

URSZULA KUKIER, RYSZARD TURSKI, ANNA KASIAK \*

## BADANIA MODELOWE NAD REDUKCJĄ ŻELAZA

Instytut Gleboznawstwa Akademii Rolniczej w Lublinie,  
\* Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie

## WSTĘP

Potencjał redox na tle odczynu gleby uznany jest za dobry wskaźnik przemian oksydo-redukcyjnych zachodzących w glebie pod wpływem zmiennej wilgotności i natlenienia. Za ściśle skorelowaną z Eh uważa się zmienność form żelaza zredukowanego w glebie. Ustalono, że graniczna wartość Eh, przy której rozpoczyna się redukcja żelaza w glebie, wynosi 400 do 300 mV przy pH gleby 5 - 6 i —150 mV przy pH 8 [5, 6]. Procesy redukcji żelaza nie są jednakże efektem wyłącznie przemian fizykochemicznych, lecz również procesów mikrobiologicznych, którym obecnie przypisuje się coraz większą rolę [9, 10]. Cechy gleby mające wpływ na redukcję żelaza mogą być w istotny sposób modyfikowane przez substancje wprowadzane do gleby przez emisje przemysłowe. Dlatego też badania modelowe redukcji żelaza pod wpływem wybranych cech substratu glebowego przeprowadzono na glebie brunatnej o naturalnym składzie oraz na glebie zanieczyszczonej popiołem lotnym ze spalania węgla kamiennego. Jest on częstym składnikiem emisji doglebowych w terenach zurbanizowanych i uprzemysłowionych. Zmienia on pH gleby, powoduje wzrost zawartości żelaza ogółem, zawiera bowiem około 8% tego metalu, głównie w postaci tlenkowej, a także wywiera presję na procesy mikrobiologiczne zachodzące w glebie.

## METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach pobranych z poziomów  $A_1$  i (B) gleby brunatnej wytworzonej z lessu (tab. 1). Część próbek zanieczyszczono popiołem lotnym w ilości 10 i 40% wagowych wyjściowej próbki glebowej.

Próbki glebowe wsypywano do plastikowych cylinderków i ustawiano na podsiąkanie kapilarne aż do pełnego wysycenia wodą. Po usunięciu nadmiaru wody na płytach ssących ustalano dwa poziomy wilgotności próbek, odpowiadające ciśnieniu ssącemu 100 i 1000 hPa. Inkubację gleb w temperaturze 20°C prowadzono przez 60 dni. Połowa komór inkubacyjnych, w których umieszczono cylinderki z glebą, zasilana była stale przepływającą mieszaniną powietrza i azotu z butli (5% O<sub>2</sub>), druga połowa — powietrzem (21% O<sub>2</sub>).

Po 60 dniach inkubacji przeprowadzono pomiar pH i Eh próbek. W tym samym terminie oznaczono zawartość żelaza zredukowanego metodą Kazarinowej-Okinowej w modyfikacji Koptowej [1]. Aktywność katalazy określono metodą manganometryczną według Johnsona [7], a dehydrogenazy — metodą Rossa [11]. Wybrano te grupy enzymów, gdyż zdaniem Frankenberga i Dicka [3] aktywność katalazy jest bardzo ściśle skorelowana zarówno z aktywnością respiracyjną, jak i biomasą organizmów glebowych. Aktywność dehydrogenazy jest natomiast wykorzystywana przy badaniu reakcji mikroorganizmów na różnego rodzaju presje [2, 4, 8].

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Dodatek popiołu lotnego miał bardzo wyraźny wpływ na kształtowanie się odczynu i potencjału oksydo-redukcyjnego badanej gleby oraz mniej wyraźny i bardziej zróżnicowany na jej aktywność mikrobiologiczną.

Popiół lotny spowodował alkalizację gleby. W glebie nie zanieczyszczonej pH wynosiło średnio 6,0. Dodatek popiołu lotnego podwyższał pH o jednostkę, a dodatek 40% popiołu o około dwie jednostki (tab. 1, rys. 1a).

