

# ACTA AGROPHYSICA



ANALIZA CZYNNIKÓW WPŁYWAJĄCYCH  
NA ZWILŻALNOŚĆ GLEB MINERALNYCH

pod redakcją  
Henryka Czachora

173

Instytut Agrofizyki  
im. Bohdana Dobrzańskiego PAN  
w Lublinie

Rozprawy i Monografie  
2009 (2)

### **Komitet Redakcyjny**

Redaktor Naczelny – Józef Horabik  
Zastępca Redaktora Naczelnego – Grzegorz Józefaciuk  
Sekretarz Redakcji – Wanda Woźniak

### **Rada Redakcyjna**

Dorota Witrowa-Rajchert – przewodniczący

Ryszard Dębicki	Jerzy Lipiec
Bohdan Dobrzański	Piotr P. Lewicki
Danuta Drozd	Stanisław Nawrocki, czł. rzecz. PAN
Franciszek Dubert	Edward Niedźwiecki
Tadeusz Filipek	Viliam Novák, Słowacja
Józef Fornal	Josef Pecen, Czechy
Jan Gliński, czł. rzecz. PAN	Jan Sielewiesiuk
Eugeniusz Kamiński	Witold Stępniewski
Andrzej Kędziora	Bogusław Szot
Tadeusz Kęsik	Zbigniew Ślipek
Krystyna Konstankiewicz	Jerzy Weres
Janusz Laskowski	

### **Opiniował do druku**

Prof. dr hab. Sławomir Gonet

### **Adres redakcji**

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Wydawnictwo  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, tel. (0-81) 744-50-61, [www.ipan.lublin.pl](http://www.ipan.lublin.pl)

**Streszczenia i pełne teksty prac dostępne są na stronie internetowej czasopisma**  
[www.acta-agrophysica.org](http://www.acta-agrophysica.org)

### **Czasopismo jest umieszczone w następujących bazach:**

Thomson Scientific Master Journal List  
Polish Scientific Journals Contents – Life Sci.  
Biblioteka Główna i Centrum Informacji Naukowej Akademii Rolniczej w Poznaniu  
Instytut Bibliotekoznawstwa i Informacji Naukowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach  
Lonicera – serwis botaniczny

©Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 2009

ISSN 1234-4125

Acta Agrophysica są do nabycia w dziale Wydawnictw Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie. Prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w dziale Wydawnictw Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie oraz w oddziałach firmy Kolporter S.A. na terenie całego kraju. Informacje pod numerem infolinii 0801-205-555 lub na stronie internetowej <http://www.kolporter-spolka-akcyjna.com.pl/prenumerata.asp>

Wydanie I. Nakład 200, egz. Ark. 7,0

Skład komputerowy: Wanda Woźniak, Druk: ALF-GRAF, ul. Abramowicka 6, 20-391 Lublin

**Praca zrealizowana w Instytucie Agrofizyki im. Bogdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego PB. 2P06S 013 30 w latach 2006-2009.**

**Autorzy:**

**Henryk Czachor – Kierownik Projektu**

Zakład Mikrostruktury i Mechaniki Biomateriałów,  
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin  
email: hczachor@ipan.lublin.pl

**Maria Flis-Bujak**

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska,  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie  
ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin

**Alicja Księżpolska**

Zakład Fizykochemii Gleb,  
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

**Jerzy Niewczas**

Katedra Analizy Obrazu, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,  
Katolicki Uniwersytet Lubelski  
ul. Konstantynów 1H, 20-780 Lublin

**Marek Falski**

Centrum Medyczne Luxmed w Lublinie  
ul. Radziwiłowska 5, 20-021 Lublin

**This monography was realized in the Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences in Lublin in the frame of research project supported by the Ministry of Science and Higher Education PB. 2P06S 013 30 in 2006-2009.**

**Authors:**

**Henryk Czachor – Project Menager**

Department of Microstructure and Mechanics of Biomaterials  
Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin  
email: hczachor@ipan.lublin.pl

**Maria Flis-Bujak**

Institute of Soil Science and Environment Management,  
University of Life Sciences in Lublin  
ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin

**Alicja Księżpolska**

Department of Physical Chemistry of Porous Materials  
Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

**Jerzy Niewczas**

Department of Computer Image Analysis  
Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
The John Paul II Catholic University in Lublin  
ul. Konstantynów 1H, 20-780 Lublin

**Marek Falski**

Medical Center Luxmed in Lublin  
ul. Radziwiłowska 5, 20-021 Lublin

## SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ .....	7
1. WSTĘP .....	9
2. ZJAWISKA KAPILARNE W GLEBIE – <b>Henryk Czachor</b> .....	9
2.1. Model kapilary cylindrycznej .....	11
2.2. Model kapilary sinusoidalnej .....	13
3. METODY WYZNACZANIA KĄTA ZWILŻANIA W MATERIALE GLEBOWYM – <b>Henryk Czachor</b> .....	21
3.1. Metody bezpośrednie pomiaru kąta zwilżania .....	22
3.2. Pomiar kąta zwilżania gleby w oparciu o zjawisko podsiąku kapilarnego ....	23
3.3. Metoda infiltracji horyzontalnej pomiaru kąta zwilżania gleby .....	24
4. ANALIZA MOŻLIWOŚCI POMIARU KĄTA ZWILŻANIA GLEBY NA PODSTAWIE PODSIĄKU KAPILARNEGO I INFILTRACJI HORYZONTALNEJ W OPARCIU O MODEL KAPILARY SINUSOIDALNEJ – <b>Henryk Czachor, Marek Falski</b> .....	25
5. INDEKSY ZWILŻALNOŚCI – <b>Henryk Czachor</b> .....	30
6. MATERIA ORGANICZNA GLEB, GENEZA, PODZIAŁ I NAJWAŻNIEJSZE FUNKCJE – <b>Alicja Księżpolska</b> .....	31
7. MATERIA ORGANICZNA I JEJ WPŁYW NA ZWILŻALNOŚĆ GLEB MINERALNYCH – <b>Henryk Czachor, Maria Flis-Bujak, Alicja Księżpolska</b> .....	39
8. METODY BADAŃ – <b>Henryk Czachor, Maria Flis-Bujak, Jerzy Niewczas</b> .....	41
8.1. Materiał badawczy .....	41
8.2. Analizy gleb .....	41
8.3. Analiza substancji próchnicznych metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) .....	42
8.4. Pomiar sorpcyjności wodnej i pozornego kąta zwilżania .....	43
8.5. Pomiar retencji wodnej materiałów modelowych i gleb mineralnych .....	47
8.6. Pomiar współczynnika dyfuzji wodnej materiałów modelowych i gleb mineralnych .....	48
8.7. Pomiar czasu penetracji kropli wody (WDPT) .....	50

9.	OMÓWIENIE WYNIKÓW – <b>Henryk Czachor, Alicja Księżpolska, Jerzy Niewczas</b> .....	51
9.1.	Uziarnienie gleb .....	51
9.2.	Zawartość węgla, azotu i skład frakcyjny materii organicznej .....	51
9.3.	Skład ekstraktów gleb oznaczony metodą chromatografii gazowej GC-MS .....	53
9.4.	Sorpcyjność wodna, pozorny kąt zwilżania a zawartość materii organicznej gleb mineralnych .....	60
9.5.	Wpływ materii organicznej na retencję wody gleb mineralnych .....	68
9.6.	Wpływ materii organicznej na współczynnik dyfuzji wodnej gleb mineralnych D(W) .....	73
10.	WNIOSKI .....	78
11.	PIŚMIENNICTWO .....	79
12.	STRESZCZENIE .....	81
13.	SUMMARY .....	83

## WYKAZ OZNACZEŃ

- $h$  – połowa długości domeny (L),  
 $H$  – wysokość (L),  
 $g$  – przyspieszenie ziemskie ( $LT^{-2}$ ),  
 $P$  – ciśnienie ( $L^{-1}T^{-2}M$ ),  
 $P_m$  – ciśnienie kapilarne menisku ( $L^{-1}T^{-2}M$ ),  
 $r_g(x)$  – promień geometryczny kapilary (L),  
 $r_k(x)$  – promień krzywizny menisku (L),  
 $r_l$  – średni promień geometryczny kapilary (L),  
 $r_2$  – amplituda zmienności promienia  $r_g$  (L),  
 $r_{eff}$  – efektywny promień kapilary cylindrycznej o takich właściwościach jak por sinusoidalny (L),  
 $S_w$  – sorpcyjność wodna materiału ( $L^3T^{-0.5}$ ),  
 $S_a$  – sorpcyjność materiału względem alkoholu ( $L^3T^{-0.5}$ ),  
 $t$  – czas (T),  
 $v$  – prędkość ( $LT^{-1}$ ),  
 $V$  – objętość cieczy ( $L^3$ ),  
 $x$  – wysokość podsiąku (L),  
 $x_m$  – długość słupa cieczy (L),  
 $\Psi_t$  – potencjał całkowity ( $L^2T^{-2}$ ),  
 $\Psi_g$  – potencjał grawitacyjny ( $L^2T^{-2}$ ),  
 $\Psi_o$  – potencjał osmotyczny ( $L^2T^{-2}$ ),  
 $\Psi_m$  – potencjał matrycowy ( $L^2T^{-2}$ ),  
 $\Psi_p$  – potencjał ciśnieniowy ( $L^2T^{-2}$ ),  
 $\rho$  – gęstość wody ( $L^{-3}M$ ),  
 $\theta$  – rzeczywisty kąt zwilżania ( $^\circ$ ),  
 $\theta^{Wash_{ver}}$  – pozorny kąt zwilżania określony na podstawie podsiąku kapilarnego i teorii Washburn'a ( $^\circ$ ),  
 $\theta^{Wash_{hor}}$  – pozorny kąt zwilżania określony na podstawie infiltracji horyzontalnej i teorii Washburn'a ( $^\circ$ ),  
 $\alpha$  – poziom istotności,  
 $\alpha I$  – kąt nachylenia ścianki ( $^\circ$ ),  
 $\eta$  – lepkość ( $L^{-1}T^{-1}M$ ),  
 $\tau$  – krętość poru (-),  
 $\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy ( $T^{-2}M$ ).





## 1. WSTĘP

Zwilżalność jest prawdopodobnie najważniejszą cechą wszystkich gleb, ponieważ warunkuje ona właściwości fizyczne, chemiczne, biologiczne, a tym samym i użyteczność rolniczą (produkcyjność) gleb. Ze zjawiskiem tym ściśle związane są dwie podstawowe charakterystyki hydrofizyczne gleb: zależność wilgotność – potencjał wody glebowej czyli tzw. krzywa retencji oraz zależność współczynnika przewodnictwa wodnego od wilgotności (Kutilek i Nielsen 1994, Iwata i in. 1988). Krzywa retencji określa zarówno ilość wody, jaka może być zmagazynowana w glebie, jej dostępność dla roślin, jak i ilość wody użytecznej. Zależność ta, ze względu na jej znaczenie w gleboznawstwie, nazywana jest często podstawową charakterystyką hydrofizyczną gleby.

Gleba jest powszechnie spotykanym przykładem materiału kapilarno-porowatego składającego się z 3 faz: stałej, ciekłej i gazowej. Ze względu na granularny charakter cząstek fazy stałej istnieje w niej skomplikowany, charakterystyczny dla danej gleby i jej stanu układ porów, których rozkład zależy od uziarnienia gleby, gęstości objętościowej oraz zawartości próchnicy. Pory glebowe odgrywają podstawową funkcję zarówno w retencji wody jak i jej ruchu w profilu glebowym. Inna, nie mniej ważna, ich rola związana jest z wymianą gazową. Poprzez pory następuje przenikanie tlenu do materiału glebowego oraz dwutlenku węgla i innych gazów związanych z procesami fizjologicznymi rosnących roślin z gleby do atmosfery.

