliwe, zostały zastąpione nowymi, szybszymi technikami scharakteryzowanymi poniżej.

Paramagnetyczne analizatory tlenu wykorzystują zjawisko przyciągania go przez pole magnetyczne. Przyrządy te wymagają dość dużych próbek powietrza - z reguły ponad 50 cm³ - do przedmuchania wewnętrznej komory analizatora zawierającej wagę magnetyczną. Przenośne analizatory mogą być stosowane bezpośrednio w polu [12], bardziej skomplikowane i precyzyjne - tylko w laboratorium, do analizy próbek pobranych z pola lub do pomiarów aktywności respiracyjnej przy ciągłym przepływie powietrza.

Polarograficzne czujniki membranowe [150] są bardzo wygodne w użyciu, wymagają mniejszych próbek powietrza (do 10 cm³) i mogą być stosowane w warunkach polowych z przenośnymi analizatorami tlenu [86, 146]. Efekt wywołany kondensacją wody - w przypadku umieszczenia czuj-

ników w glebie celem ciągłego rejestrowania stężenia tlenu - został wyeliminowany przez zastosowanie układu dwóch membran [45]. Wadą czujników polarograficznych jest zmienność ich kalibracji, stąd potrzeba częstego jej sprawdzania. Zminiaturyzowana wersja polarograficznej elektrody membranowej stosowana była do pomiarów gradientu stężenia tlenu w odległościach mniejszych niż 1 mm [58, 60].

Chromatografia gazowa jest nowoczesną techniką, umożliwiającą dokładną analizę małych próbek powietrza, rzędu kilku mm^3 , w czasie kilku minut. Do chromatograficznego rozdzielania tlenu od innych składników powietrza stosuje się powszechnie sita molekularne 5A, w temperaturze pokojowej [13, 17, 18, 28, 65, 102, 132]. Do detekcji tlenu używa się katarometru, posiadającego granicę detekcji równą $75 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [65, 132] i detektora ultradźwięków o granicy detekcji rzędu $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [18]. Tlen rozpuszczony w wodzie można oznaczyć, w próbkach o objętości 10 mm^3 , w kolumnie z Porapakem T (absorbującym wodę) i sitem molekularnym 5A, przy zastosowaniu detektora wychwyty elektronów [64].

Do oznaczania tlenu w powietrzu glebowym stosowano również spektrometrię mas [123], która może być stosowana zarówno w laboratorium, jak i w warunkach polowych [99].

Dwutlenek węgla

Wcześniejsze metody oznaczania dwutlenku węgla w próbkach powietrza glebowego polegały na jego pochłanianiu w roztworze zasady [np. 62, 100, 128, 129]. Mikrotechniki tego typu pozwalają na analizę bardzo małych próbek powietrza - rzędu 0,5 do $0,001 \text{ cm}^3$ [np. 63, 128, 129], natomiast w technikach makro stosuje się na ogół próbki o objętości kilku cm^3 .

Chromatografia gazowa jest obecnie powszechnie stosowana do oznaczania dwutlenku węgla w małych próbkach powietrza glebowego. Do tego celu stosuje się kolumny chromatograficzne z Porapakem Q [np. 13, 18, 29, 132]. Katarometry zapewniają granicę detekcji równą $20 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [132], natomiast detektory ultradźwiękowe [18] i helowo-jonizacyjne [29, 55, 94] mają przynajmniej dziesięciokrotną przewagę nad katarometrami, osiągając nawet granicę detekcji rzędu $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [18].

Z innych metod stosowanych do oznaczania dwutlenku węgla w powietrzu glebowym należy wymienić elektrody szklane z osłoną membranową [70], katarometry [112], spektrometrię mas [123] i analizę w podczerwieni [12, 118].

Etylen

Etylen w powietrzu glebowym najłatwiej oznaczyć metodą chromatografii gazowej przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego dającego granicę detekcji rzędu $0,02 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [132], a nawet $0,005 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [152]. Inne detektory, np. helowo-jonizacyjny [29], są mniej czułe. Etylen można oddzielić od innych gazów atmosferycznych w kolumnie z Porapakem Q [29], natomiast od innych lekkich węglowodorów - w kolumnie z tlenkiem glinu dezaktywowanym jodkiem sodu [132] lub też łącząc kolumny wypełnione tlenkiem glinu F1, Porapakem P i sitem molekularnym 13X [152].

Metan

Metan oznacza się metodą chromatografii gazowej stosując kolumny z Porapakem Q [17], tlenkiem glinu dezaktywowanym jodkiem sodu [132] lub sitem molekularnym 5A [13]. Do detekcji metanu można stosować detektory: płomieniowo-jonizacyjne o granicy detekcji $0,02 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [132], ultradźwiękowe z granicą detekcji około $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ [18] albo helowo-jonizacyjne o podobnej czułości [29].

Azot i jego tlenki

Przegląd metod oznaczania N_2 , NO, N_2O [35] wykazuje, że do tego celu stosowane są różnorodne techniki.

I tak NO i NO_2 można oznaczyć w postaci azotanów po absorpcji w kwaśnym odczynniku utleniającym.

Z kolei oznaczanie N_2O i N_2 możliwe jest metodą chromatografii gazowej [13, 26, 29, 41, 42, 65, 97, 131, 132]. Gazowy azot można oddzielić od tlenu w kolumnie z sitem molekularnym 5A, w temperaturze pokojowej [13, 21, 28, 65] albo w kolumnie z Porapakem Q, w temperaturze łaźni: aceton-suchy lód [17, 18, 102].

Podtlenek azotu oznacza się w kolumnach: z Porapakem Q [13, 29, 43,

65, 97, 132/, z Porapakiem R /41/ bądź z sitem molekularnym 5A /131/. W stężeniu $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ można go wykryć w powietrzu przy użyciu katarometru /43/, natomiast detektory helowo-jonizacyjne /41, 133/ i wychwyty elektronów /97/ umożliwiają oznaczanie nawet $0,1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$, podczas gdy powietrze atmosferyczne zawiera go w ilości około $0,3 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$.

Istnieją również doniesienia o chromatograficznym oznaczaniu NO w kolumnach z sitem molekularnym 5A /131/ i Porapakiem Q /18/. Metody te nadają się jednak tylko do analizy gazów w układach zamkniętych, pozbawionych tlenu, i nie były stosowane do analizy powietrza glebowego.

Wodór

Wodór można oznaczyć metodą chromatografii gazowej, stosując kolumnę z Porapakiem Q /18, 29/ lub z sitem molekularnym 5A /13/ i detektor helowo-jonizacyjny /29/ albo ultradźwiękowy /18/, które zapewniają granicę wykrywalności około $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$.

Siarkowodór

Siarkowodór w powietrzu glebowym można oznaczyć metodą chromatografii gazowej w kolumnie z Porapakiem Q /14, 29/, stosując detektor helowo-jonizacyjny /29/.

Równoczesne oznaczanie wielu składników powietrza glebowego

W celu uzyskania pełnej analizy składu powietrza glebowego z jednej jego próbki stosowano szereg metod. Jeśli nie występuje konieczność rozdzielania O_2 , N_2 i Ar, to wszystkie inne składniki gazowe - H_2 , CH_4 , Kr, CO_2 , N_2O , C_2H_4 i H_2S - można oznaczyć pojedynczą kolumną z Porapakiem Q /5, 14, 29, 33/. Kolumna tylko z sitem molekularnym 5A, przy odpowiednio programowanej temperaturze rozdziela O_2 , N_2 , NO, CO, N_2O i CO_2 /131/.

Burford /28/ przy oznaczaniu N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O i Ar stosował 3 oddzielne kolumny, wypełnione sitem molekularnym 5A, połączone szeregowo i katarometr jako detektor. Jedna z kolumn umieszczona była w temperaturze -98°C dla umożliwienia rozdzielenia Ar i O_2 .