Potencjał oksydo-redukcyjny zależał od dodatku popiołu oraz wilgotności próbek i zawartości tlenu w atmosferze komór inkubacyjnych (rys. 1b). Potencjał oksydo-redukcyjny w glebach niedotlenionych (5% O<sub>2</sub>) był niższy niż w glebach inkubowanych w atmosferze zawierającej 21% O<sub>2</sub>. Zwiększenie wilgotności na ogół pociągało za sobą również spadek Eh. Najsilniejsze obniżenie Eh wywołało jednak zanieczyszczenie gleby popiołem lotnym. Potencjał oksydo-redukcyjny w glebie nie zanieczyszczonej z poziomu A<sub>1</sub> i (B) mieścił się w zakresie 434 - 530 mV, a w glebie z dodatkiem popiołu w granicach 269 - 379 mV. Większy spadek wartości Eh pod wpływem zanieczyszczenia wystąpił w poziomie brunatnienia.

W aktywności enzymatycznej obu poziomów zaznaczyły się duże różnice (rys. 2a, 2b). Znacznie większą aktywnością tak katalazy, jak i dehydrogenazy odznaczał się poziom próchniczny. Wpływ zanieczyszczenia popiołem miał w poziomie A<sub>1</sub> inny charakter niż w poziomie (B). W poziomie próchnicznym maksimum aktywności zarówno katalazy, jak

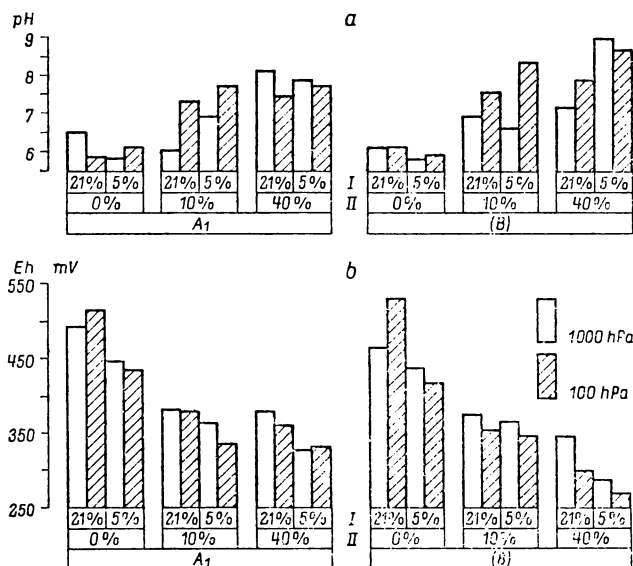
Tabela 1

Charakterystyka materiałów użytych w badaniach  
 Characteristics of materials used in the investigations

Składnik Component	Procentowa zawartość frakcji o średnicy cząstek mm Content of fractions in % of particles in dia, mm		Zasadowe kationy wymienne Exchangeable cations <i>S</i>	Kwasowość hydrolytyczna Hydrolytic acidity <i>H</i>	<i>T</i> ( <i>S+H</i> )	C organiczny Organic C %	pH		Całkowita zawartość Fe Total Fe content %
	< 0,02	< 0,002					H <sub>2</sub> O	KCl	
Gleba z poziomu <i>A</i> <sub>1</sub> Soil from the <i>A</i> <sub>1</sub> horizon	39	9	8,6	4,4	13,0	1,85	5,8	5,0	0,42
Gleba z poziomu ( <i>B</i> ) Soil from the ( <i>B</i> ) horizon	42	14	7,4	2,6	10,0	0,50	6,1	5,1	0,86
Popiół lotny Fly ash	—	—	—	—	—	—	10,9	10,9	8,11

i dehydrogenazy miało miejsce w glebie z dodatkiem 10% popiołu. Zwiększenie dawki popiołu do 40% spowodowało gwałtowny spadek aktywności dehydrogenazy i niewielkie obniżenie aktywności katalazy. W poziomie brunatnienia aktywność enzymatyczna była dość wyrównana. Zwraca uwagę jedynie podwyższenie aktywności katalazy w próbkach z dodatkiem 40% popiołu. Aktywność enzymatyczna była również zależna od wilgotności próbek i zawartości tlenu w komorach inkubacyjnych. W poziomie próchnicznym zarówno aktywność katalazy, jak i dehydrogenazy przyjmowała niższe wartości w próbkach o wyższej wilgotności (100 hPa). W poziomie tym w samej glebie i z dodatkiem 10% popiołu zaznaczyła się silna reakcja aktywności dehydrogenazy na zawartość tlenu w gazie zasilającym komory inkubacyjne. Gorsze warunki tlenowe (5% O<sub>2</sub>) połączone były z około dwukrotnym wzrostem aktywności dehydrogenazy w porównaniu z próbkami znajdującymi się w dobrych warunkach tlenowych (21% O<sub>2</sub>). Podobny efekt obserwowany był przez Glińskiego i in. [4] w warunkach naturalnych pod siedliskiem łąkowym.