Podstawowym celem większości zabiegów uprawowych jest wytworzenie w glebie pożądanego stosunku powietrzno-wodnych czyli takiej struktury gleby, w której istnieje odpowiedni stosunek objętości porów kapilarnych i aeracyjnych zapewniających zarówno jak największą retencję wody opadowej jak i wymianę gazową w glebie. Obie te charakterystyki są ściśle związane ze zwilżalnością i właściwościami kapilarnymi materiału glebowego.

Głównym celem badań było określenie wpływu materii organicznej na zwilżalność i właściwości hydrofizyczne uprawnych gleb mineralnych. Badania gleb były poprzedzone badaniami modelowymi mającymi na celu weryfikację doświadczalną wniosków wynikających z opracowanego na potrzeby projektu modelu opisującego właściwości statyczne i dynamiczne cieczy w niecyldrycznych kapilarach.

## 2. ZJAWISKA KAPILARNE W GLEBIE

Woda w glebie występuje w postaci wodnego roztworu soli mineralnych pochodzących z minerałów skały macierzystej i nawozów jak również rozpuszczo-

nych w niej substancji humusowych (Tschapek 1984, DeBano 2000, Llewellyn i in. 2004, Poulencard i in. 2004, Ma'shum i in. 1998). Ponadto w jego skład wchodzi koloidy glebowe pochodzenia mineralnego (frakcja iłu <0,002 mm) oraz organicznego. W ogólności stan energetyczny wody w glebie wyrażany jest poprzez potencjał wody glebowej, który określa pracę jaką należy dostarczyć aby przenieść jednostkę masy z gleby do wody czystej znajdującej się na poziomie odniesienia, gdzie potencjał równy jest zero. Całkowity potencjał  $\Psi_t$  jest sumą potencjałów: grawitacyjnego, osmotycznego, matrycowego i ciśnieniowego:

$$\Psi_t = \Psi_g + \Psi_o + \Psi_m + \Psi_p. \quad (1)$$

Potencjał grawitacyjny  $\Psi_g$  wynika z istnienia pola grawitacyjnego, podczas gdy potencjał osmotyczny  $\Psi_o$  jest pochodną rozpuszczonych w wodzie soli i związanego z tym ciśnienia osmotycznego występującego na granicy między roztworami o różnym stężeniu. Wydaje się, że największą zmienność czasową w warunkach naturalnych ma potencjał matrycowy  $\Psi_m$ , którego istota jest związana ze zjawiskiem zwilżalności fazy stałej przez roztwór glebowy i kapilarnym charakterem każdej gleby. Adhezja cząsteczek wody do powierzchni fazy stałej gleby i porowaty charakter jej struktury powoduje powstanie w porach menisków wodnych określających kapilarno-porowaty charakter każdej gleby. Z meniskami tymi związane jest ciśnienie kapilarne, którego wartość zależy zarówno od średnicy poru jak i zwilżalności jego ścianek przez roztwór glebowy. Potencjał macierzysty nazywany jest niekiedy potencjałem wodnym lub kapilarnym.

Potencjał pneumatyczny  $\Psi_p$  występuje tylko wtedy, gdy ciśnienie powietrza w porach glebowych jest różne od ciśnienia atmosferycznego.

Na ogół potencjał wody glebowej  $\Psi$  podawany jest w postaci równoważnego mu ciśnienia  $P$  na podstawie zależności:

$$\Psi = PV. \quad (2)$$

gdzie  $V$  – objętość.

Ponieważ zakres zmienności ciśnienia wody glebowej obejmuje 5 rzędów wielkości, więc na ogół jego wartość podaje się w postaci logarytmu dziesiętnego z wartości ciśnienia wyrażonego w centymetrach słupa wody  $H$  czyli tzw.  $pF$ , którego wartość określana jest na podstawie zależności 3 i 4:

$$P = H\rho g. \quad (3)$$

$$pF = \log_{10} H. \quad (4)$$

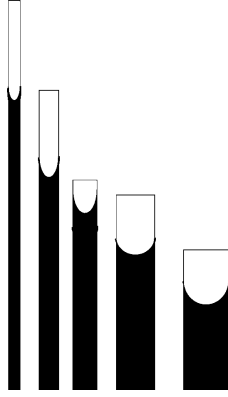
gdzie:  $P$  – ciśnienie,  $H$  – wysokość słupa wody,  $\rho$  – gęstość wody,  $g$  – przyciąganie ziemskie.

Spośród składowych potencjału z równania 1 najważniejszy wydaje się być potencjał macierzysty, gdyż jest on całkowicie zależny od właściwości chemicznych, fizycznych i biologicznych gleby. Większość zabiegów uprawowych takich jak: orka, wapnowanie, nawożenie ma na celu poprawę struktury gleby, która w bezpośredni sposób związana jest z charakterystyką wilgotność gleby – potencjał wody czyli tzw. krzywą pF. Optymalizacja stosunków wodno-powietrznych jest jednym z podstawowych celów uprawy gleby. Gleba o dobrej strukturze powinna mieć dużą wodną pojemność polową oraz dostateczną liczbę porów aerycyjnych niezbędnych dla zapewnienia wymiany gazowej strefy korzeniowej z atmosferą. Potencjał macierzysty, nazywany również potencjałem kapilarnym, jest ściśle związany ze zjawiskami powierzchniowymi zachodzącymi w porach glebowych. Ze względu na złożoność topologii porów w materiale glebowym natura zjawisk kapilarnych w nich jest inna niż w modelowych porach cylindrycznych, które na ogół omawiane są piśmiennictwie dotyczącym kapilarności materiałów porowatych. Wydaje się, że wspomniane różnice mają charakter nie tylko ilościowy, ale i jakościowy. Zrozumienie istoty zjawisk kapilarnych w rzeczywistych materiałach granularnych takich jak gleba może mieć bardzo istotne znaczenie dla podniesienia efektywności wykorzystania wody w produkcji rolniczej.

### 2.1. Model kapilary cylindrycznej

Ruch wody w glebie podlega ogólnym prawom dynamiki cieczy, tzn. gęstość przepływu jest proporcjonalna do gradientu potencjału/ciśnienia wody. Szczególny jego charakter wynika ze złożoności budowy materiału glebowego, jego zmienności w czasie jak również występowania w nim materii organicznej, minerałów ilastych oraz fauny i flory glebowej, które wpływają na napięcie powierzchniowe i lepkość roztworu glebowego. Ponadto materia organiczna ma bardzo istotny wpływ na zwilżalność materiału i całość zjawisk kapilarnych związanych z ruchem i retencją wody glebowej. Ponieważ potencjał matrycowy w największym stopniu zależny jest od właściwości samej gleby poniżej zostanie przedstawiony model ruchu wody w modelowych układach kapilarnych wraz z analizą czynników mających istotny na niego wpływ.

Od początku XX wieku badania hydrofizycznych właściwości gleb próbowano powiązać z ich uziarnieniem przedstawiając pory glebowe w postaci zbioru równoległych prostoliniowych kapilar o różnej średnicy. Podejście takie pozwoliło wykorzystać do analizy przepływu wody w glebie modele wynikające z pierwotnych, podstawowych praw hydrodynamiki płynów związanych z prawami: Naviera-Stoksa, Poiseuille'a czy Laplace'a (Iwata i in. 1988). Prawa te dotyczą właśnie kapilar cylindrycznych, dla których możliwe było uzyskanie rozwiązań w postaci analitycznej, co pozwoliło zastosować otrzymane zależności do badania



**Rys. 1.** Podsiak kapilarny w porach cylindrycznych

**Fig. 1.** Capillary rise in bundle capillaries

przepływów we wszystkich materiałach porowatych. Na rysunku 1 przedstawiono często stosowany model porów glebowych, tzw. model zbioru kapilar (ang. capillary bundle model), który pozwala racjonalnie wyjaśnić pewne właściwości gleb (np. krzywą retencji). Ciśnienie kapilarne  $P$  wynikające z obecności menisku związane jest z promieniem kapilary  $r$  zależnością Laplace'a:

$$P = 2\sigma \cos \theta / r. \quad (5)$$

gdzie:  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe wody,  $\theta$  – kąt zwilżania.

Jeśli w równaniu Naviera-Stoksa opisującym ruch menisku w kapilarze cylindrycznej zanedbane zostaną człony reprezentujące siły bezwładności, wówczas równanie podsiąku kapilarnego ma postać:

$$\frac{8\mu}{r^2 \rho} \frac{dx}{dt} + g - \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho x} = 0. \quad (6)$$

gdzie:  $\eta$  – lepkość,  $x$  – wysokość podsiąku, które można również przedstawić w postaci:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r^2 \rho}{8\eta} \left( \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho x} - g \right). \quad (7)$$

Równanie 7 po scałkowaniu ma postać:

$$t(x) = -x/B - A/B^2 \log(1 - Bx/A). \quad (8)$$

gdzie:  $A = \sigma r \cos \theta / (4\eta)$ ,  $B = r^2 \rho g / (8\eta)$ .

Jeśli w równaniu 7 pominięty zostanie człon grawitacyjny otrzymuje się wyrażenie na prędkość ruchu menisku w kapilarze horyzontalnej, a po jego scałkowaniu formułę opisującą zależność położenia menisku od czasu, tzn.  $x = f(t)$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma r \cos \theta}{2\eta}} \sqrt{t}. \quad (9)$$

Wyrażenie 9, nazywane równaniem Washburn'a, może być również przedstawione w postaci:

$$x = S\sqrt{t}, \quad (10)$$

w którym współczynnik  $S$  jest tzw. współczynnikiem sorpcyjności kapilary. Równanie 10 może być stosowane do dowolnego ośrodka kapilarno porowatego dla którego określono doświadczalnie kinetykę frontu zwilżania tzn.  $x = f(t)$ . Współczynnik  $S$  jest współczynnikiem kierunkowym prostej przedstawiającej zależność położenia frontu zwilżania od pierwiastka z czasu, tzn.  $x = f(\sqrt{t})$ . Jest on parametrem badanego materiału np. gleby, względem zastosowanej cieczy, np. wody. Wartość tego współczynnika zależy od właściwości penetrującej cieczy (lepkości i napięcia powierzchniowego) oraz od właściwości materiału, tzn. rozkładu porów i kąta zwilżania jego fazy stałej.

## 2.2. Model kapilary sinusoidalnej

Próby zastosowania modelu zbioru kapilar do wyliczenia współczynnika filtracji i współczynnika przewodnictwa wodnego nie dały zadowalających rezultatów, co świadczy o dużo większej złożoności struktury porów realnych materiałów porowatych. Rzeczywiście trudno wyobrazić sobie istnienie prostoliniowych, cylindrycznych kanalików w nieuporządkowanym materiale granularnym złożonym z cząstek o zróżnicowanym kształcie i wymiarach. Nawet pobieżna mikroskopowa analiza cienkich szlifów glebowych pokazuje wielką złożoność kształtu i rozmiarów porów glebowych. Jakkolwiek pojęcie pojedynczego poru nie jest dokładnie zdefiniowane to można zauważyć, że ciąg łączących się ze sobą przewężeń i rozszerzeń w dowolnym materiale kapilarno-porowatym charakteryzuje się następującymi cechami (Czachor 1986, 2006):

- ich przekrój jest zmienny,
- osie kanalików nie są linia prostą lecz tworzą linie krętą,
- wszystkie pory, w których może przemieszczać się woda, są połączone ze swoimi sąsiadami, tworząc sieć porów.