Obermiller i Charlier [102] rozdzielali Ar , O_2 , N_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 i CO na dwóch połączonych szeregowo kolumnach z Porapakiem Q, z których jedna była chłodzona do -70°C . Podobny system, z pojedynczą kolumną umieszczoną w łaźni aceton-suchy lód o temperaturze -78°C , stosowali Blackmer i współautorzy [17] oraz Blackmer i Bremner [18]. Porter [114] celem rozdzielania NO , O_2 , N_2 , CO_2 i N_2O w temperaturze 40°C używał kolumny z Porapakiem Q i sitem molekularnym 5A połączone szeregowo i katarometr jako detektor. Ten sam zestaw kolumn, ale z dwoma detektorami, tj. katarometrem i detektorem wychwytu elektronów, był stosowany do oznaczania N_2 , O_2 , N_2O i CO_2 przez Halla i Dowdella [65]. Z kolei Beard i Guenzi [13] korzystali z układu dwu równoległych kolumn i katarometru do oznaczania H_2 , N_2O , O_2+Ar , CH_4 i NO .

Smith i Dowdell [132] rozdzielali O_2 , N_2 , Ar , CO_2 , N_2O i węglowodory (zawierające od jednego do czterech atomów węgla w cząsteczce) czterema równoległymi kolumnami - jedną z Porapakiem Q, jedną z sitem molekularnym 5A i dwiema z dezaktywowanym tlenkiem glinu i różnymi detektorami: płomieniowo-jonizacyjnym i dwoma katarometrami.

Z kolei Tackett [142] stosował do oznaczania O_2 , N_2 i CO_2 w powietrzu glebowym dwie równoległe kolumny - jedną z sitem molekularnym 5A i drugą z żelazem krzemionkowym oraz katarometr.

Pobieranie próbek powietrza glebowego

Jak już wspomniano, sposób i wielkość pobranej próbki powietrza glebowego muszą być dostosowane do metody analizy. Hack [63] stwierdził, że wielkość próbki powietrza glebowego wpływa na wyniki analizy. I tak w próbkach małych ($0,1 \text{ cm}^3$) notowano mniej tlenu i więcej dwutlenku węgla niż w większych. Ponadto zmienność składu mikropróbek była większa niż makropróbek, stąd też prawdopodobieństwo stwierdzenia niskich stężeń O_2 i wysokich stężeń CO_2 jest znacznie mniejsza w próbkach dużych. Wyniki te są często przytaczane na potwierdzenie niejednorodności składu powietrza glebowego i możliwości występowania mikroobszarów beztlenowych wewnątrz agregatów glebowych, chociaż stężenie tlenu w porach międzyagregatowych może być duże.

Powszechnym sposobem uzyskiwania mikro- i makropróbek powietrza glebowego jest stosowanie sond. Mimo pewnego zróżnicowania wielkości i konstrukcji, zasada ich działania jest zawsze taka sama. Powietrze jest zasysane przez rurkę na trwale zainstalowaną w glebie (sondy stale wyposażone są często w perforowany rezerwuar powietrza [np. 44, 107, 146/]) lub wkładaną przed każdorazowym pobieraniem próbki. Rurka ta może być z metalu lub tworzywa sztucznego, a niekiedy jest to po prostu igła od strzykawki. Urządzenia do pobierania makropróbek opisane są między innymi w pracach Russela i Appleyarda [124/], Boyntona [23/], Jastrebowy [69/], Dowdella i współautorów [44/], a mikropróbek - Robertsona i Bracewella [123/], Maidla i Fishbecka [86/], Patricka i współautorów [107/].

Inny sposób pobierania próbek powietrza glebowego zastosował Boggie [19/], który umieszczał w glebie, na określonych głębokościach, specjalne zbiorniki powietrza, umożliwiające osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy zawartym w nich powietrzem a powietrzem otaczającej gleby. Po wyjęciu zbiorników z gleby analizowano zawartość w nich powietrza.

Z kolei Boyce i McCalla [22/] ekstrahowali w laboratorium, stosując odpowiednie urządzenia próżniowe, powietrze z próbek przywiezionych z pola, zatopionych - dla separacji od otoczenia - w oleju.

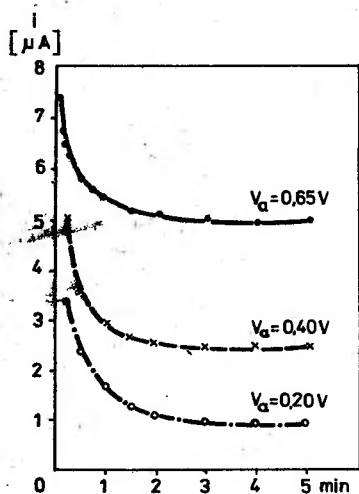
Jeśli próbki powietrza nie są analizowane bezpośrednio w polu (za pomocą przenośnego analizatora tlenu lub chromatografu gazowego), to przewozi się je do laboratorium w pipetach gazowych lub strzykawkach. W niektórych technikach pomiarowych, takich jak: umieszczenie sond tlenowych bezpośrednio w glebie (np. [45, 58, 60, 151/]) nie ma wręcz potrzeby pobierania próbek powietrza glebowego.

ODR

Zasada metody

Metoda wyznaczania natężenia dyfuzji tlenu polega na pomiarze natężenia prądu elektrycznego, odpowiadającego redukcji tlenu na umieszczonej w glebie platynowej katodzie, ujemnie spolaryzowanej w stosunku do

nasyconej elektrody kalomelowej lub elektrody chlorosrebrowej. Metoda ta została zaproponowana przez Lemona i Ericksona [77] w roku 1952 i od tego czasu była przedmiotem wielu publikacji (np. [15, 78, 79, 89-91, 115]).



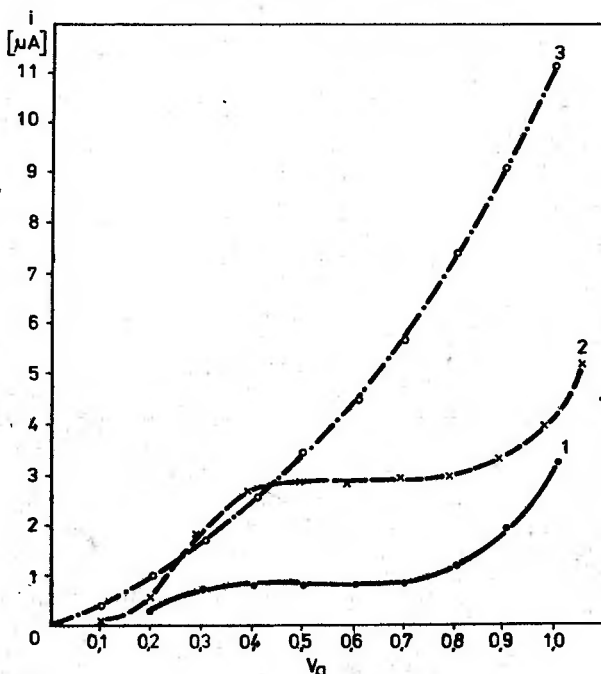
Rys. 3. Zmiany natężenia prądu w czasie uzyskane dla elektrod platynowych $0,5 \times 4$ mm spolaryzowanych stałym napięciem V_a względem nasyconej elektrody kalomelowej. Elektrody platynowa i kalomelowa umieszczone były w nienasyconej glebie o składzie mechanicznym gliny piaszczystej (według [135])

i 5). "Plateau" zazwyczaj leży w przedziale napięcia od $-0,4$ do $-0,7V$ wyrażonego w stosunku do nasyconej elektrody kalomelowej [16, 89, 117, 120, 153], chociaż może się ono nieco przesuwac - zależnie od pH gleby. Szczególnie w glebach kwaśnych "plateau" ulega przesunięciu w lewo [1, 16, 91].

W glebach nienasyconych wodą "plateau" nie występuje w ogóle (patrz krzywa 3 na rys. 4 i krzywe 2, 5, 6, 9, 10 na rys. 5). Jest to poważna wada tej metody będąca przyczyną kwestionowania jej przydatności.

Jeżeli do umieszczonej w glebie elektrody platynowej przyłożymy ujemne napięcie - w zakresie od $0,2$ do $0,8V$ - względem nasyconej elektrody kalomelowej, natężenie uzyskanego wówczas prądu początkowo maleje w czasie i stabilizuje się po upływie kilku minut (patrz rys. 3). Odkładając to "graniczne" natężenie prądu, odpowiadające osiągnięciu stanu quasi-stacjonarnego (po 3-5 minutach), w funkcji narastającego stopniowo napięcia przyłożonego, otrzymuje się zasadniczo dwa typy krzywych (rys. 4).