W poziomie brunatnienia kierunek zmian aktywności enzymatycznej



Rys. 1. Kształtowanie się odczynu (a) i potencjału oksydo-redukcyjnego (b) w glebie o naturalnym składzie i zanieczyszczonej popiołem lotnym inkubowanej w warunkach zróżnicowanej wilgotności i natlenienia: I — zawartość tlenu w atmosferze komór inkubacyjnych, II — dodatek popiołu lotnego do gleby (0% — gleba o naturalnym składzie, bez dodatku popiołu)

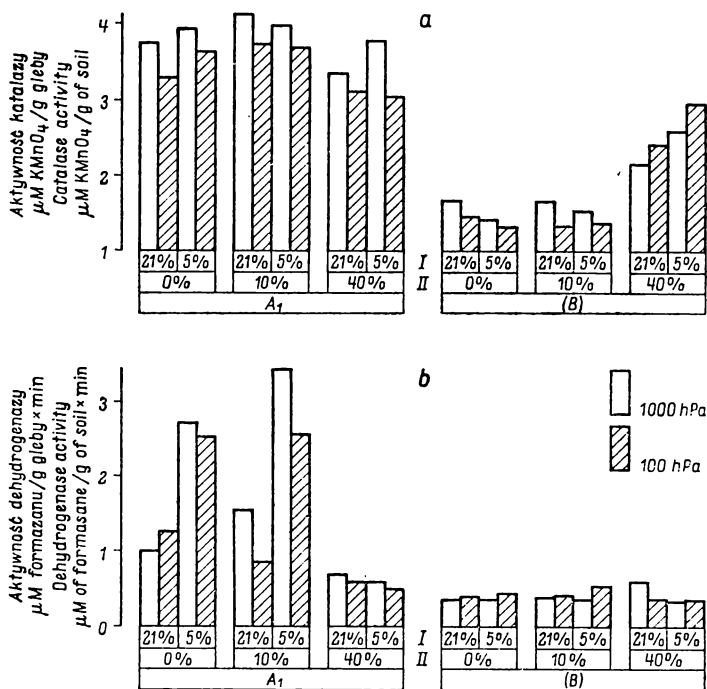
Fig. 1. Formation of pH value (a) and oxido-reduction potential (b) in soil with natural composition and soil contaminated with fly ash under conditions of different moisture and oxidation levels: I — oxygen content in atmosphere of the incubation chambers, II — fly ash admixture to soil (0% — soil with natural composition, without fly ash content)

pod wpływem warunków inkubacji był różny w zależności od dodatku popiołu. Znamiennej cechą tego poziomu były odwrotne tendencje zmian aktywności katalazy i dehydrogenazy.

Zróżnicowanie zawartości tlenu w atmosferze komór inkubacyjnych wyraźnie wpłynęło na ilość żelaza zredukowanego (rys. 3a). W próbkach gorzej natlenionych (5% O<sub>2</sub>) zawartość Fe<sup>2+</sup> była 2-3-krotnie mniejsza niż w obecności 21% O<sub>2</sub>. Wzrost wilgotności, pogłębiając deficyt tlenu, powodował dalszy niewielki przyrost ilości Fe<sup>2+</sup>.

Ilość zredukowanego żelaza rosła również w miarę zwiększania się zanieczyszczenia gleb popiołem lotnym, co niewątpliwie jest związane z większą zawartością żelaza ogółem w glebach zanieczyszczonych. Jeśli jednak ilość Fe<sup>2+</sup> wyrażona jest nie w wartościach bezwzględnych, lecz jako procent w stosunku do żelaza całkowitego (rys. 3b), to okazuje się, że najintensywniej redukcja żelaza przebiega w glebach nie zanieczyszczonych.