Wydaje się, że wszystkie wymienione cechy mogą mieć wpływ na wodne właściwości materiału – zarówno statyczne jak i dynamiczne. W celu sprawdzenia powyższych hipotez postanowiono przeprowadzić badania modelowe w oparciu o podstawowe prawa dotyczące przepływów. W modelu udało się uwzględnić dwa spośród trzech wspomnianych cech realnych materiałów porowatych: zmienność przekroju poprzecznego oraz krętość porów. Kształt porów przybliżono sinusoidą obrotową, której równanie ma postać:

$$r_g(x) = r_1 + r_2 \sin(\pi \cdot x/h). \quad (11)$$

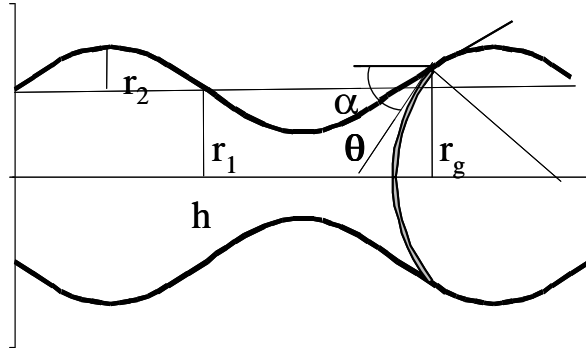
gdzie:  $r_g(x)$  – promień geometryczny kapilary,  $r_1$  – średni promień,  $r_2$  – amplituda zmienności promienia  $r_g$ ,  $h$  – charakterystyczna długość związana ze składem granulometrycznym materiału.

Odcinek kapilary o długości  $2h$  nazwano domeną. Promień geometryczny  $r_g$  w domenie przyjmuje wartości z zakresu od  $r_1 + r_2$  do  $r_1 - r_2$ . Ponadto geometria kapilary musi spełniać warunek  $r_1 > r_2$ . Kąt nachylenia ścianki kapilary w stosunku do jej osi jest zmienny i wynosi  $\alpha$  (rys. 2), a kąt zwilżania ścianki –  $\theta$ . Ze względu na osiową symetrię kapilary promień krzywizny menisku  $r_k$  można przedstawić jako:

$$r_k(x) = r_g / \cos(\theta + \alpha). \quad (12)$$

Kąt nachylenia ścianki  $\alpha$  można obliczyć na podstawie równania 11 jako:

$$\operatorname{tg}(\alpha(x)) = dr_g / dx = \pi r_2 / h \cos(\pi x/h). \quad (13)$$



**Rys. 2.** Domena kapilary sinusoidalnej (o długości  $2h$ ) z meniskiem cieczy zwilżającej ściankę pod kątem  $\theta$

**Fig. 2.** Sinusoidal domain and liquid meniscus of wetting angle  $\theta$

Przekształcając równanie 13 i podstawiając odpowiednie funkcje trygonometryczne do równania 12 otrzymuje się równanie na promień krzywizny menisku w domenie sinusoidalnej w postaci:

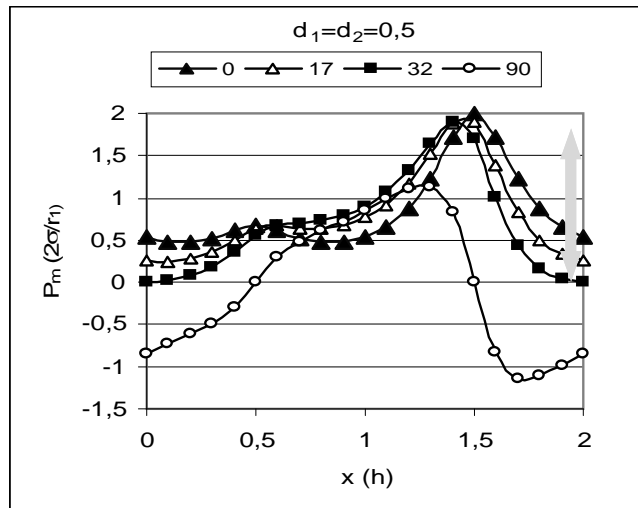
$$r_k(\theta, x) = \frac{r_1(1 + d_1 \sin(\pi x/h) \sqrt{1 + (\pi r_2 \cos(\pi x/h))^2})}{(\cos \theta - \pi r_2 \sin \theta \cos(\pi x/h))}, \quad (14)$$

gdzie:  $d_1 = r_2/r_1$ ,  $d_2 = r_2/h$ .

Ze względu na osiową symetrię kapilary do określenia ciśnienia kapilarnego  $P_m$  można użyć tego samego wzoru jak dla kapilary cylindrycznej, tzn. wzoru Laplace'a:

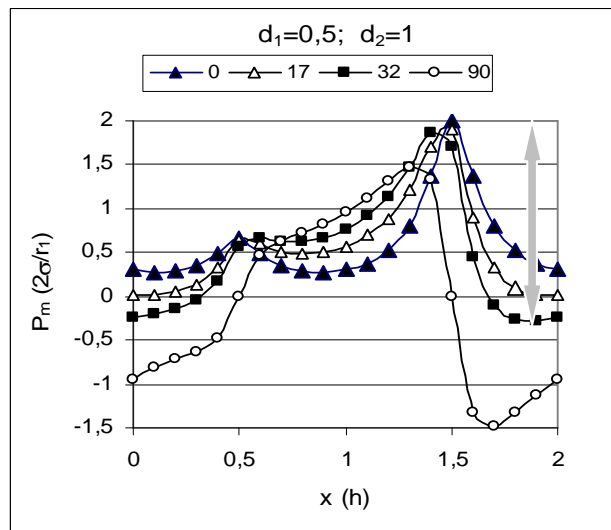
$$P_m(\theta, x_m) = \frac{2\sigma(\cos\theta - \pi d_2 \sin\theta \cos(\pi x_m / h))}{r_1(1 + d_1 \sin(\pi x_m / h) \sqrt{1 + (\pi d_2 \cos(\pi x_m / h))^2}} \quad (15)$$

W kapilarze sinusoidalnej ciśnienie kapilarne zależy od położenia menisku w domenie, przy czym zmiany mogą dotyczyć nie tylko jego wartości ale i znaku. Zmiana znaku oznacza zmianę charakteru badanego ciała z hydrofilnego na hydrofobowy lub odwrotnie (Czachor 2006, 2007). Powyższe spostrzeżenie wymaga krótkiego komentarza, gdyż dotyczy wyjątkowej sytuacji, w której pewne fragmenty materiału mogą być hydrofilowe, a inne hydrofobowe mimo, że nie różnią się niczym poza nachyleniem ścianki fazy stałej w stosunku do kierunku ruchu menisku. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wartości ciśnienia kapilarnego w domenie sinusoidalnej dla czterech wartości kąta zwilżania. Wartości ciśnienia kapilarnego dla kąta zwilżania  $0^\circ$  mają na całej długości domeny znak dodatni, podczas gdy dla  $\theta = 32^\circ$  na jej początku wartość równa się zero, co oznacza, że dla danej domeny jest to wartość krytyczna kąta zwilżania. Jakościowo inną sytuację przedstawia krzywa dla  $\theta = 90^\circ$ , gdzie zmiany dotyczą zarówno wartości jak i znaku ciśnienia kapilarnego. Podobny przebieg mają wszystkie krzywe dla wartości kąta zwilżania w zakresie  $32^\circ < \theta < 90^\circ$ . Z fizykochemicznego punktu widzenia oznacza to, że ciecz charakteryzująca się kątem zwilżania w tym zakresie nie będzie zwilżała materiału mającego kapilary o takim kształcie, czyli podsiąk kapilarny w nim nie będzie możliwy. Rysunek 4 przedstawia zmiany ciśnienia kapilarnego w kapilarze o większej „falistości” tzn. większej wartości parametru  $d_2$ . W tym przypadku zmiany ciśnienia w funkcji położenia menisku są jeszcze bardziej widoczne. Ponadto wielkość efektu histerezy, tzn. różnica między największym i najmniejszym ciśnieniem, jest również większa w porównaniu z kapilarą przedstawioną na rysunku 3. Na rysunkach 3 i 4 wielkość efektu histerezy przedstawia szara, pionowa strzała umieszczona po prawej stronie obu wykresów. Ponadto z analizy wykresów przedstawionych na rysunku 4 wynika, że ciśnienie kapilarne odpowiadające kątowi zwilżania  $\theta = 32^\circ$  na początku kapilary jest ujemne, co znaczy, że cecha hydrofobowości lub hydrofilności zależy od kształtu porów materiału. Powyższe stwierdzenie stoi w sprzeczności z dotychczasowymi poglądami dotyczącymi kapilarności w materiałach porowatych. W przypadku kapilar cylindrycznych krytyczna wartość kąta zwilżania wynosi  $90^\circ$  i taką wartość na ogół spotyka się w literaturze przedmiotu (Carillo i in. 1999). Z przeprowadzonych badań teoretycznych wynika, że w rzeczywistych materiałach porowatych wartość ta może być znacznie niższa. Weryfikacja doświadczalna tej hipotezy jest jednym z celów badań.



**Rys. 3.** Ciśnienie kapilarne  $P_m$  jako funkcja położenia menisku  $x$  dla kapilary sinusoidalnej o parametrach  $d_1 = d_2$  i dla kątów zwilżania  $\theta$  podanych w ramce

**Fig. 3.** Capillary pressure  $P_m$  vs. meniscus position  $x$  in a sinusoidal capillary with parameters  $d_1 = d_2$  and for wetting angles  $\theta$  shown in the frame



**Rys. 4.** Ciśnienie kapilarne  $P_m$  jako funkcja położenia menisku  $x$  dla kapilary sinusoidalnej o parametrach  $2d_1 = d_2$  i dla kątów zwilżania  $\theta$  podanych w ramce

**Fig. 4.** Capillary pressure  $P_m$  vs meniscus position  $x$  in a sinusoidal capillary with parameters  $2d_1 = d_2$  and for wetting angles  $\theta$  shown in the frame



Krzywa retencji wody jest podstawową charakterystyką gleby, która określa jej ważne parametry hydrofizyczne: połowę pojemność wodną, wilgotność wędnięcia, wodę dostępną dla roślin i inne. Retencja wodna gleb jest wynikiem zwilżania fazy stałej przez roztwór glebowy i jest ściśle związana ze zjawiskami kapilarnymi w glebie.

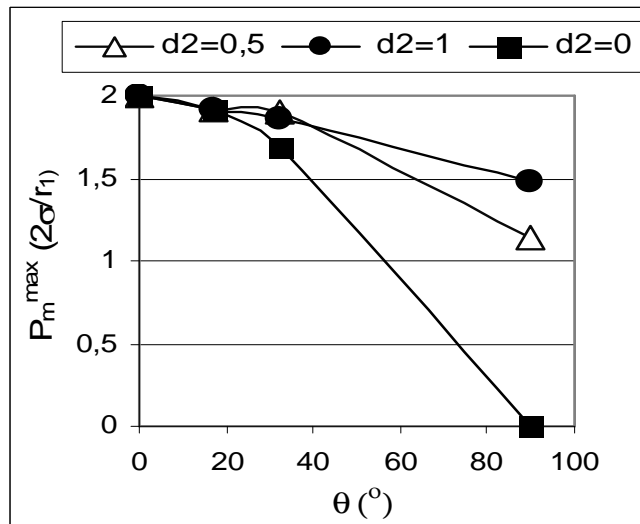
W najprostszym przypadku pory glebowe modelowane są przez zbiór cylindrycznych kapilar znany w anglojęzycznym piśmiennictwie jako capillary bundle model, przedstawiony schematycznie na rysunku 1 (Kutilek i Nielsen 1994). Model ten, mimo uproszczeń, jest najczęściej stosowany do wyliczania wartości współczynnika przewodności wodnej i interpretacji wyników doświadczeń dotyczących np. retencji wodnej. Poza geometrią porów, zwilżalność fazy stałej jest drugą podstawową właściwością gleby mającą wpływ na jej retencję wodną. Problemy związane z określaniem kąta zwilżania gleb omówione będą w rozdziale 4. Na podstawie przedstawionych wyników badań modelowych można stwierdzić, że kształt poru wpływa na ciśnienie kapilarne menisków w porach niecyldrycznych. W ogólności krzywa retencji gleby składa się z 2 krzywych: osuszania i nawilżania. Zgodnie z przedstawionym modelem, krzywą nawilżania gleby można traktować jako zbiór wartości wilgotności i ciśnień odpowiadających minimalnym jego wartościom w zbiorze kapilar glebowych, a krzywą osuszania – jako zbiór tych samych wielkości związanych z maksymalnymi wartościami ciśnienia kapilarnego.