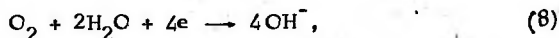
W glebach nasyconych wodą lub też w ich zawiesinach obserwuje się: początkowo wzrost natężenia prądu, następnie "plateau" odpowiadające polarograficznej redukcji tlenu - i dalej ponowny szybki wzrost natężenia prądu związany z rozpoczęciem się redukcji wodoru (patrz rys. 4



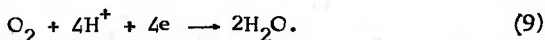
Rys. 4. Charakterystyki napięciowo-prądowe elektrody platynowej (wg [135]).

1 - gleba o składzie mechanicznym gliny piaszczystej nasycona wodą; 2 - mieszana zawiesina gleby o składzie mechanicznym gliny piaszczystej; 3 - gleba o składzie mechanicznym gliny piaszczystej ale nienasycona wodą

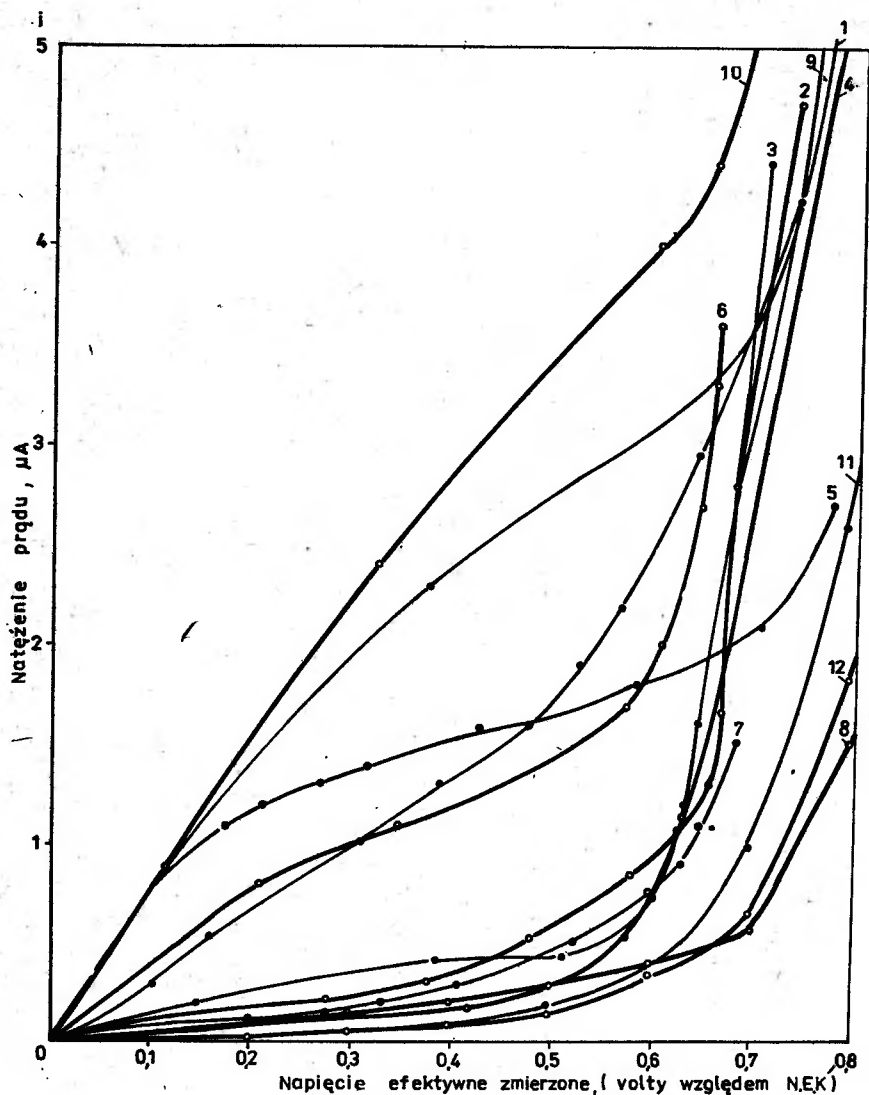
Według McIntyre'a [91], który dokonał całościowego przeglądu zagadnień związanych z metodą wyznaczania ODR, proces redukcji tlenu na powierzchni elektrody platynowej przebiega, w zakresie pH równym 5-12, zgodnie z równaniem:



a przy pH < 5:



Tak więc - niezależnie od pH - redukcja jednej cząsteczki tlenu związana jest z pobraniem 4 elektronów.



Rys. 5. Charakterystyki napięciowo-prądowe 12 różnych gleb (na podstawie niepublikowanych danych J. Gawlika, M. Malickiego i W. Stępniewskiego). 1, 3, 4, 7, 8, 11 i 12 - gleby o ciśnieniu ssącym 0,25-2,5 kPa; 2, 5 i 6 - gleby o ciśnieniu ssącym w granicach 3-10 kPa; 9 i 10 - gleby o ciśnieniu ssącym w przedziale 12-60 kPa

Natężenie płynącego w obwodzie prądu wiąże się z ilością redukowanego tlenu zależnością:

$$i = n F A f_r, \quad (10)$$

gdzie:

- i - natężenie prądu [A],
- n - ilość gramorównoważników na mól tlenu (równa 4),
- F - stała Faraday'a (równa 96 500 kulombów na gramorównoważnik),
- A - powierzchnia elektrody [m^2],
- f_r - ilość redukowanego tlenu [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] równa jego dopływowi do elektrody.

Przepływ tlenu (f_r) można obliczyć przekształcając równanie (10) do postaci:

$$f_r = \frac{i}{n F A} \quad (11)$$

Wyrażając natężenie dyfuzyjnego przepływu tlenu w $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ i oznaczając je symbolem ODR (od angielskiego Oxygen Diffusion Rate) otrzymujemy:

$$\text{ODR} \left[\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1} \right] = \frac{M i}{n F A} = 8,29 \cdot 10^{-5} \frac{i}{A} \left[\frac{\mu\text{A}}{\text{m}^2} \right], \quad (12)$$

gdzie: M - oznacza masę gramocząsteczkową tlenu (32 g mol^{-1}).

McIntyre wymienia kilka typów polaryzacji elektrody, jakie mogą wystąpić podczas pomiaru ODR, a mianowicie: opornościową, wywołaną transportem elektrolitu, aktywacyjną, stężeniową i reakcyjną.

Polaryzacja opornościowa powstaje w wyniku spadku potencjału V_R na oporności R układu katoda-gleba-anoda w wyniku przepływu prądu o natężeniu i . Zgodnie z prawem Ohma:

$$V_R = i R. \quad (13)$$

Zatem efektywne napięcie redukcji V_e jest niższe od napięcia przyłożonego V_a o wartości V_R , a więc:

$$V_e = V_a - i R. \quad (14)$$

Oporność R układu elektrody-gleba wynosi od jednego do kilkudziesięciu

sięciu kiloomów [74, 90], co daje - przy natężeniu prądu kilku μA - spadek napięcia dochodzący do 0,2-0,4 V, a więc do połowy całkowitego napięcia przyłożonego.

W celu wyeliminowania polaryzacji opornościowej proponowano kilka metod. Najwygodniejszą jest zastosowanie niezależnej, bezprądowej elektrody porównawczej, umożliwiającej bezpośrednie mierzenie efektywnego napięcia redukcji przy użyciu woltomierza o wysokiej oporności wejścia ($>10^{10} \Omega$) [52]. Schemat takiego układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6. Dzięki temu można przeprowadzać pomiary przy ustalonym napięciu efektywnym redukcji. Warto dodać, że oryginalna aparatura Lemona i Ericksona [78] nie zawierała "bezprądowej" elektrody odniesienia i wysokooporowego woltomierza.