W poziomie próchnicznym bez dodatku popiołu — pomimo wysokiego Eh (400-450 mV) — ponad 70% żelaza przeszło w formę zredukowa-



Rys. 2. Aktywność katalazy (a) i dehydrogenazy (b) w glebie o naturalnym składzie i zanieczyszczonej popiołem lotnym inkubowanej w warunkach zróżnicowanej wilgotności i natlenienia. Objaśnienia jak na rys. 1

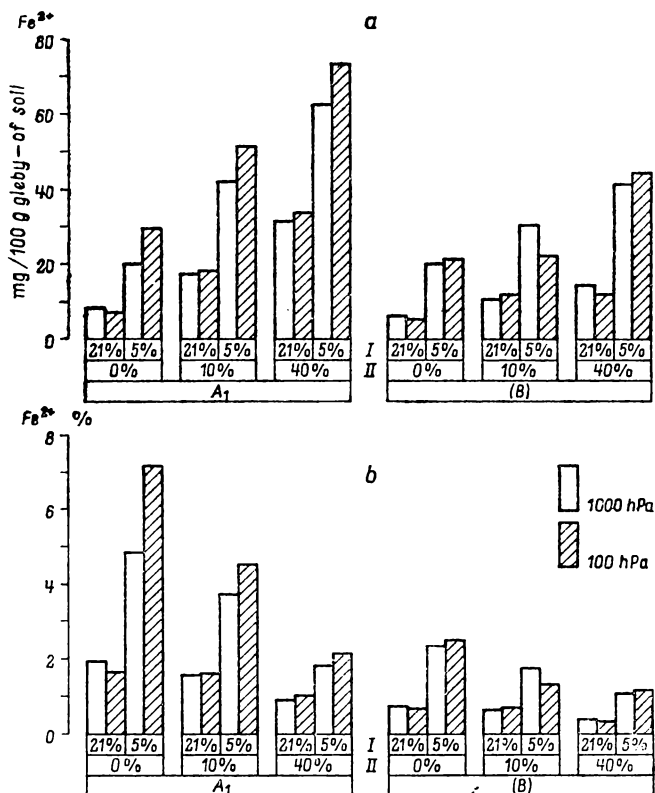
Fig. 2. Activity of catalase (a) and dehydrogenase (b) in soil with natural composition and contaminated with fly ash incubated under conditions of different moisture and oxidation levels. Explanations see Fig. 1

ną. W miarę wzrostu dodatku popiołu, mimo związanego z tym znacznego spadku Eh, malał udział żelaza zredukowanego w obu poziomach genetycznych. Opierając się na wynikach badań Gotōha i Patricka [5], można to tłumaczyć zmniejszeniem zdolności redukcyjnych układów na skutek podwyższenia pH.

W poziomie próchnicznym przy podobnych wartościach Eh i pH ilość żelaza zredukowanego była 2-3-krotnie wyższa niż w poziomie brunatnienia (rys. 3a, b). Przypuszczalnie należy to wiązać ze znacznie wyższą aktywnością katalazy i dehydrogenazy w poziomie A<sub>1</sub>. Procesami mikrobiologicznymi można również tłumaczyć redukcję żelaza w glebie bez dodatku popiołu przy wysokich wartościach Eh (450-500 mV).

#### WNIOSKI

1. Dodatek popiołu lotnego do gleby powodował podwyższenie jej pH o 1-2 jednostki i obniżenie potencjału oksydo-redukcyjnego o 100-200 mV.



Rys. 3. Zawartość  $Fe^{2+}$  w glebie o naturalnym składzie i zanieczyszczonej popiołem lotnym inkubowanej w warunkach zróżnicowanej wilgotności i natlenienia.

Objaśnienia jak na rys. 1

Fig. 3.  $Fe^{2+}$  content in soil with natural composition and contaminated with fly ash, incubated under conditions of different moisture and oxidation levels. Explanations see Fig. 1

2. Aktywność dehydrogenazy i katalazy była znacznie wyższa w poziomie próchnicznym niż w poziomie brunatnienia. Maksimum aktywności tak katalazy, jak i dehydrogenazy wystąpiło w poziomie próchnicznym z dodatkiem 10% popiołu lotnego. Wyższa wilgotność, a szczególnie gorsze warunki tlenowe powodowały wyraźny wzrost aktywności dehydrogenazy w tym poziomie.