Z analizy rysunków 3 i 4 wynika, że o ile wartości minimalne ciśnienia kapilarnego zmieniają się bardzo wyraźnie ze zmianą kąta zwilżania, o tyle zmiany wartości maksymalnych są bardzo niewielkie, co przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Ciśnienie maksymalne  $P_m^{max}$  w kapilarach sinusoidalnych dla kątów zwilżania z zakresu od  $10^\circ$  do  $40^\circ$  jest prawie niezmiennie (rys. 5). Ponadto ciśnienie to ma wartość dodatnią nawet dla kąta  $\theta \geq 90^\circ$ , co świadczy o możliwości retencjonowania wody w materiałach hydrofobowych. Natomiast zmiany ciśnienia minimalnego  $P_m^{min}$  w tym zakresie kątów zwilżania mogą dotyczyć nie tylko wartości, ale i znaku ciśnienia kapilarnego. Powyższe spostrzeżenie może mieć bardzo istotne znaczenie dla zrozumienia właściwości hydrofizycznych gleb, gdyż oznacza, że stosunkowo nieduże zmiany rzeczywistego kąta zwilżania mogą zmieniać całkowicie charakter gleby z hydrofilnego na hydrofobowy lub z hydrofobowego na hydrofilny. Weryfikacja doświadczalna tej hipotezy jest kolejnym celem badań.

Ciśnienie kapilarne cieczy w porach związane jest z jej przepływem, który odbywa się nie wzdłuż prostej lecz po linii krętej określonej przez geometrię porów. Miarą krętości poru jest współczynnik krętości  $\tau$  (ang. tortuosity):

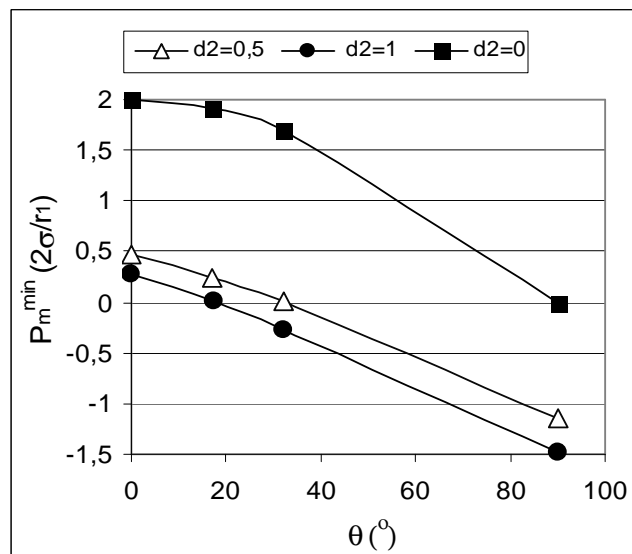
$$\tau = x_e / x. \quad (16)$$

gdzie:  $x_e$  – rzeczywista droga menisku,  $x$  – różnica poziomów końcowego i początkowego menisku.



**Rys. 5.** Maksymalne ciśnienie kapilarne  $P_m^{max}$  w funkcji kąta zwilżania  $\theta$  dla kapilar sinusoidalnych ( $d_2 = 0,5$  i  $1,0$ ) i cylindrycznej ( $d_2 = 0$ )

**Fig. 5.** Maximum capillary pressure  $P_m^{max}$  vs. wetting angle  $\theta$  for sinusoidal ( $d_2 = 0.5$  and  $1.0$ ) and cylindrical ( $d_2 = 0$ ) capillaries



**Rys. 6.** Minimalne ciśnienie kapilarne  $P_m^{min}$  w funkcji kąta zwilżania  $\theta$  dla kapilar sinusoidalnych ( $d_2 = 0,5$  i  $1,0$ ) i cylindrycznej ( $d_2 = 0$ )

**Fig. 6.** Minimum capillary pressure  $P_m^{min}$  vs. wetting angle  $\theta$  for sinusoidal ( $d_2 = 0.5$  and  $1.0$ ) and cylindrical ( $d_2 = 0$ ) capillaries

Krętość porów  $\tau > 1$  i według danych literaturowych wynosi od  $\pi/2$  do 3 (Kutilek i Nielsen 1994, Boeing i Grathwohl 2001). Należy przypuszczać, że jest ona cechą charakterystyczną materiału. Jej wartość powinna być odwrotnie proporcjonalna do wilgotności gleby, ponieważ przy niższej wilgotności część porów, które przy wyższej wilgotności były porami przewodzącymi, jest teraz wypełniona powietrzem co musi wpływać na wzrost krętości.

Zakładając laminarny charakter przepływu strumień cieczy w pojedynczej kapilarze sinusoidalnej o krętości  $\tau$  można opisać przy pomocy równania Poiseuille'a w postaci:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{8\eta\tau \int_0^{x_m} (r_g(x))^{-4} dx} P. \quad (17)$$

gdzie:  $V$  – objętość cieczy,  $t$  – czas,  $x_m$  – długość słupa cieczy,  $P$  – ciśnienie.

Ponieważ ciecz jest nieściśliwa, a przekrój poru kołowy, więc szybkość przepływu można również opisać równaniem:

$$\frac{dV}{dt} = \pi (r_g(x))^2 \frac{dx}{dt}. \quad (18)$$

Rozpatrzmy przypadek ogólny podsiąku w kapilarze sinusoidalnej, w której menisk znajduje się na wysokości  $x_m$ . Szybkość przepływu w kapilarze nie zależy od położenia, więc ciśnienie na wysokości  $x_m$  można przedstawić następująco:

$$P = \frac{8\eta\tau (dV / dt)}{\pi} \int_0^{x_m} \frac{dx}{(r_g(x))^4}. \quad (19)$$

lub jako różnicę cieniienia kapilarnego i hydrostatycznego:

$$P = P_k(x_m) - \rho g x_m. \quad (20)$$

Całkę z równania 19 można przedstawić w postaci analitycznej jako:

$$\int_0^{x_m} \frac{dx}{(r_g(x))^4} = x_m \frac{r_1(2r_1^2 + 3r_2^2)}{2(r_1^2 - r_2^2)}. \quad (21)$$

Podstawiając równanie 21 do równania 19, po przekształceniach otrzymuje się wyrażenie na szybkość podsiąku menisku w pionowej kapilarze sinusoidalnej w postaci:

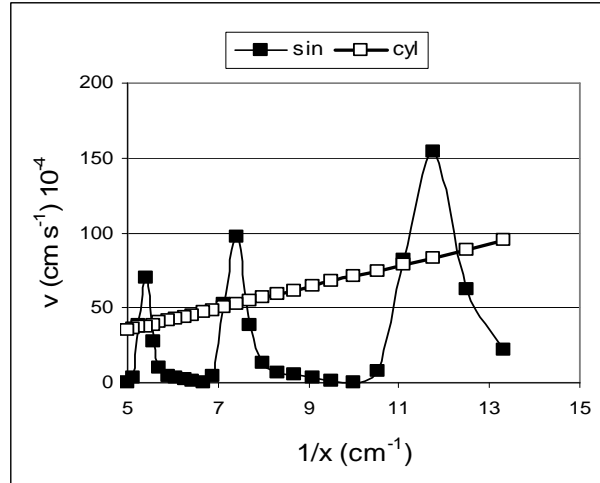
$$\frac{dx_m}{dt} = \frac{\sigma r_1 [1 - d_1]^{3.5}}{2\eta\tau(2 + 3d_1^2)} * \frac{\cos\theta - \pi d_2 \sin\theta \cos(\pi x_m / h)}{x_m (1 + d_1 \sin(\pi x_m / h))^3 \sqrt{1 + (\pi d_2 \cos(\pi x_m / h))^2}} - \frac{\rho g r_1^2 (1 - d_1^2)^{3.5}}{4\eta\tau(2 + 3d_1^2)} * \frac{1}{(1 + d_1 \sin(\pi x_m / h))^2}. \quad (22)$$

Prawa strona równanie 22 składa się z dwóch członów, z których pierwszy związany jest z kapilarnością, a drugi z oddziaływaniem pola grawitacyjnego.

W przypadku poziomej kapilary człon drugi równa się zero, a szybkość ruchu menisku wyrażona jest zależnością:

$$\frac{dx_m}{dt} = \frac{\sigma r_1 [1 - d_1]^{3.5}}{2\eta\tau(2 + 3d_1^2)} * \frac{\cos\theta - \pi d_2 \sin\theta \cos(\pi x_m / h)}{x_m (1 + d_1 \sin(\pi x_m / h))^3 \sqrt{1 + (\pi d_2 \cos(\pi x_m / h))^2}}. \quad (23)$$

Rysunek 7 przedstawia wykres zależności 23 dla kapilary cylindrycznej i sinusoidalnej. W kapilarze cylindrycznej wykres funkcji  $v = dx/dt = f(1/x)$  jest linią prostą podczas gdy w kapilarach sinusoidalnych prędkość silnie zależy od położenia menisku w domenie i zmienia się zgodnie ze zmianami ciśnienia kapilarnego. Mikroskopowe obserwacje menisków w piaskach potwierdzają taki charakter ruchu, który składa się z szybkich, skokowych zmian położenia menisków



**Rys. 7.** Prędkość ruchu menisku  $v$  w kapilarach cylindrycznej i sinusoidalnych dla kąta zwilżania  $0$  i  $30^\circ$  w funkcji odwrotności wysokości podsiąku  $1/x$

**Fig. 7.** Meniscus velocity  $v$  vs. reciprocal of capillary rise  $1/x$  in cylindrical (cyl) and sinusoidal (sin) capillaries for wetting angles of  $0^\circ$  and  $30^\circ$

między którymi prędkość ruchu jest niemal niezauważalna. W piśmiennictwie ruch taki nazywany jest niekiedy skokami Heinesa (ang Heines jump) (Heines 1930, Wladichensky 1969). Oznacza to, że obserwowany w trakcie nawilżania gleby powolny ruch frontu zwilżania można traktować jako efekt wypadkowy dużej ilości mikroskopijnych, szybkich przemieszczeń menisków (skoków) między cząstkami gleby i następujących po nich okresach ruchu bardzo powolnego. Należy sądzić, że powyższa cecha dotyczy ruchu menisków we wszystkich ciałach kapilaro-porowatych niezależnie od zwilżającej cieczy. Skokowy charakter ruchu menisków ma bardzo istotny wpływ na kinetykę procesu kapilarnego przemieszczania cieczy. Wpływ kąta zwilżania na ruch menisku w kapilarze sinusoidalnej jest znacznie większy w porównaniu z kapilarą cylindryczną, a szybkość ruchu menisku w niej jest znacznie mniejsza. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że stosunek maksymalnych wysokości podsiąków dla kątów zwilżania  $10^\circ$  i  $30^\circ$  wynosi około 8, podczas gdy z modelu kapilary cylindrycznej stosunek ten wynosiłby  $\cos(10)/\cos(30) = 1,13$ , więc wpływ kąta zwilżania w kapilarze sinusoidalnej jest prawie o 2 rzędy wielkości mniejszy. Jednocześnie można zauważyć bardzo wyraźne zmniejszanie się czasu osiągnięcia stanu równowagi (maksymalnej wysokości podsiąku) przy wzroście wartości tego kąta. Należy pokreślić, że powyższe wnioski nie dotyczą kapilar cylindrycznych, a tylko sinusoidalnych lub ogólniej mówiąc kapilar o zmiennym polu przekroju.

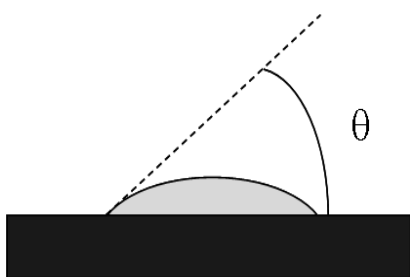
Przeprowadzono również badania kapilar niecylindrycznych o bardziej złożonym kształcie niż tych opisanych równaniem 11. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że różnicowanie kształtu porów nie prowadzi do jakościowo nowych spostrzeżeń dotyczących ich właściwości kapilarnych w stosunku do modelu pierwotnego. Natomiast różnice między nimi i modelem kapilar cylindrycznych mają charakter jakościowy.