Polaryzacja wywołana transportem elektrolitu V_{el} powstaje w wyniku nagromadzenia się jonów hydroksylowych na powierzchni katody na skutek niewystarczającej prędkości ich odprowadzania. Stąd do sprawnego prowadzenia procesu redukcji tlenu na elektrodzie potrzebne jest wyższe napięcie niż niezbędne tylko do samej reakcji. Tę dodatkową wartość potencjału elektrycznego określa się symbolem V_{el} .

Polaryzacja aktywacyjna występuje wtedy, gdy prędkość reakcji elektrochemicznej przebiegającej na powierzchni elektrody jest zbyt mała, aby zredukować wszystek tlen dochodzący do elektrody. Natężenie prądu jest wówczas limitowane prędkością reakcji elektrochemicznej, a nie dopływem tlenu. Występowanie polaryzacji aktywacyjnej zaznacza się nieliniowym wzrostem natężenia prądu wraz ze wzrostem stężenia tlenu.

Polaryzacja stężeniowa spowodowana jest niską koncentracją substratu przy wyższych gęstościach prądu elektrodowego. Stopień polaryzacji wzrasta wraz z napięciem, dopóki stężenie tlenu nie obniży się do zera. W tej sytuacji ilość redukowanego tlenu limitowana jest jedynie dyfuzyjnym dopływem tlenu, a uzyskany prąd nosi nazwę prądu dyfuzyjnego.

Polaryzacja reakcyjna może występować, gdy jakaś reakcja chemiczna poprzedza reakcję elektrochemiczną lub następuje po niej. W rozważanym tu procesie redukcji tlenu przyczyną takiej polaryzacji może być katalityczny rozkład H_2O_2 , będącego produktem pośrednim przy redukcji O_2 do H_2O .

W pomiarach ODR idealnym przypadkiem byłoby występowanie tylko polaryzacji stężeniowej i opornościowej, a zupełne wyeliminowanie pozostałych. Polaryzacja opornościowa jest nieunikniona, ale jej wielkość można wyznaczyć na podstawie znajomości oporności układu i natężenia prądu lub też z bezpośrednich pomiarów, w sposób przedstawiony na rysunku 6. Dzięki temu można przeprowadzać pomiary przy ustalonym napięciu efektywnym redukcji. Jednakże brak polarograficznego "plateau" redukcji tlenu w glebach nienasyconych świadczy, że poza polaryzacją stężeniową występuje prawdopodobnie też aktywacyjna i związana z transportem elektrolitu [90, 91]. O obecności polaryzacji aktywacyjnej świadczy - obserwowane przez wielu autorów [89, 91, 136] - występowanie nieliniowej zależności natężenia prądu od stężenia tlenu.

Możliwość wyeliminowania polaryzacji związanej z transportem elektrolitu była ostatnio dyskutowana [136] i nie znaleziono - jak dotąd - skutecznego sposobu wyeliminowania niepożądanych typów polaryzacji i nie uzyskano wyraźnego "plateau" redukcji tlenu w glebach nienasyconych.

Mimo tych ograniczeń i związanych z tym niepewności, wskaźnik ODR jest, jak dotychczas, najlepszym miernikiem potencjalnej dostępności tlenu do korzeni roślin, co przedstawiono w innym opracowaniu [140].

Wyposażenie

Pierwsze egzemplarze aparatu do pomiaru ODR nie pozwalały na kontrolowanie efektywnego napięcia redukcji. Umożliwiały one natomiast przyłożenie stałego napięcia zadanego do wielu elektrod i pomiar natężenia prądu każdej z tych elektrod [67, 77, 78].

Niektóre późniejsze propozycje sugerowały mierzenie oporności gleby i wyliczanie odpowiednich poprawek ze znajomości natężenia prądu [21, 31, 117]. Opisano również urządzenia do zautomatyzowanego pomiaru ODR [1, 31, 49, 111].

Aparat umożliwiający automatyczną kontrolę efektywnego napięcia elektrody opisany został przez Malickiego i Walczaka [88].

Do pomiaru ODR stosuje się elektrody platynowe, najczęściej kilka równocześnie. Każda zawiera około 10 mm drutu Pt o średnicy w granicach 0,4-1,2 mm, najczęściej 0,5 mm. Drut ten jest stopiony z przewo-

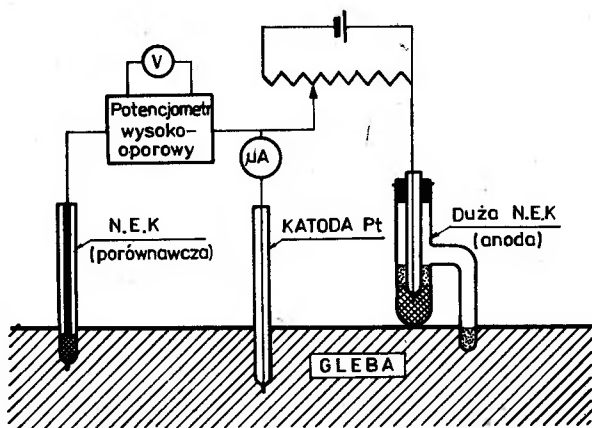
dem miedzianym i wmontowany szczelnie w szklaną, plastikową czy metalową osłonę w kształcie rurki, tak aby wystawało na zewnątrz 4-5 mm drutu. W przypadku osłony szklanej zamocowania i uszczelnienia drutu dokonuje się przez zatopienie jednego końca rurki, a w przypadku innych osłon - za pomocą odpowiednich klejów, np. żywicy epoksydowej. W celu zminimalizowania efektów fizycznych związanych z wprowadzaniem elektrody do gleby w punkcie pomiaru, pożądane jest używanie jak najcieńszych elektrod. Jednakże konstruowanie elektrod o średnicy poniżej 3 mm jest dość trudne. Czas pomiaru ODR wynosi 4-5 minut, co pozwala na osiągnięcie stanu quasi-stacjonarnego.

Zaleca się wprowadzać elektrody do gleby bezpośrednio przed pomiarem, gdyż dłuższe pozostawianie ich w glebie (na kilka dni) może spowodować zaniżenie uzyskiwanych wyników. Zjawisko to, zwane czasem "zatrutowaniem się elektrod", nie zostało w pełni wyjaśnione [15, 42, 121]. Niektórzy sugerowali, że przyczyną tego zjawiska może być wytrącanie się takich związków, jak: węglany i wodorotlenki, w związku z powstawaniem jonów OH^- na katodzie i wywołaną tym lokalną alkalizacją gleby [42, 73, 120]. Oplukanie wodą i wytarcie elektrody usuwa efekt "zatrutowania". Między pomiarami elektrody mogą być przechowywane na powietrzu.

Jako porównawcze stosuje się najczęściej nasycone elektrody kalomelowe lub chloro-srebrowe. W oryginalnym układzie Lemona i Ericksona [78] elektroda odniesienia jest równocześnie anodą, przez którą płynie prąd o natężeniu kilkudziesięciu μA . Z tego względu musi to być elektroda specjalnej konstrukcji, z dużą powierzchnią rtęci (w przypadku elektrody kalomelowej) lub srebra pokrytego warstewką AgCl (w przypadku elektrody chloro-srebrowej) rzędu kilku cm^2 [79].

W układzie pomiarowym zmodyfikowanym przez Gawlika i współautorów [52], przedstawionym na rysunku 6, jako anodę prądową można stosować pręt miedziany lub mosiężny, podczas gdy "bezprądową" elektrodą odniesienia może być standardowa elektroda kalomelowa stosowana normalnie do pomiarów pH.

Należy podkreślić, że pomiar ODR jest sensowny, gdy cała powierzchnia elektrody platynowej jest zwilżona. Wartość ODR, normalnie malejąca ze wzrostem uwilgotnienia gleby, maleje wyraźnie także w zakresie



Rys. 6. Schemat układu umożliwiającego kontrolę napięcia zadanego i efektywnego przy pomiarze ODR

niskich wilgotności gleby - poniżej wartości odpowiadającej przerywaniu się błonki wodnej pokrywającej powierzchnię elektrody. Tak więc dla właściwej interpretacji zmian ODR w danej glebie w warunkach polowych należy określić jego zależność od wilgotności. Wartości odpowiadające przedziałowi wilgotności, w którym następuje niepełne zwilżenie powierzchni elektrody należy odrzucić. Zazwyczaj przedział wilgotności, w którym można poprawnie przeprowadzić pomiary ODR odpowiada ciśnieniu ssącemu od 0 do 50-100 kPa.