3. Przy podobnych wartościach odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w poziomie próchnicznym ulegała redukcji większa ilość żelaza niż w poziomie brunatnienia, co jest związane z wyższą aktywnością enzymatyczną w poziomie próchnicznym.

4. W glebach nie zanieczyszczonych popiołem w 60-dniowym okresie badań żelazo było 2-3-krotnie bardziej podatne na redukcję niż w glebach z 40-proc. dodatkiem popiołu inkubowanych w analogicznych warunkach.

## LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L. J., Najdenowa O. A. Laboratornoprakticzeskie zaniatia po poczwowedeniu. Leningrad 1967.
- [2] Doelman P., Haanstra L. Effect of lead on soil respiration and dehydrogenase activity. Soil Biol. Biochem. 1980, 11 s. 475 - 479.
- [3] Frankenberg W. T., Dick W. A. Relationships between enzyme activities and microbial growth and activity indices in soil. Soil Sci. Soc. Amer. J. 1983, 47 s. 945 - 951.
- [4] Gliński J., Stępniewska Z., Brzezińska M. Characterisation of the dehydrogenase and catalase activity of the soils of two natural sites with respect to the soil oxygenation status. Pol. J. Soil Sci. 1986, 19, 1 - 2 s. 47 - 52.
- [5] Gotoh S., Patrick W. H. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1974, 38, 1 s. 66 - 71.
- [6] Herms U. Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. (Praca doktorska). Kiel 1981.
- [7] Johnson J. I., Temple K. L. Some variables affecting the measurement of catalase activity in soil. Soil Sci. Amer. Proc. 1964, 28 s. 107 - 216.
- [8] Karki A. B., Coupin L., Kaiser P., Moussin M., Effets du chlorate de sodium sur les microorganismes du sol, leur respiration et leur activité enzymatique. Rev. Ecol. Biol. Sol. 1973, 10, 1 s. 3 - 11.
- [9] Munch J. C., Ottow J. C. G. Modelluntersuchungen zum Mechanismus der bakteriellen Eisenreduktionen in hydromorphen Boden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1977, 140 s. 549 - 562.
- [10] Ottow J. C. G. Mechanisms of bacterial iron-reduction in flooded soils. 12th ISSS Congress, New Delhi 1982.
- [11] Ross D. J. Some factors influencing the estimation of dehydrogenase activities of some soils under pasture. Soil Biol. Biochem. 1971, 3 s. 97 - 100.

У. КУКЕР, Р. ТУРСКИ, А. КАСЯК\*

## МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ ЖЕЛЕЗА

Кафедра почвоведения Сельскохозяйственной академии в Люблине,  
\*Институт агрофизики ПАН в Люблине

## Резюме

Исследовали восстановление железа в горизонте гумусном и бурения бурой почвы. Это были модельные исследования заключающиеся в инкубировании почвы в условиях различной степени влажности и окисления. Инкубировали образцы почвы в природном составе и почвы загрязненной летучей золой после сжигания каменного угля. Установлено, что при сходных значениях Eh и pH в гумусном горизонте восстановлению подвергается большее количество железа, чем в горизонте бурения, что связано с высшей биологической активностью гумусного горизонта. В почве без примеси летучей золы железо было 2-3-кратно более податливым к восстановлению, чем в почве загрязненной летучей золой.

U. KUKIER, R. TURSKI, A. KASIAK \*

## MODEL INVESTIGATIONS ON THE IRON REDUCTION

Department of Soil Science, Agricultural University of Lublin

\* Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, in Lublin

## Summary

The iron reduction in the humus and browning horizon of brown soil was investigated. There were model investigations consisting in soil incubation under conditions of different moisture and oxidation levels. Soil samples with natural composition and those contaminated with fly ash after hardcoal combustion were incubated. It has been found that at similar values of Eh and pH in the humus horizon greater part of iron undergoes reduction than in the browning horizon, what is connected with higher biological activity of the humus horizon. Iron was 2-3 fold more liable to reduction in soil without fly ash admixture than in soil contaminated with fly ash.

*Dr Urszula Kukier  
Instytut Gleboznawstwa  
Akademii Rolniczej w Lublinie  
20-069 Lublin, Króla Leszczyńskiego 7*

*Praca wpłynęła do redakcji we wrześniu 1989 r.*