### 3. METODY WYZNACZANIA KĄTA ZWILŻANIA W MATERIALE GLEBOWYM

Istota zjawisk powierzchniowych w glebach jest taka sama jak w innych ciałach kapilaro-porowatych, takich jak: proszki, skały porowate czy mineralne materiały budowlane. Z tego względu w gleboznawstwie stosuje się lub też próbuje się stosować identyczne metody określania zwilżalności jak w fizykochemii powierzchni, gdzie zwilżalność określa się poprzez pomiar kąta zwilżania na granicy faz. Stosowane metody można podzielić na dwa rodzaje: bezpośrednie i pośrednie.

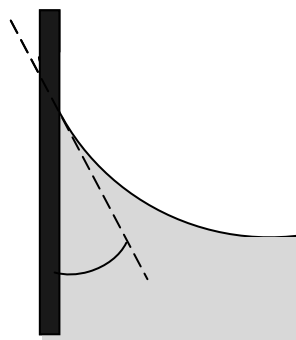
### 3.1. Metody bezpośrednie pomiaru kąta zwilżania

Bezpośredni pomiar kąta zwilżania wykonywany jest na podstawie analizy obrazu menisku cieczy zwilżającej. Warunkiem koniecznym wykonania pomiaru jest uzyskanie obrazu menisku cieczy zwilżającej i płaskiej powierzchni fazy stałej w polu widzenia układu optycznego. Obraz taki może być uzyskany w wyniku ujęcia bocznego (rys. 8 i 9) lub pionowego (z góry, rys.10). Dysponując goniometrem i obrazem menisku z ujęcia bocznego wyznaczenie kąta zwilżania polega na określeniu kąta między styczną do powierzchni fazy stałej, a styczną do powierzchni menisku w punkcie jego kontaktu z płytką. W praktyce do tego celu stosuje się płaską płytkę z badanego materiału. Dwie najpopularniejsze, opierające się na tej zasadzie, metody pomiaru to metoda statycznej kropli (ang. Sessile Drop) (rys. 8) i płytki Wilhelmy'ego (ang. Wilhelmy Plate) (rys. 9).



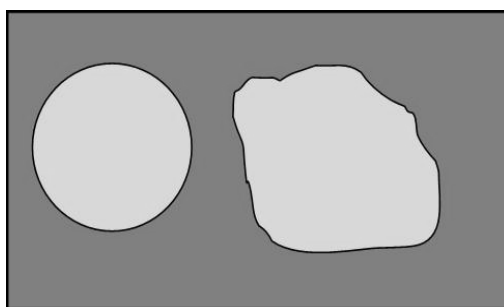
**Rys. 8.** Kropla zwilżającej cieczy na płaskiej powierzchni

**Fig. 8.** Drop of wetting liquid on a flat surface



**Rys. 9.** Płytki Wilhelmy'ego z meniskiem cieczy zwilżającej

**Fig. 9.** Wilhelmy plate and meniscus of wetting liquid



**Rys. 10.** Widok z góry kropli cieczy na płaskiej powierzchni

**Fig. 10.** Top view of liquid drop on a flat surface

Kąt zwilżania można również określić bez pomocy goniometru, a jedynie na podstawie obrazu kropli na badanej powierzchni widzianej z góry. Jeśli znana jest objętość kropli i zmierzony został jej promień geometryczny powierzchni zwilżanej wówczas można określić jej wysokość, a następnie z prostych zależności trygonometrycznych wyliczyć kąt zwilżania (rys.10. obraz lewy). Często kształt kropli na płaskiej płytce nie jest regularny (rys. 10 z prawej strony) co wynika z mikro niejednorodności fizykochemicznych bardzo czystych powierzchni. Wówczas nieregularnej powierzchni zwilżania kropli można przypisać promień równoważnego okręgu  $r$  mającego takie samo jak ona pole  $S_p$ , zgodnie z zależnością 24, co umożliwia wyliczenie kąta zwilżania według wyżej przedstawionego schematu.

W przeprowadzonych badaniach stosowano właśnie tę metodę.

$$r = \sqrt{\frac{S_p}{\pi}}. \quad (24)$$

### 3.2. Pomiar kąta zwilżania gleby w oparciu o zjawisko podsiąku kapilarnego

Stosowanie wyżej omówionych metod w przypadku gleb i innych ciał rozdrobnionych jest niemożliwe, ponieważ na ogół nie jest dostępna próbka materiału, z którego zbudowana jest skała macierzysta gleby w postaci płaskiej płytki. Ponadto właściwości powierzchniowe materiału glebowego ulegają modyfikacji pod wpływem glebowej materii organicznej. W większości przypadków kropla cieczy umieszczona na powierzchni próbki gleby znika wskutek kapilarności gleby. Nawet jeśli w przypadku gleb hydrofobowych efekt wsiąkania kropli nie występuje i bezpośrednia obserwacja kropli i kąta zwilżania jest możliwa, to jednak otrzymana wartość jest wartością kąta pozornego, tzn. zależnego nie tylko od właściwości powierzchniowych gleby lecz również od topografii jej powierzchni i jej porowatości.

Z tego względu do pomiaru kąta zwilżania ciał granularnych stosuje się metody pośrednie wykorzystując procesy fizykochemiczne, w których zwilżalność badanego materiału odgrywa istotną rolę. Aktualnie najczęściej stosowane są dwie metody pomiaru wykorzystujące zjawisko podsiąku kapilarnego i infiltracji horyzontalnej wody w badanej glebie.

Zgodnie z teorią Washburn'a szybkość podsiąku menisku w kapilarze cylindrycznej  $dx/dt$  z równania 7 można zapisać w postaci:

$$\frac{dx}{dt} = A / x - B. \quad (25)$$

Maleje ona odwrotnie proporcjonalnie do wysokości podsiąku  $x$ . Wykres zależności  $dx/dt = f(1/x)$  jest linią prostą, dla której współczynnik  $A$  z funkcji równania 25 jest jej współczynnikiem kierunkowym, a  $-B$  wartością odciętej na osi  $Y$ . Wartości współczynników  $A$  i  $B$  zależą od parametrów cieczy, które są znane oraz od promienia kapilary  $r$  i  $\cos\theta$ , których wartości należy wyznaczyć. Mając dwa równania można je wyliczyć. Określenie w wyżej podany sposób współczynników  $A$  i  $B$  dla gleby jest mało dokładne ze względu na niejednorodności gęstości gleby wzdłuż kolumny, będące skutkiem niedoskonałości preparatyki upakowania gleby w kolumnach pomiarowych. Drugi problem związany jest z naturą podsiąku w glebach o ograniczonej zwilżalności. Front zwilżania między glebą suchą i zwilżoną w tym przypadku nie jest płaski lecz nieregularny – widoczne na obwodzie szklanej kolumny różnice podsiąku mogą dochodzić kilku centymetrów przy długości kolumny 30-40 cm. Wydaje się, że lepszą powtarzalność uzyskuje się wykorzystując do tego celu równanie 8. Określenie parametrów  $A$  i  $B$  jest w tym przypadku bardziej złożone, ale przy pomocy programu typu STATISTICA nie stanowi to większego problemu. Znając ich wartości i pamiętając, że  $A = \sigma r \cos\theta / (4\eta)$ ,  $B = r^2 \rho g / (8\eta)$  można na ich podstawie określić kąt zwilżania badanego materiału glebowego przez wodę. Kąt zwilżania wyznaczony metodą podsiąku kapilarnego w oparciu o teorię Washburn'a będzie oznaczany symbolem  $\theta^{Wash\_ver}$ .

### 3.3. Metoda infiltracji horyzontalnej pomiaru kąta zwilżania gleby

Metoda infiltracji horyzontalnej również oparta jest na modelu kapilar cylindrycznych, w których ruch menisku opisany jest przez równania 9 i 10. Sens fizyczny parametru  $S$  dla kapilary cylindrycznej wynika z równania 10, a formuła określająca go ma postać analityczną

$$S = \sqrt{\frac{\sigma r \cos\theta}{2\eta}}. \quad (26)$$

Parametr  $S$  jest określony przez właściwości cieczy oraz przez iloczyn dwóch nieznanymi wielkości  $r$  i  $\cos\theta$ . Zgodnie z ogólnie stosowaną metodyką drugie, niezbędne do wyznaczenia kąta zwilżania, równanie związane jest z infiltracją cieczy, która z założenia doskonale zwilża badany materiał. Cieczą taką jest na ogół alkohol etylowy lub metylowy, dla którego przyjmuje się kąt zwilżania  $\theta = 0$ . Pomiar infiltracji wody i alkoholu w badanej próbce glebowej (Emmerson i Bond 1963) pozwala wyznaczyć wartości współczynników sorpcyjności wodnej i alkoholowej  $S_w$  i  $S_A$ , a następnie kąt zwilżania dla wody  $\theta^{Wash\_hor}$  w oparciu o równanie:



$$\cos \theta^{Wash\_hor} = \sigma_a \eta_w S_w^2 / (\sigma_w \eta_a S_a^2). \quad (27)$$

gdzie indeksy dolne "w" i "a" dotyczą odpowiednio wody i alkoholu. Niezbędnym warunkiem poprawności wyników jest odpowiednie, powtarzalne przygotowanie kolumn pomiarowych, które powinny być identyczne dla obu cieczy tzn. dla wody i alkoholu we wszystkich powtórzeniach.

#### 4. ANALIZA MOŻLIWOŚCI POMIARU KĄTA ZWILŻANIA GLEBY NA PODSTAWIE PODSIĄKU KAPILARNEGO I INFILTRACJI HORYZONTALNEJ W OPARCIU O MODEL KAPILARY SINUSOIDALNEJ

Mimo, że pory realnych materiałów różnią się bardzo od porów cylindrycznych liczne doświadczenia przeprowadzone w wielu laboratoriach w ciągu ostatnich 70-80 lat potwierdzają prawdziwość niektórych wniosków wynikających z teorii Washburn'a (Carillo i in. 1999). W szczególności dotyczy to kinetyki frontu zwilżania tzn. związku między położeniem frontu zwilżania  $x$  a pierwiastkiem z czasu  $t$  w trakcie infiltracji horyzontalnej oraz liniowej zależności prędkości frontu zwilżania od odwrotności wysokości w trakcie podsiąku kapilarnego. Doświadczalnie, wielokrotnie potwierdzono wynikający z teorii liniowy charakter tych zależności, co uznawano za dowód jej słuszności.

Wydaje się, że przeprowadzone badania teoretyczne dotyczące kapilar sinusoidalnych pozwalają na inną interpretację wyników procesów kapilarnego ruchu wody w glebie i innych materiałach kapilarnych. Równanie 7 przedstawiające zależność prędkości podsiąku menisku w kapilarze cylindrycznej zastosowane do podsiąku w glebie winno mieć postać

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r_{eff}}{8\eta} \left( \frac{\sigma \cos \theta^{Wash\_ver}}{x} - g \right). \quad (28)$$

gdzie:  $r_{eff}$  – efektywny promień kapilary cylindrycznej o takich właściwościach jak por sinusoidalny,  $\theta^{Wash\_ver}$  – wynikający z teorii Washburn'a pozorny kąt zwilżania dla podsiąku kapilarnego.

Analogiczne równanie dla infiltracji horyzontalnej można przedstawić:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r_{eff}}{4\eta} \frac{\sigma \cos \theta^{Wash\_hor}}{x}. \quad (29)$$

gdzie:  $\theta^{Wash\_hor}$  – wynikający z teorii Washburn'a pozorny kąt zwilżania dla infiltracji horyzontalnej.