POTENCJAŁ REDOKS (E_h)

Potencjał redoks gleby mierzy się za pomocą elektrod z nieczernionej platyny, zróżnicowanych pod względem kształtu i rozmiarów. Potencjał tych elektrod bada się najczęściej względem nasyconej elektrody kalomelowej woltomierzami o wysokiej oporności wejścia. Warunek ten spełniają wszystkie produkowane obecnie pehametry polowe, mające oporność wejścia rzędu 10^{10} - $10^{13} \Omega$.

Niektórzy autorzy [4] notowali opisane już "zatrucie" elektrod platynowych stosowanych do pomiaru potencjału redoks - ale zjawisko to

nie jest w tym przypadku tak wyraźne, jak przy pomiarach ODR. Inni (np. W. Armstrong - informacja ustna) otrzymali poprawne przebiegi zmian potencjału redoks w glebie mimo używania elektrod pozostawionych w glebie przez długi okres (około 1 roku).

Należy podkreślić, że stosowanie do pomiaru potencjału redoks elektrod platynowych, bezpośrednio po ich użyciu do pomiaru ODR, prowadzi do uzyskiwania zaniżonych wartości potencjału. Spowodowane jest to nabyciem ujemnej polaryzacji przez elektrody w trakcie pomiaru ODR, zatem nie powinny być one stosowane do pomiaru Eh. Czas trwania tego efektu uprzedniej polaryzacji wynosi ponad dobę. Wyjęcie elektrod i ponowne włożenie ich do gleby zmniejsza ten efekt, jak i czas jego trwania. Dokładne warunki zanikania opisanego zjawiska nie zostały podane. Należy wspomnieć, że niektórzy autorzy (np. [81]) zalecają polaryzację elektrody napięciem 600 mV w czasie 1 minuty przed pomiarem potencjału redoks w celu skrócenia czasu ustalania się równowagi.

Przedział wilgotności, pozwalający na wiarygodny pomiar potencjału redoks jest szerszy niż w przypadku ODR - gdyż nawet częściowe zwilżenie powierzchni elektrody umożliwia wymianę elektronów między nią a glebą i tym samym osiągnięcie potencjału równowagowego.

W celu wyrażenia wartości potencjału względem normalnej elektrody wodorowej do uzyskanych odczytów dodajemy potencjał elektrody odniesienia. Potencjał nasyconej elektrody kalomelowej w temperaturach 10, 15, 20 i 25°C wynosi odpowiednio 254, 251, 147 i 244 mV.

Potencjał redoks jest najlepszym wskaźnikiem stanu zredukowania gleby w warunkach niedoboru tlenu w glebie, gdy inne wskaźniki, takie jak ODR czy pomiar zawartości tlenu w powietrzu glebowym, stają się mało czułe lub wręcz nieprzydatne.

W literaturze opisane są urządzenia do ciągłych pomiarów potencjału redoks przy użyciu wielu elektrod [31, 49, 80], przy czym niektóre z tych aparatów umożliwiają równoczesne pomiary ODR [31, 49].

Metoda utrzymywania potencjału redoks zawiesiny glebowej na zadanym poziomie została opisana przez Patricka i współautorów [108]. Metodą taką dla nienasyconych próbek glebowych o dowolnej wilgotności przedstawili Patrick i Henderson [106].

INNE WSKAŹNIKI

Poza opisanymi już wskaźnikami stanu natlenienia gleby proponowano także szereg innych. I tak Bartlett [10] sugerował wykorzystanie oznaczania przemian azotu w standardowej glebie umieszczonej w torebce polietylenowej (nieprzepuszczalnej dla wody, ale przepuszczalnej dla tlenu i dwutlenku węgla) i plasowanej w badanym profilu glebowym na określony czas.

Jako wskaźnik natlenienia mogą być też wykorzystywane charakterystyczne dla warunków niedotlenienia gleby symptomy roślinne, jak epinastia, żółknięcie liści, płytkie korzenienie się roślin, a także zmiany składu chemicznego roślin. I tak Schlichting i współautorzy [127] zaproponowali stosunek $N_r \cdot Mn_g / N_g \cdot Mn_r$ (gdzie r i g oznaczają odpowiednio stężenie azotu i manganu w roślinie i w glebie) jako integracyjny wskaźnik stanu natlenienia gleby, który przyjmuje wysokie wartości w warunkach dobrego jej natleniania i niskie - w warunkach niedoboru tlenu.

Z innych wskaźników proponowanych do oceny stanu natlenienia gleby należy wymienić zawartość etanolu (będącego metabolitem beztlenowym w tkankach roślin) [2, 20, 50], a także barwę i zapach gleby oraz zawartość w niej zredukowanego żelaza [59].

BIBLIOGRAFIA

1. Armstrong W., Wright E.J., A polarographic assembly for multiple sampling of soil oxygen flux in the field, *J. Appl. Ecol.*, 1976, 13, 849.
2. Aubertin G.M., Rickman R.W., Letey J., Plant ethanol content as an index of the soil-oxygen status, *Agron. J.*, 1966, 58, 305.
3. Babel U., Field measurement of air permeability of soil with the use of Janert's device, *Z. Pfl. Dung. Bodenkd.*, 1960, 91, 14.
4. Bailey L.D., Beauchamp E.G., Nitrate reduction, and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soils, *Can. J. Soil Sci.*, 1971, 51, 51.
5. Bailey L.D., Beauchamp E.G., Gas chromatography of gases emanating from a saturated soil system, *Can. J. Soil Sci.*, 1973, 53, 122.
6. Bakker J.W., Dasberg S., Verhaëgh W.B., Effect of soil structure on diffusion coefficient and air permeability of soils (reko-
pis niepublikowany).
7. Bakker J.W., Hidding A.P., The influence of soil structure and air content on gas diffusion in soils, *Neth. J. Agr. Sci.*, 1970, 18, 37.
8. Ball B.C., Harris W., Burford J.R., A laboratory method to measure gas diffusion and flow in soil and other porous materials, *J. Soil Sci.*, 1981, 32, 323.
9. Barden L., Pavlakis G., Air and water permeability of compacted unsaturated cohesive soils, *J. Soil Sci.*, 1971, 22, 302.
10. Bartlett R.J., A biological method for studying aeration status of soil in situ, *Soil Sci.*, 1964, 100, 403.

11. Bavel C.H.M. van, Gaseous diffusion and porosity in porous media, *Soil Sci.*, 1952, 73, 91.
12. Bavel C.H.M. van, Composition of soil atmosphere, [in:] *Methods of Soil Analysis*. Part 1. Black C.A. Ed., Am. Soc. Agron., Inc. Publ., Madison, Wisc., USA, 1965, 315.
13. Beard W.E., Guenzi W.D., Separation of soil atmospheric gases by gas chromatography with parallel columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40, 319.
14. Bell R.G., Separation of gases likely to be evolved from flooded soils by gas chromatography, *Soil Sci.*, 1968, 105, 78.
15. Birkle D.E., Letey J., Stolzy L.H., Szuszkiewicz T.E., Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode, 2. Factors influencing the measurement, *Hilgardia*, 1964, 35, 555.
16. Black J.D.F., Buchanan A.S., Polarographic reduction of oxygen at a platinum surface in relation to the measurement of oxygen flux in soils, *Austr. J. Chem.*, 1966, 19, 2169.
17. Blackmer A.M., Baker J.H., Weeks M.E., A simple gas chromatographic method for separation of gases in soil atmosphere, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1974, 38, 689.
18. Blackmer A.M., Bremner J.M., Gas chromatographic analysis of soil atmosphere, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41, 908.
19. Boggie R., Water-table depth and oxygen content of deep peat in relation to root growth of *Pinus Contorta*, *P. Soil*, 1977, 48, 447.
20. Bolton E.F., Erickson A.E., Ethanol concentration in tomato plants during soil flooding, *Agron. J.*, 1970, 62, 220.
21. Bornstein J., McGuirk M., Modification to a soil oxygen diffusion ratemeter, *Soil Sci.*, 1978, 126, 280.
22. Boyce J.S., McCalla T.M., Aeration status of subtilled and plowed soils as determined by the partial vacuum method, *Soil Sci.*, 1969, 108, 241.
23. Boynton D., Reuther W., A way of sampling soil gases in dense subsoils and some of its advantages and limitations, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1938, 3, 37.