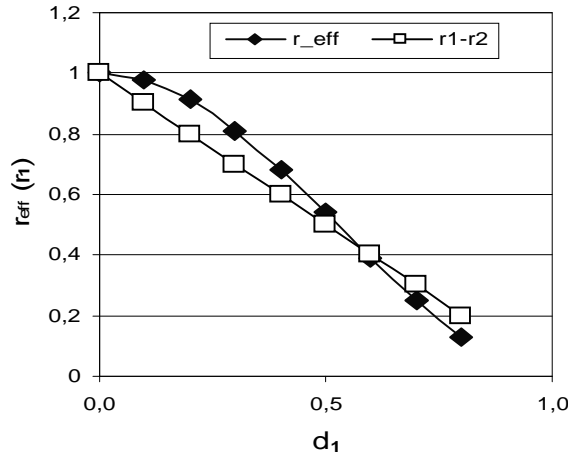
Należy zauważyć, że występujące w równaniach 28 i 29 kąty zwilżania oznaczone są różnymi symbolami  $\theta^{Wash\_ver}$  i  $\theta^{Wash\_hor}$ . W dalszej części zostanie przedstawiona koncepcja uzasadniająca twierdzenie o nierównoważności obu kątów.

Równania 22 i 23 pozwalają porównać model kapilary cylindrycznej z równoważnym mu modelem krętej kapilary sinusoidalnej przedstawionej w równaniach 27 i 28. Wynika z niego, że efektywny promień poru cylindrycznego  $r_{eff}$  równoważny porowi sinusoidalnemu o parametrach  $r_1$ ,  $d_1$ ,  $\tau$  można przedstawić równaniem:

$$r_{eff} = \sqrt{\frac{2(1-d_1^2)^{3.5}}{\tau(2+3d_1^2)}} * \left\langle \frac{r_1}{1+d_1 \sin(\pi x/h)} \right\rangle. \quad (30)$$

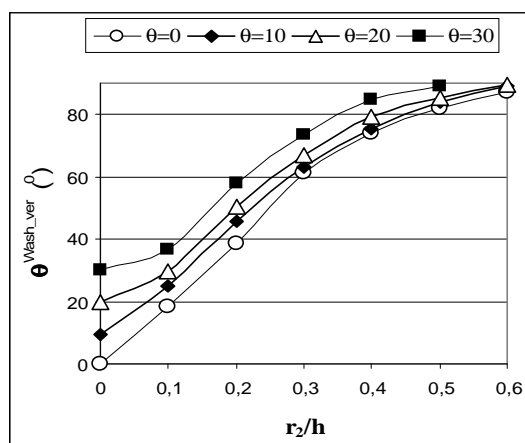
Rysunek 11 przedstawia zależność promienia efektywny kapilary  $r_{eff}$  od parametru  $d_1 = r_2/r_1$ , z której wynika, że jest on malejącą funkcją parametru  $d_1$  i z dobrą dokładnością można go przybliżyć przez promień minimalny poru  $r_1-r_2$ . Należy podkreślić, że promień ten dotyczy przewodnictwa wodnego kapilary i jego wartość dla kapilary cylindrycznej może być równa promieniowi krzywizny menisku, podczas gdy w kapilarze sinusoidalnej promień krzywizny jest na ogół znacznie większy od promienia geometrycznego. Na podstawie równania 22 kąt zwilżania  $\theta^{Wash\_ver}$  można przedstawić zależnością będącą funkcją parametrów geometrii poru  $d_2$ ,  $d_1$ ,  $\tau$  oraz rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$  przy pomocy zależności:

$$\cos(\theta^{Wash\_ver}) = \sqrt{\frac{2(1-d_1^2)^{3.5}}{\tau(2+2d_1^2)}} \left\langle (1+d_1 \sin(\pi x_m/h)) * \left\langle \frac{\cos\theta - \pi d_2 \sin\theta \cos(\pi x_m/h)}{(1+d_1 \sin(\pi x_m/h))^3 \sqrt{1+(\pi d_2 \cos(\pi x_m/h))^2}} \right\rangle \right\rangle. \quad (31)$$



**Rys. 11.** Promień efektywny poru sinusoidalnego  $r_{eff}$  w funkcji parametru kształtu kapilary  $d_1 = r_1 - r_2$   
**Fig. 11.** Effective radius of a sinusoidal pore  $r_{eff}$  vs. capillary shape parameter  $d_1 = r_1 - r_2$

W powyższych równaniach nawias  $\langle y \rangle$  oznacza średnia harmoniczną funkcji  $y$ . Oba powyższe wzory można uważać za uogólnienie teorii Washburn'a ponieważ przy  $r_2 = 0$  parametry  $d_2 = 0$  i  $d_1 = 0$ , a promień efektywny  $r_{eff} = r_1$ , natomiast  $\cos \theta^{Wash_{hor}} = \cos \theta$ . Wyniki te są całkowicie zrozumiałe ponieważ przy  $r_2 = 0$  kapilara sinusoidalna przechodzi w cylindryczną o promieniu  $r_1$ . Równanie 31 pozwala lepiej zrozumieć istotę fizykochemiczną pozornego charakteru kąta zwilżania  $\theta^{Wash_{ver}}$  wyznaczanego przy pomocy podsiąku kapilarnego. Przykładowe wyniki obliczeń tego kąta dla kapilary sinusoidalnej o znanej geometrii ( $d_1 = d_2 = 0,5$ ) i dla kilku wartości rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$  w funkcji parametru  $r_2/h$  przedstawiono na rysunku 12.



**Rys. 12.** Pozorny kąt zwilżania  $\theta^{Wash_{ver}}$  wyznaczony na podstawie podsiąku kapilarnego w kapilarze sinusoidalnej dla 4-ch wartości rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$  (krętość  $\tau=1$ )

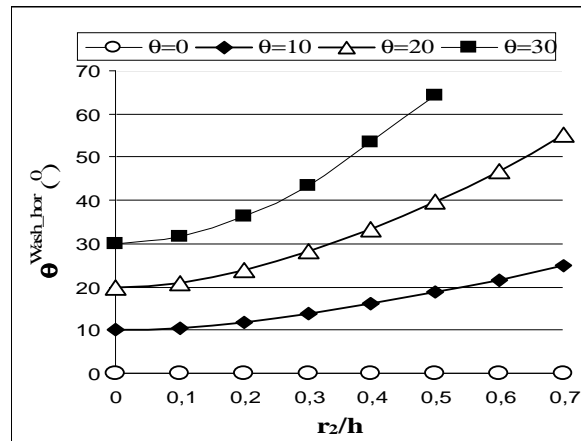
**Fig. 12.** Apparent wetting angle  $\theta^{Wash_{ver}}$  from capillary rise in sinusoidal capillary for 4 true wetting angle  $\theta$  values (tortuosity  $\tau=1$ )

Wyznaczany tą metodą kąt zwilżania jest zależny od geometrii kapilary i jest zawsze większy od wartości rzeczywistej. Wpływ parametru  $r_2/h$ , opisującego kształt ścianki kapilary, na wartość oznaczanego pozornego kąta zwilżania jest największy dla jego małych wartości. Różnice między pozornymi kątami zwilżania odpowiadające różnym wartościom rzeczywistego kąta zwilżania maleją ze wzrostem parametru kształtu  $d_2$ . Z rysunku 12 wynika, że wartości pozornego kąta zwilżania dla szerokiego zakresu parametru  $d_2$  są nieco mniejsze od  $90^\circ$  i praktycznie nie zależą od rzeczywistego kąta zwilżania. Należy dodać, że do obliczeń wyników przedstawionych na rysunku 12 nie uwzględniono krętości porów. Ponieważ wartość tego parametru jest z założenia  $>1$  więc na podstawie analizy równania 31 można przewidywać, że uwzględnienie go musi powodować

jeszcze większe różnice między pozornym i rzeczywistym kątem zwilżania. Z powyższego wynika, że kąt zwilżania określony metodą podsiąku kapilarnego jest (może być) znacznie większy od kąta rzeczywistego, co tłumaczy niczym dotychczas nieuzasadnioną rzadkość stosowania tej metody w badaniach fizycznych właściwości gleb mimo jej zalet polegających na prostocie metodycznej. Dlatego do określenia kąta zwilżania materiału porowatego częściej wykorzystywany jest proces infiltracji horyzontalnej i równanie 26. Biorąc pod uwagę równanie 22 można otrzymać wyrażenie na kąt zwilżania dla infiltracji horyzontalnej w kapilarze sinusoidalnej  $\theta^{Wash\_hor}$  w postaci:

$$\cos \theta^{Wash\_hor} = \langle \cos \theta - \pi d_2 \sin \theta \cos(\pi x / h) \rangle. \quad (32)$$

Kąt zwilżania  $\theta^{Wash\_hor}$  jest funkcją parametru kształtu  $d_2$  i rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$  i nie zależy od krętości porów. Graficzna postać równania 32 przedstawiono na rysunku 13 w postaci  $\theta^{Wash\_hor} = f(d_2)$  dla wybranych wartości rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$ . Podobnie jak w poprzedniej metodzie określany kąt zwilżania jest rosnącą funkcją parametru  $d_2$ . Różnice między tymi dwoma kątami tzn.  $\theta^{Wash\_hor} - \theta$  są tym większe im większa jest wartość rzeczywistego kąta zwilżania, jednak mniejsze niż w metodzie podsiąku kapilarnego. Powyższe stwierdzenia nie są prawdziwe tylko w odniesieniu do kąta zwilżania  $\theta = 0^\circ$ , dla którego  $\theta^{Wash\_hor} = 0^\circ$  niezależnie od wartości parametru  $d_2$ . Równanie 32 pozwala wpro-



**Rys. 13.** Pozorny kąt zwilżania  $\theta^{Wash\_hor}$  określony na podstawie infiltracji horyzonttalnej w kapilarze sinusoidalnej 2-ch cieczy wody i alkoholu

**Fig. 13.** Apparent wetting angle  $\theta^{Wash\_hor}$  from horizontal infiltration in sinusoidal capillary for 4 true wetting angle  $\theta$  values

wadzić pojęcie krytycznej wartości kąta zwilżania. Termin ten dotyczy kąta zwilżania, przy którym ciśnienie kapilarne określone równaniem 15 równa się zero, co prowadzi do zależności 33:

$$\cos\theta = \pi d_2 \sin\theta \cos(\pi x/h). \quad (33)$$

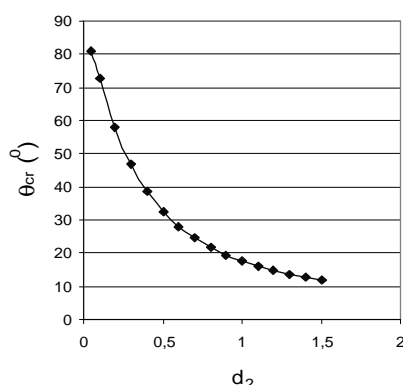
Wartość krytyczna odpowiada największej z możliwych wartości  $\cos(\pi x/h) = 1$ , co oznacza, że krytyczna wartość kąta zwilżania danego materiału porowatego  $\theta_{cr}$  można przedstawić w postaci:

$$\text{ctg } \theta_{cr} = \pi d_2. \quad (34)$$

Z równania 34 wynika przynajmniej jeden ważny wniosek – sorpcja kapilarna cieczy przez materiał porowaty może odbywać się tylko dla cieczy o wartości kąta zwilżania poniżej wartości krytycznej określonej przez równanie 34. Ponadto wartość krytycznego kąta zwilżania może być znacznie mniejsza od  $90^\circ$ . Ostatnie stwierdzenie stanowi istotne poszerzenie wiedzy na temat zjawisk kapilarnych w materiałach porowatych do których należy gleba. Rysunek 14 przedstawia wykres zależności krytycznego kąta zwilżania od parametru kształtu kapilary  $\theta_{cr} = f(d_2)$ , z którego wynika, że wartość jego maleje asymptotycznie od wartości  $90^\circ$  do zera w miarę wzrostu wartości parametru  $d_2$ . Wzrost wartości tego parametru oznacza, że rozpatrywana kapilara jest coraz bardziej "falista" (większa amplituda i mniejsza długość domeny). Weryfikacja doświadczalna hipotez wynikających z opracowanej teorii jest jednym z głównych celów badań.

Właściwości kapilarne gleby decydują w największym stopniu o retencji i przenoszeniu roztworu w profilu glebowym. Zgodnie z teorią Washburn'a ciśnienie kapilarne jest zależne wielkości porów i kąta zwilżania fazy stałej przez roztwór. Wielkość porów jest pochodną rozkładu granulometrycznego gleby i jej gęstości objętościowej. Kąt zwilżania natomiast zależy od właściwości powierzchniowych fazy stałej i jest silnie modyfikowany przez obecność materii organicznej.

Przedstawiona w niniejszym opracowaniu modyfikacja teorii Washburn'a sugeruje istotny wpływ kształtu porów na procesy kapilarnego ruchu wody w glebie.



**Rys. 14.** Krytyczny kąt zwilżania  $\theta_{cr}$  w kapilarze sinusoidalnej w funkcji parametru kształtu  $d_2$   
**Fig. 14.** Critical wetting angle  $\theta_{cr}$  in sinusoidal capillary of shape parameter  $d_2$

Celem zaplanowanych w tej części doświadczeń była weryfikacja hipotezy dotyczącej wpływu kształtu porów na wielkość oznaczanego kąta zwilżania i określenie parametrów mających wpływ na jego wartość.

Podstawowy problem weryfikacji dotyczy braku wiarygodnych danych dotyczących związku między oznaczanym kątem zwilżania a jego wartością rzeczywistą wynikającą z równania Young'a. Problem ten dotyczy wszystkich gleb i wynika z braku próbki materiału glebowego w postaci płaskiej płytki umożliwiającej jego pomiar bezpośredni. Ze swej natury każda gleba jest materiałem rozdrobnionym więc wspomniany pomiar jest niemożliwy. Wydaje się, że racjonalnym sposobem rozwiązania tego problemu jest opracowana i wykorzystana procedura badań modelowych. Jej idea polega na stworzeniu materiału mającego podobny do realnych gleb rozkład granulometryczny cząstek. Przeprowadzone badania modelowe opierają się na następującym spostrzeżeniu: kąt zwilżania płaskiej płytki i granularnego materiału powstałego w wyniku jej rozdrobnienia (zmielenia) jest taki sam ponieważ w obu przypadkach ta sama ciecz zwilża taką samą powierzchnię. Celem badań modelowych jest określenie związku pomiędzy określanym doświadczalnie pozornym kątem zwilżania i sorpcyjnością wodną materiału a rzeczywistym kątem zwilżania.

## 5. INDEKSY ZWILŻALNOŚCI

Brak prostych, szybkich i powszechnie akceptowanych sposobów pomiaru zwilżalności gleb oraz potrzeba wykonywania pomiarów polowych spowodowały wdrożenie do praktyki dwóch powszechnie stosowanych metod jej oceny, które w literaturze określane są jako WDPT i MED. Oba są akronimami angielskich terminów: WDPT – Water Drop Penetration Time czyli czas penetracji kropli wody, MED- Molarity of Ethanol Droplet czyli molarność kropli alkoholu etylowego. Uważa się, że WDPT jest miarą trwałości hydrofobowości gleby gdyż jego wartość odpowiada czasowi, po którym kropla umieszczona na powierzchni gleby ulegnie kapilarnej sorpcji. Wartości WDPT wyrażane są w sekundach i zawierają się między 0 i 10 000-15 000 s. Ze względów praktycznych zakres ten podzielono na kilka klas, np. WDPT 0-5 s – gleby zwilżalne, 5-30 s słabo zwilżalne, >3600 s bardzo hydrofobowe (ang. strongly repellent) (Dekker i Ritsema 1994, Doerr i in. 2007). Metoda etanolowa MED wykorzystuje znaną z fizykochemii zależność między napięciem powierzchniowym cieczy, a kątem zwilżania fazy stałej- im niższe napięcie powierzchniowe cieczy tym mniejszy kąt zwilżania. Ponieważ napięcie powierzchniowe etanolu jest 3 razy mniejsze od napięcia powierzchniowego wody, więc mieszaniny tych dwóch cieczy mają pośrednie

wartości napięcia powierzchniowe. Prawidłowość ta dotyczy również kątów zwilżania. Pomiar MED określa minimalne stężenie etanolu w wodzie, przy którym czas penetracji kropli umieszczonej na powierzchni gleby nie jest większy od 5 s. Przyjmuje się że określenie MED roztworu pozwala określić stężenie etanolu odpowiadające kątowi zwilżania  $90^\circ$  i związane z nim napięcie powierzchniowe, ponieważ poniżej tej wartości możliwe jest kapilarna absorpcja cieczy w porze cylindrycznym. Jakkolwiek powszechnie stosowane obie powyższe metody mają słabe podstawy teoretyczne, z wielu badań wynika, że obie metody dają wartości zależne od bliżej nieokreślonej liczby trudno mierzalnych parametrów materiału, np. porowatości, topografii powierzchni, wilgotności gleby, względnej wilgotności powietrza i innych.

#### 6. MATERIA ORGANICZNA GLEB, GENEZA, PODZIAŁ I NAJWAŻNIEJSZE FUNKCJE

Materia organiczna decyduje o właściwościach gleb, o jej żyzności i urodzajności. W skład materii organicznej wchodzi obumarłe szczątki organizmów roślinnych i zwierzęcych, w różnych stadiach rozkładu i przetworzenia, jak również żywe organizmy. Pośrednią grupę chemicznie określonych związków gleby stanowią amorficzne, produkty rozkładu materii organicznej. Zalicza się do tej grupy białka, wielocukry oraz produkty ich rozkładu i przemian, woski i inne substancje powstające przy przemianach świeżych resztek lub przy resyntezie mikrobiologicznej. Jednak główny składnik materii organicznej (85-90%) stanowią obumarłe części organizmów roślinnych zarówno rozpoznawalne makroskopowo, jak i w fazie koloidalnej (próchnica; humus; substancje humusowe) lub rozpuszczone w roztworze glebowym.

Proces tworzenia się próchnicy w glebie nazywa się humifikacją. Zachodzi ona równoległe do procesów rozkładu świeżej materii organicznej i rozkładu samej próchnicy. Humifikacja łączy się z rozkładem zawartych w niej substancji, z syntezą połączeń przez mikroorganizmy, autolizą obumarłych komórek tych organizmów oraz ze zmianami fizykochemicznymi i chemicznymi substancji bardziej odpornych na rozkład. Towarzyszą temu procesy polimeryzacji i kondensacji powstających produktów. Proces humifikacji ma przede wszystkim charakter biochemiczny.

Istnieją cztery zasadnicze teorie powstawania substancji próchnicznych. Począwszy od klasycznej teorii Waksmana, według której pochodzą one ze zmodyfikowanej ligniny, poprzez teorię polifenoli, do teorii kondensacji cukrowo-białkowej. Obecnie przyjmuje się, że substancje humusowe mogą powstawać z bardzo różnych substancji, ale głównymi ich substratami są lignina, węglowo-

dany i związki azotowe. O rodzaju powstającej próchnicy i o przebiegu procesów humifikacji w głównej mierze decyduje typ gleby i warunki klimatyczne. Stwierdzono doświadczalnie, że dla właściwości samej gleby, a zwłaszcza dla jej żyzności, ważniejsza jest jednak dynamika procesów syntezy i rozkładu próchnicy, niż jej bezwzględna zawartość. W naturalnych warunkach glebowych cały zespół drobnoustrojów glebowych przyczynia się do humifikacji materii organicznej. Powstawanie substancji humusowych odbywa się, zgodnie z teorią polifenoli, poprzez syntezę związków o charakterze polifenoli, przy udziale składników azotowych pochodzenia białkowego (Gołębiowska 1986). W teorii tej lignina pełni ważną rolę w tworzeniu substancji próchnicznych. Lignina, w wyniku działania mikroorganizmów, rozkładana jest do podstawowych jednostek strukturalnych – jednostek fenylopropanowych. Następnie ulegają one demetylacji i utlenieniu bocznych łańcuchów węglowych pod wpływem enzymów-oksydaz fenolowych, w rezultacie czego z fenoli powstają chinony, które z kolei reagują ze związkami azotowymi i powstają substancje próchniczne (kwasy humusowe).

Kononowa (1968) podkreśla rolę mikroorganizmów przy tworzeniu polifenoli, które nie są syntetyzowane z ligniny lecz z celulozy i innych substratów. Wyróżnia ona następujące etapy powstawania substancji próchnicznych: 1) Mikroorganizmy rozkładają cukry proste, część białka i celulozy w resztkach roślinnych. 2) Celuloza jest rozkładana przez bakterie, które syntetyzują polifenole. Polifenole w wyniku działania enzymów fenolowych (oksydaz) są utleniane do chinonów, które reagują ze związkami azotowymi i tworzą substancje próchniczne. 3) Następuje rozkład ligniny, w wyniku którego uwalniane są fenole, które również służą jako materiał do syntezy substancji próchnicznych. Lignina jest bardziej odporna na rozkład i jest głównym składnikiem komórek roślinnych. Dlatego też w teorii polifenoli właśnie ją uznaje się za główne źródło fenoli w procesie tworzenia substancji próchnicznych. Dopiero proces polimeryzacji utlenionych fenoli może mieć charakter reakcji typowo chemicznej.

Według Warshaw'a (1994), Woodbury'ego (Woodbury i Nosol 1988) reakcje polimeryzacji i utleniania zachodzące podczas enzymatycznej degradacji polimerów powodują powstanie amfifili – tzn. cząsteczek które posiadają część polarną (hydrofilową) i niepolarną (hydrofobową). Te amfifile, jako rezultat częściowej, utleniającej degradacji obumarłej biomasy, przekształcają się spontanicznie w uporządkowane agregaty z hydrofobową częścią molekuł wewnętrznych i hydrofilnych, zewnętrznych części cząstek. Te uporządkowane agregaty stanowią właśnie humus w glebach i sedymentach.

Włączanie cukrów w tok przemian zwanych humifikacją ma charakter mikrobiologiczny i biochemiczny (teoria cukrowo-białkowej kondensacji). Źródłem



substancji wyjściowych w procesie humifikacji mogą być też garbniki. Podobnie jak ligniny, ulegają one rozkładowi na prostsze związki, takie jak kwas galusowy, kwas elagowy i katechina (Gołębiowska 1986). Także wielocukry produkowane przez drobnoustroje w postaci śluzów mogą być prekursorami substancji humusowych. Przykłady takich związków mogą stanowić kwasy uronowe, np. kwas galakturonowy, wytwarzany przez bakterie celulolityczne należące do grupy bakterii śluzowych. Na specjalną uwagę zasługuje produkcja przez drobnoustroje związków chelatujących. Wchodząc w skład próchnicy umożliwiają one tworzenie się trwałych połączeń organiczno-mineralnych. Takie kompleksy z jonami metali są bardzo odporne na rozkład mikrobiologiczny.

Nagłe i częste zmiany zachodzące w środowisku glebowym (zamarzanie, rozmrażanie, wysychanie i nawilżanie itp.) mogą jednak ułatwić polimeryzację cukrów i składników azotowych. Ponadto, aminokwasy i cukry są produkowane w dużych ilościach przez mikroorganizmy (Stevenson 1982).