24. Brooks R.M., Reeve R.C., Measurement of air and water permeability of soils, *Trans. of ASAE*, 1959, 2, 125 and 128.
25. Brown N.J., Fountaine E.R., Holden M.R., The oxygen requirement of crop roots and soils under near field conditions, *J. Agric. Sci.*, 1965, 64, 195.
26. Bruening M.L., Wullstein L.H., Controlled atmosphere technique for measurement of molecular nitrogen, nitric oxide, nitrous oxide and oxygen by gas chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 1974, 8, 72.
27. Buckingham E., Contributions to our knowledge of the aeration of soils, *U.S. Dep. Agr. Bur. Soils Bull.*, 1904, 25, 1.
28. Burford J.R., Single sample analysis of N_2 - N_2O - CO_2 - $A-O_2$ mixtures by gas chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 1969, 7, 760.
29. Burford J.R., Bremner J.M., Gas chromatographic determination of carbon dioxide evolved from soils in closed systems, *Soil Biol. Biochem.*, 1972, 4, 191.
30. Call F., Soil Fumigation. 5. Diffusion of ethylene dibromide through soils, *J. Sci. Food Agric.*, 1957, 8, 143.
31. Callebaut F., Balcaen M., Gabriels D., De Boedt M., Data acquisition system for field determination of redox potential, oxygen diffusion rate and soil electrical resistance, *Med. Fac. Landbouw., Rijksuniv. Gent*, 1980, 45, 15.
32. Campbell J.A., Frascarelli L., Measurement of CO_2 evolved from organic soil at different depths in situ, *Can. J. Soil Sci.*, 1981, 61, 137.
33. Carle G.C., Gas chromatographic determination of hydrogen, nitrogen, oxygen, methane, krypton and carbon dioxide at room temperature, *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, 8, 550.
34. Chase F.E., Gray P.H.H., Use of the Warburg respirometer to study metabolic activity in soil, *Nature*, 1953, 171, 481.
35. Chang H.H., Bremner J.M., Gaseous forms of nitrogen, [in:] *Methods of Soil Analysis, Part 2*, Black, C.A., Ed., Am. Soc. of Agron., Madison, Wisc., USA, 1965, 1287.

36. Cleve K. van, Coyne P.L., Goodwin E., Johnson C., Kelley M., A comparison of four methods for measuring respiration in organic material, *Soil Biol. Biochem.*, 1979, 11, 237.
37. Currie J.A., Gaseous diffusion in porous media. 1. A nonsteady state method, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1960, 11, 314.
38. Currie J.A., Soil respiration, *Techn. Bull.*, U.K. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1975, 29, 461.
39. De Jong E., Radmann R.E., Ripley E.A., A comparison of methods of measure soil respiration. *Soil Sci.*, 1979, 127, 300.
40. De Jong E., Schappert H.J.V., Calculation of soil respiration and activity from CO₂ profiles in the soil, *Soil Sci.*, 1972, 113, 328.
41. Delwiche C.C., Rolston D.E., Measurement of small nitrous oxide concentrations by gas chromatography, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40, 324.
42. Doren D.M. van, Erickson A.E., Factors affecting the platinum microelectrode method for measuring the rate of oxygen diffusion through the soil solution, *Soil Sci.*, 1966, 102, 23.
43. Dowdell R.J., Crees R., Measurement of the nitrous oxide content of the atmosphere, *Lab. Practice*, 1974, 23, 488.
44. Dowdell R.J., Smith K.A., Crees R., Restall S.W.F., Field studies of ethylene in the soil atmosphere - equipment and preliminary results, *Soil Biol. Biochem.*, 1972, 4, 325.
45. Enoch H., Falkenflug V., An improved membrane system for oxygen probes, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32, 445.
46. Erickson A.E., Fulton J.M., Brand G.M., New techniques for relating soil aeration and plant response, [w:] *Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci.*, Bucharest, 1964, 2, 171.
47. Evans D.D., Gas movement, [in:] *Methods of Soil Analysis. Part 1*, Black C.A., Ed., Am. Soc. Agr. Inc. Publ., Madison, Wisc., USA, 1965, 319.
48. Evans D.D., Kirkham D., Measurement of the air permeability of soils in situ, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1950, 14, 65.
49. Flühler H., Ardakani M.S., Szuszkiewicz T.E., Stolzy

- L.H., Field measured nitrous oxide concentrations, redox potentials, oxygen diffusion rates, and oxygen partial pressures in relation to denitrification, *Soil Sci.*, 1976, 122, 107.
50. Fulton J.M., Erickson A.E., Relation between soil aeration and ethyl alcohol accumulation in xylem exudate of tomatoes, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1964, 28, 610.
 51. Gawlik J., Zmodyfikowany poromierz Loebella oraz jego przydatność do badań powietrznych właściwości gleb, *Rocz. Glebozn.*, 1977, 28, 59.
 52. Gawlik J., Malicki M., Stępniewski W., The problem of effective voltage control in measurement of ODR in Soil, *Pol. J. Soil Sci.*, 1977, 10, 9.
 53. Gliński J., Stępniewski W., Łabuda S., Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym, *Probl. Agrofiz.*, 1983, 39.
 54. Gliński J., Stępniewski W., Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od jej stanu natlenienia, *Probl. Agrofiz.*, 1984, 44.
 55. Goldbaum L.R., Domański T.J., Schloegel E.L., The use of a helium ionization detector for the determination of atmospheric gases, *J. Gas Chromatogr.*, 1968, 6, 394.
 56. Grable A.R., Siemer E.G., Effects of bulk density, aggregate size, and water suction on oxygen diffusion, redox potentials, and elongation of corn roots, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32, 180.
 57. Green R.D., Fordham S.J., A field method for determining air permeability in soil, [in:] *Soil Physical Conditions and Crop Production*, Techn. Bull., U.K. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1975, 29, 273.
 58. Greenwood D.J., Studies on the transport of oxygen through the stems and roots of vegetable seedling, *New Phytol.*, 1967, 66, 337.
 59. Greenwood D.J., Measurement of soil aeration, [in:] *Soil Physical Conditions and Crop Production*, Techn. Bull., U.K. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1975, 29, 251.

60. Greenwood D.J., Goodman D., Direct measurement of the distribution of oxygen in soil aggregates and in columns of fine soil crumbs, *J. Soil Sci.*, 1967, 18, 182.
61. Groenewoud H. van, Methods and apparatus for measuring air permeability of the soil, *Soil Sci.*, 1968, 106, 275.
62. Grover B.L., Simplified air permeameters for soil in place, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1955, 19, 414.
63. Hack H.R.B., An application of a method of gas microanalysis to the study of soil air, *Soil Sci.*, 1956, 82, 217.
64. Hall K.C., A gas chromatographic method for the determination of oxygen dissolved in water using an electron capture detector, *J. Chromatogr. Sci.*, 1978, 16, 311.
65. Hall K.C., Dowdell R.J., An isothermal gas chromatographic method for the simultaneous estimation of oxygen, nitrous oxide, and carbon dioxide content of gases in the soil, *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, 19, 107.
66. Huntjens J.L.M., A sensitive method for continuous measurements of the carbon dioxide evolution rate of soil samples, *Pl. Soil*, 1979, 53, 529.
67. Jain M.C., A simple O.D.R. apparatus for measuring soil aeration status, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 1974, 22, 109.
68. Janse A.R.P., Bolt G.H., The determination of air permeability of soil, *Neth. J. Agric. Sci.*, 1960, 8, 124.
69. Jastrebow T., A needle for soil air sampling, *Pochvov.*, 1956, 4, 89.
70. Jansen C.R., Gundy S.D. van, Stolzy L.H., Recording CO₂ in soil-root systems with a potentiometric membrane electrode, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1965, 29, 631.
71. Kanemasu E.T., Powers W.L., Sij J.W., Field chamber measurements of CO₂ flux from soil surface, *Soil Sci.*, 1974, 118, 233.
72. Kirkham D., Field method for determining air permeability of soil in its undisturbed state, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1947, 11, 93.

73. Kowalik P., Analiza wpływu melioracji wodnych na natlenienie gleb, Zesz. Nauk. P. Gdań., 164, Bud. Wod., 1971, XV, 3.
74. Kristensen K.J., Factors affecting measurements of oxygen diffusion rate (ODR) with bare platinum microelectrodes, Agron. J., 1966, 58, 351.
75. Kummer F.A., Cooper A.N., Soil porosity determinations with the air pressure pycnometer as compared with the tension method, Agr. Eng., 1945, 26, 21.
76. Lai S.H., Tiedie J.M., Erickson A.E., In situ measurement of gas diffusion coefficient in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40, 3.
77. Lemon E.R., Erickson A.E., The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum microelectrode, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1952, 16, 160.
78. Lemon E.R., Erickson A.E., Principles of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration, Soil Sci., 1955, 79, 383.
79. Letey J., Stolzy L.H., Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode, 1. Theory and equipment, Hilgardia, 1964, 35, 545.
80. Linebarger R.S., Whisler F.D., Lance J.C., A new technique for rapid and continuous measurement of redox potentials, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1975, 39, 375.
81. Liu Zhi-guang, Determination of redox potential (Eh) by depolarizing curve method, [w:] Proc. Symp. Paddy Soils China, Nanjing, China 1980. Inst. Soil Sci., Acad. Sinica, Ed., Sci. Press Beijing - Springer Verl., Berlin - Heidelberg - New York, 1981, 258.
82. Loebell R., Barometr-free air pycnometer, Z. Pfl. Dung. Bodenkd., 1953, 60, 172.
83. Lundegårdh H., Carbon Dioxide Turnover in Nature, G. Fisher Verl., Jena, 1924.
84. Lundegårdh H.G., Carbon dioxide evolution of soil and crop growth, Soil Sci., 1927, 23, 417.

85. MacFadyen A., Inhibitory effects of carbon dioxide on microbiol activity in soil, *Pedobiol.*, 1973, 13, 140.
86. Maidl F.X., Fischbeck G., A soil probe for measurement of oxygen concentration in soil air, *Z. Acker-u. Pflanzenbau*, 1981, 150, 489.
87. Makarov B.N., Patrikeeva T.A., Soil gaseous regime study by the method of gas chromatography, *Pochvov.*, 1972, 9, 126.
88. Malicki M., Walczak R., A gauge of the redox potential and the oxygen diffusion rate in the soil with an automatic regulation of cathode potential, *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 1983, 220, II, 457.
89. McIntyre D.S., Characterizing soil aeration with a platinum microelectrode. 2. Response under controlled soil physical conditions, *Austr. J. Soil Res.*, 1966, 4, 103.
90. McIntyre D.S., Physical factors affecting operation of the oxygen cathode in unsaturated porous media, *Soil Sci.*, 1967, 103, 118.
91. McIntyre D.S., The platinum microelectrode method for soil aeration measurement, *Adv. Agron.*, 1970, 22, 235.
92. Melhuish F.M., Huck M.G., Klepper B., Measurement of aeration, respiration rate and oxygen diffusion in soil during the growth of cotton in a rhizotron, *Austr. J. Soil Res.*, 1974, 12, 37.
93. Methodical Guide on Soil Structure Studies, Revut I.B. and Rode A.A., Eds., *Izd. Kolos, Leningrad* 1969, chap. 3.
94. Michell M.J., An improved method for microrespirometry using gas chromatography, *Soil Biol. Biochem.*, 1973, 5, 271.
95. Minderman G., Vulto J.C., Carbon dioxide production by tree roots and microbes. *Pedobiol.*, 1973, 13, 337.
96. Minderman G., Vulto J.C., Comparison of techniques for the measurement of carbon dioxide evolution from soil, *Pedobiol.*, 1980, 13, 73.
97. Mosier A.R., Mack L., Gas chromatographic system for precise, rapid analysis of nitrous oxide, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44, 1121.

98. Musgrave R.B., Moss D.N., Photosynthesis under field conditions. 1. A portable, closed system for determining net assimilation and respiration of corn, *Crop Sci.*, 1961, 1, 37.
99. Newton J.C., Crawford R.W., Stemp R.K., A portable mass spectrometer for field and laboratory use, Lawrence Livermore Lab. Univ. Cal. Report U.C.L.D., 1975, 1623.
100. Nikolski N.N., Carbon dioxide in soddy-podzolic soils and methods of its determination, *Dokl. TSCHA*, 1949, 10.
101. Nitzsch W., Soil pore size and their dependence on soil tillage and moisture, *RKTL-Schriften*, Berlin, 1938, 85.
102. Obermiller E.L., Charlier G.O., Gas chromatographic separation of nitrogen, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and sulfur dioxide, *Gas Chromatogr.*, 1968, 6, 446.
103. Page J.B., Advantages of the pressure pycnometer for measuring the pore space in soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1948, 12, 81.
104. Papendick R.I., Runkles J.R., Transient-state oxygen diffusion in soil. 1. The case when rate of oxygen consumption is constant, *Soil Sci.*, 1965, 100, 251.
105. Parkinson K.J., An improved method for measuring soil respiration in the field, *J. Appl. Ecology*, 1981, 18, 221.
106. Patrick W.H., Hendersen R.E., A method for controlling redox potential in packed soil cores, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45, 35.
107. Patrick W.H., Turner F.T., Delaune R.D., Soil oxygen content and root development of sugar cane, *La. Agr. Exp. State Bull.*, 1969, 641.
108. Patrick W.H., Williams B.G., Moraghan J.T., A simple system for controlling redox potential and pH in soil suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1973, 37, 331.
109. Penman L.H., Gas and vapor movements in soil. 1. The diffusion of vapour through porous solids, *J. Agric. Sci.*, 1940, 30, 437.

110. Penman L.H., Gas and vapour movements in soil. 2. The diffusion of carbon dioxide through porous solids, *J. Agric. Sci.*, 1940, 30, 570.
111. Phene C.J., Campbell R.B., Doty C.W., Characterization of soil aeration in situ with automated oxygen diffusion measurements, *Soil Sci.*, 1976, 122, 271.
112. Fizjologia Roślin, Zurzycki J., Michniewicz M., Eds., PWRiL, Warszawa 1977, 263.
113. Pojasov N.P., Warunki tlenowe. [W:] Podstawy agrofizyki, Joffe A.F., Révut Z.B., Eds., PWRiL, Warszawa 1967, rozdz. V.
114. Porter L.K., Gaseous products produced by anaerobic reaction of sodium nitrite with oxime compounds and oximes synthesized from organic matter., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1969, 33, 696.
115. Praag H.J. van, Integral studies of pseudo-gley soils under the natural vegetation of Hautes Fagnes Plateau (Belgium). 2. Theoretique and experimental considerations on the ODR measurements with the platinum microelectrode, *Catena*, 1981, 8, 325.
116. Raney W.A., Field measurement of oxygen diffusion through soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1949, 14, 61.
117. Rankin J.M., Summer M.E., Oxygen flux measurement in unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, 42, 869.
118. Redmann R.E., Soil respiration in a mixed grassland ecosystem, *Can. J. Soil Sci.*, 1978, 58, 119.
119. Richter J., A comparison study of soil gas regime in a soil tillage experiment with different soils. 1. Field measurements, *Z. Pfl. Bodenkd.*, 1974, 137, 135.
120. Rickman R.W., Effects of salts on oxygen diffusion rate measurements in unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32, 618.
121. Rickman R.W., Letey J., Aubertin G.M., Stolzy L.H., Platinum microelectrode poisoning factors, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32, 204.
122. Rid H., A field method of measurement of air permeability of soil, *Z. Pfl. Dung. Bodenkd.*, 1960, 88, 227.

123. Robertson G.W., Bracewell J.M., Rapid representative sampling of soil gases and their determination by mass spectrometry, *J. Soil Sci.*, 1979, 30, 681.
124. Russell E.J., Appleyard A., The atmosphere of the soil: its composition and the cause of variation, *J. Agric. Sci.*, 1915, 7, 1.
125. Russel M.B., A simplified air pycnometer for field use, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1949, 14, 73.
126. Rust R.H., Klute A., Gieseking J.E., Diffusion-porosity measurements using a non-steady state system, *Soil Sci.*, 1956, 84, 453.
127. Schlichting E., Schweikle V., Pfaff B., The evaluation of long lasting O_2 -deficiency in soils from nutrient analyses, *Z. Pfl. Bodenkd.*, 1979, 142, 537.
128. Scholander P.F., Analyzer for accurate estimation of respiratory gases in one-half cubic centimeter samples, *J. Biol. Chem.*, 1947, 167, 235.
129. Scholander P.F., Evans H.J., Microanalysis of fractions of a cubic millimeter of gas, *J. Biol. Chem.*, 1947, 169, 551.
130. Shearer R.C., Millington R.J., Quirk J.P., Oxygen diffusion through sands in relation to capillary hysteresis. 1. Calibration of oxygen cathode for use in diffusion studies, *Soil Sci.*, 1966, 101, 361.
131. Smith G.J., Chalk P.M., Determination of nitrogenous gases evolved from soils in closed systems, *Analyst.*, 1979, 104, 538.
132. Smith K.A., Dowdell R.J., Gas chromatographic analysis of the soil atmosphere. Automatic analysis of gas samples for O_2 , N_2 , Ar, CO_2 , N_2O and C_1-C_4 hydrocarbons, *J. Chromatogr. Sci.*, 1973, 11, 655.
133. Smith K.A., Hall K.C., Gas chromatographic measurement of dissolved oxygen and trace levels of nitrous oxide using a helium ionization detector, *Letcombe Lab. Ann. Rep.*, 1973, 53.
134. Steinbrenner E.C., A portable air penetrometer for forest soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1959, 23, 478.

135. Stępniewski W., Wpływ nawożenia mineralnego i nawodnienia gleby uprawnej na jej natlenienie, Pr. doktorska, Akad. Roln. w Lublinie, 1975.
136. Stępniewski W., The usefulness of the tip-point microelectrode in the measurement of ODR in soil, Roczn. Glebozn., 1979, 30, 15.
137. Stępniewski W., Gas diffusion in a silty brown soil, Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln., 1980, 220, II, 559.
138. Stępniewski W., Oxygen diffusion and strength as related to soil compaction. 2. Oxygen diffusion coefficient, Pol. J. Soil Sci., 1981, 14, 3.
139. Stępniewski W., Gliński J., Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego, Probl. Agrofiz., 1983, 42.
140. Stępniewski W., Gliński J., Reakcja roślin na stan aeracji gleby, Probl. Agrofiz., 1984, 45.
141. Stotzky G., Microbial respiration, [W:] Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Black C.A. Ed., 1950, Agron. 9, Am. Soc. Agron., Madison Wisc., USA, 1965.
142. Tackett J.L., Theory and application of gas chromatography in soil aeration research. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968, 33, 346.
143. Tanner C.B., Wengel R.W., An air permeameter for field and laboratory use, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1957, 21, 663.
144. Taylor S.A., Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1949, 14, 55.
145. Turski R., Domżał H., Słowińska-Jurkiewicz A., Przepuszczalność powietrzna jako wskaźnik stanu fizycznego gleby, Roczn. Glebozn., 1978, 29, 3.
146. Uhling F., Maidl F.X., Fischbeck G., A stationary method useful for gas analysis of soil air, Z. Acker. Pflanzenbau., 1981, 150, 474.
147. Visser W.C., Pore space determination as a field method, Soil Sci., 1937, 44, 467.
148. Weaver R.W., A simple, inexpensive apparatus for simultaneous collection of CO₂ evolved from numerous soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1974, 38, 853.

149. Weller K.R., Stenhouse N.S., Watts M., Diffusion of gases in porous solids. Part 1 and 2, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 2684 and 2692.
150. Willey C.R., Tanner C.B., Membrane-covered electrode for measurement of oxygen concentration in soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1963, 27, 511.
151. Willey C.R., Tanner C.B., A steady-state method for laboratory measurements of the oxygen diffusivity of porous media, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1964, 28, 733.
152. Wood M.B., An application of gas chromatography to measure concentrations of ethane, propane and ethylene found in industrial soil gases, *J. Chromatogr. Sci.*, 1980, 18, 307.
153. Yasuda T., Studies on soil air. 3. Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode and its application to plant growth, *J. Sci. Soil Manure*, 1972, 43, 223.

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliški, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych. 1972.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej. 1972.
3. Jan Gliški, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach. 1972.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych. 1972.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych. 1972.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. 1973.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb. 1973.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż. 1973.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych. 1973.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa. 1973.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. 1974.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa. 1974.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie. 1974.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. 1975.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb. 1975.

16. Jan Gliński, Zofia Sokołowska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych. 1975.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięzłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin. 1975.
18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych. 1975.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby. 1976.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pała - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin. 1976.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku. 1976.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno-porowatych i metody ich pomiaru. 1976.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystanie syntetycznych środków do ulepszenia gleb. 1977.
24. Ludomir Pavel, Stanisław Uziak - Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodispersyjnych składników gleb. 1977.
25. Małgorzata Dąbek-Szreniawska, Maria Drązkiewicz - Zagadnienie sorpcji mikroorganizmów w glebach. 1977.
26. Ryszard Turski, Henryk Domżał, Anna Słowińska-Jurkiewicz, Jan Hodara - Metody badania i wskaźniki oceny agrofizycznego efektu działania narzędzi uprawowych na glebę. 1977.
27. Jan Kosowski, Ewa Sikora - Ciepłe właściwości gleb i metody ich wyznaczania. 1978.
28. Edmund Ślusarczyk, Ewa Kośmider - Potencjał wody w glebie i roślinie oraz metody jego oznaczania. 1978.
29. Bogusław Szot, Jerzy Tys - Przyczyny osypywania się nasion roślin oleistych i strączkowych oraz metody oceny tego zjawiska. 1979.
30. Jolanta Kaniewska, Piotr Kowalik - Numeryczne równania przepływu wody w glebie. 1979.
31. Marek Małicki - Przegląd metod pomiaru wilgotności gleb i oceny ich przydatności w badaniach polowych. 1979.

32. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Przewodnictwo wodne gleby w strefie nienasyconej i metody jego pomiaru. 1980.
33. Bogusław Szot, Józef Horabik - Zagadnienia mechaniki ośrodków sypkich pochodzenia roślinnego. 1980.
34. Jerzy Szczypa, Jerzy Czajkowski - Stabilność układów zdyspergowanych a procesy flokulacji i aglomeracji. 1980.
35. Stanisław Dąbrowski, Józef Grochowicz, Wiktor Pietrzyk - Elektryczne właściwości nasion i ich praktyczne wykorzystanie. 1981.
36. Słownik agrofizyczny. Praca zbiorowa. 1981.
37. Piotr Staszczuk, Andrzej Waksmundzki - Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych. 1981.
38. Grażyna Skubisz - Zagadnienie sprężystości źdźbła zbóż. 1982.
39. Jan Gliński, Witold Stępniewski, Stanisław Łabuda - Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. 1983.
40. Jerzy Lipiec - Możliwość oceny przewodnictwa wodnego gleb na podstawie ich niektórych właściwości. 1983.
41. Ryszard Walczak - Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. 1983.
42. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego. 1983.
43. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Proces przemieszczania ziarna w przenośnikach śrubowych i zabierakowych. 1984.
44. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od jej stanu natlenienia. 1984.
45. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Reakcja roślin na stan aeracji gleby. 1984.

Problemy Agrofizyki można nabywać w księgarni

OR PAN, PAŁAC KULTURY I NAUKI, 00-901 Warszawa