Stwierdzono bardzo ważną rolę azotu jako istotnego czynnika w tworzeniu próchnicy. Liczne badania wykazały, że azotowe substancje próchnicy nie są jednolite zarówno pod względem chemicznym, jak i biologicznym. Związkami azotowymi, które można uważać za substraty do produkcji próchnicy, są sole amonowe, aminokwasy, amidy, a także białka i ich pochodne. Azot w substancjach humusowych może występować w postaci połączeń z grupami fenolowymi w wyniku reakcji kondensacji substancji aminowych ze związkami aromatycznymi, jak również w postaci połączeń heterocyklicznych w reakcjach soli amonowych i pierścieni aromatycznych. Takie połączenia trudno ulegają działaniu drobnoustrojów i hydrolizie chemicznej. Azot ruchomy, dający się łatwo oddzielić od cząstek próchnicy w procesach hydrolizy enzymatycznej lub nie enzymatycznej, wbudowany jest zwykle w boczne łańcuchy substancji próchnicznych. W łańcuchach tych azot występuje w formie jonów amonowych, aminokwasów lub aminocukrów, amidów, a nawet białek i ich pochodnych.

Opisane mechanizmy biochemiczne powstawania substancji próchnicznych mogą przebiegać we wszystkich glebach, ale w różnym stopniu i w różnej kolejności. Powstawanie wg. schematu ligninowego zachodzi w glebach wilgotnych, mokrych i słabo napowietrzonych, natomiast polifenolowy dominuje w glebach leśnych, podczas gdy cukrowo-białkowej kondensacji przeważa w glebach surowego klimatu kontynentalnego, w których występują częste i ostre zmiany temperatury, wilgotności i naświetlenia (Stevenson 1982).

Aktualnie przeważa pogląd, że próchnica i substancje humusowe nie stanowią chemicznie ściśle zdefiniowanych związków, lecz są złożonym kompleksem, w którym jądro aromatyczne połączone jest z bocznymi łańcuchami o bardzo

różnym składzie. Są to mniej lub bardziej skarbonizowane zespoły złożonych substancji. Charakteryzuje je obecność grup fenolowych, karboksylowych i metoksykowych. Zawierają one 45 do 65% węgla i 30 do 40% tlenu. Znajduje się w nich azot ilości od 2 do 6% oraz niewielkie ilości fosforu i siarki organicznej. Podział więc substancji humusowych na określone grupy może więc mieć tylko charakter umowny, oparty na ich rozpuszczalności w wodnych roztworach zasad, kwasów oraz innych rozpuszczalnikach. Z powodu zróżnicowanego ich pochodzenia poszczególne grupy substancji humusowych różnią się barwą, rozpuszczalnością, strukturą cząsteczek, masą cząsteczkową, składem pierwiastkowym, zawartością charakterystycznych grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych, alkoholowych, aminowych, ketonowych, metoksykowych i amidowych). Wyróżnia się obecnie cztery podstawowe grupy substancji humusowych: kwasy fulwowe, kwasy huminowe, kwasy hymatomelanowe i huminy.

Kwasy huminowe są substancjami koloidalnymi składającymi się z polimerów. W cząsteczce kwasów huminowych występuje jądro aromatyczne, składające się z pierścieni sześciocłonowych, w których występują ugrupowania chinonowe i fenolowe. Układy chinonowe stanowią ugrupowania nadające związkom barwę, tzw. grupy chromoforowe, oraz są bardzo czułe na zmiany pH. Układy chinonowe i fenolowe jak również ich pochodne, obecne w rdzeniu aromatycznym, łatwo ulegają procesom oksydacyjno-redukcyjnym. Fragmenty jądra połączone są za pomocą wiązań -C-O-C-, bądź -C-N-C-, które pełnią rolę mostków łączących pierścienie oraz nadają cząsteczkom kwasów huminowych budowę porowatą i gąbczastą. Te cechy budowy wpływają na porowatość i właściwości sorpcyjne kwasów huminowych. W ich składzie obecny jest azot, występujący w formach cyklicznych oraz w łańcuchach bocznych jak również reszty węglowodanów (cukrów prostych) i liczne grupy funkcyjne z przewagą karboksylowych -COOH oraz hydroksylowych i fenolowych -OH (Gonet 1993).

Skład pierwiastkowy kwasów huminowych jest następujący: węgiel 50-62%; wodór 2,8-6,6%; tlen 31-40%, azot 2-6%. Kwasy huminowe stanowią grupę substancji humusowych bardziej skondensowanych i bardziej skarbonizowanych niż kwasy fulwowe. Są one mniej ruchliwe, ale odgrywają większą rolę w utrzymaniu urodzajności gleby. Aminokwasy i peptydy w cząsteczkach kwasów huminowych łatwo ulegają hydrolizie mikrobiologicznej. Czynne grupy łańcuchów bocznych cząsteczek kwasów huminowych łatwo wchodzi w połączenia z licznymi makro- i mikroelementami znajdującymi się w glebie i chronią je w ten sposób przed wymywaniem lub trwałym uwstecznieniem.

Kwasy fulwowe są heterogenicznymi i polidispersyjnymi wielocząsteczkowymi substancjami o budowie cząsteczkowej analogicznej do budowy cząsteczki

kwasów huminowych, lecz mającymi mniejszą masę cząsteczkową. Odznaczają się szczególną ruchliwością i stąd ich szczególna i specyficzna rola w procesie glebotwórczym (Kononowa 1968, Gonet 1989). Kwasy fulwowe są rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach kwasów i alkaliów. Są to frakcje niskocząsteczkowe, najmniej skarbonizowane spośród kwasów humusowych. Tlen znajduje się w nich w dużej ilości w grupach COOH, warunkujących kwasowy charakter tych substancji. W porównaniu z innymi substancjami humusowymi ich cząsteczki są stosunkowo małe i mają liczne łańcuchy boczne. Skład kwasów fulwowych jest następujący: węgiel 40-52%, wodór 4-6%, tlen 40-48%, azot 2-6%. Kwasy fulwowe różnią się od huminowych jaśniejszą barwą, mniejszą gęstością optyczną, większą zdolnością do migracji oraz większą odpornością na działanie elektrolitów.

Kwasy hymatomelanowe stanowią dotychczas najmniej zbadaną frakcję humusu. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w organicznych rozpuszczalnikach (etanol, aceton) ta grupa substancji humusowych szczególnie nadaje się do rozdziału chromatograficznego (Trojanowski 1973).

Huminy, które są również stosunkowo mało poznane, prawdopodobnie są jeszcze bardziej skondensowane niż kwasy huminowe i silniej związane z cząsteczkami mineralnymi. Stanowią też najmniej ruchliwą grupę substancji humusowych.

Praktycznie zasobność gleby w substancję organiczną określa się na podstawie zawartości węgla organicznego, a dla wyodrębnienia substancji próchnicznych z gleby stosuje się różne metody ekstrakcji. Próbowano stosować różne rozpuszczalniki nieorganiczne i organiczne jak: sole sodowe kwasu szczawiowego, winowego, cytrynowego, heksan, chloroform, N-metyloformamid, bezwodny kwas mrówkowy oraz N-N-dimetyl, który jest najlepszym organicznym rozpuszczalnikiem (Aleksandrowa 1960). Spośród roztworów neutralnych soli często stosowany jest pirofosforan sodu, ze względu na zdolność do formowania nierozpuszczalnych osadów albo rozpuszczalnych związków kompleksowych z wapniem, żelazem, glinem i innymi wielowartościowymi kationami, z którymi substancje próchniczne są związane w glebie (Kononowa 1968, Kowaliński i in. 1973). Zastosowanie pirofosforanu eliminuje również dekalcytację gleb (Kononowa 1968, Schnitzer i Schluppli 1989 a i b).

Idealna metoda ekstrakcji powinna spełniać następujące wymagania: prowadzić do izolowania nieznanych substancji; substancje humusowe wyekstrahowane powinny być wolne od nieorganicznych zanieczyszczeń, takich jak: ility i wielowartościowe kationy; ekstrakcja powinna być kompletna, względnie prosta, uniwersalna tzn. stosowalna do wszystkich gleb. Klasyczna metodą ekstrakcji substancji organicznej z gleby zaproponowana przez Tiurina polega na zastosowaniu

roztworów alkalicznych, a zwłaszcza 0,1-0,5 M NaOH (Przewodnik 1999). Należy brać pod uwagę, że zastosowanie tych rozpuszczalników zmienia budowę substancji próchnicznych w wyniku utleniania w środowisku alkalicznym. Ponadto materiał wyizolowany i oczyszczony nie odpowiada materiałowi występującemu w stanie naturalnym w środowisku glebowym. Stosowane ekstrakty mogą więc powodować powstanie artefaktów (Tan i in. 1994).

Obecność próchnicy w glebach pozwala odróżnić gleby od utworów nieglebowych i stanowi element diagnostyki poziomów genetycznych profili glebowych (np. poziomy: próchniczny, brunatnienia, rdzawienia, itp.). Zawartość materii organicznej w glebach zależy od wielu czynników siedliskowych i antropogenicznych. Do siedliskowych należą: klimat, ukształtowanie terenu, skała macierzysta i typ gleby, pokrywa roślinna (sposób użytkowania gruntu – leśny, łąkowy, orny). Do czynników antropogenicznych należą: uprawa roli, płodozmian i procesy degradacji. Materia organiczna gleb bierze udział w obiegu węgla, jego sekwestracji, produkcji i emisji CO<sub>2</sub>.

Materia organiczna gleb była przedmiotem wielu ważnych międzynarodowych konwencji:

- konwencja nt. bioróżnorodności (National CAHPS Benchmarking Database (NCBD) Consumer Assessment of Healthcare Providers and Systems (CAHPS)),
- konwencja nt. pustyńnienia (United Nations Convention to Combat Desertification (UNCCD)),
- konwencja nt. zmian klimatycznych a w szczególności, (United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)) (Protokol 1998).

W Polsce występuje duże zróżnicowanie zawartości próchnicy w glebach użytków rolnych (w warstwie 0-25 cm), tj. 0,5-10%. Średnia zawartość wynosi 2,2%. Według podziału stosowanego w Polsce, gleby o niskiej zawartości próchnicy (<1%) stanowią ok. 7% powierzchni użytków rolnych, a o średniej (1,1-2%) – około 50%. Gleby bogate w próchnicę (>2%) stanowią około 33% powierzchni użytków rolnych Polski. Od wielu lat w większości gleb polskich daje się zauważyć spadek zawartości próchnicy, przy czym dotyczy to zwłaszcza gleb lekkich. Według kryteriów przyjętych w konwencjach międzynarodowych zawartość próchnicy poniżej 3,5% (ok. 2% C<sub>org</sub>) traktowana jest jako przejaw pustyńnienia (Gonet 2007a). W takim ujęciu 89% arealu polskich gleb użytkowanych rolniczo należałoby zaliczyć do gleb o niskiej zawartości materii organicznej i/lub uznać je za dotknięte skutkami suszy. Oczywiście jest to konsekwencja specyfiki gleb Polski, z dużym udziałem gleb lekkich wytworzonych z piasków, o niskiej pojemności wodnej, w naturalny sposób determinujących warunki akumulacji próchnicy.

Zawartość i jakość próchnicy determinują bezpośrednio i pośrednio fizyczne, chemiczne, biologiczne i środowiskowe właściwości gleb (Gonet 2007b).

Obecność próchnicy w glebie wpływa w dużym stopniu na jej właściwości fizyczne i sprzyja tworzeniu optymalnych warunków rozwoju korzeni. Próchnica nadaje glebie typową ciemną barwę, co zwiększa albedo warstwy powierzchniowej, poprawia właściwości wodne gleb lekkich, retencję wody i aerację, przyczynia się do tworzenia połączeń z minerałami ilastymi, kationami, polisacharydami i nadaje glebie strukturę agregatową, która korzystnie kształtuje stosunki wodne, powietrzne i przepuszczalność gleb. Między zawartością próchnicy w glebie a wieloma wspomnianymi fizycznymi właściwościami gleby istnieje ścisła korelacja. Wzrost zawartości próchnicy o 0,1% powoduje zwiększenie: higroskopijności gleby o 0,08-0,10% wagowych, pojemności wodnej o 0,5-0,6% wagowych, pojemności sorpcyjnej o  $7 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ , porowatości o 1% oraz zmniejszenie gęstości objętościowej o  $20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Próchnica ma wielkie znaczenie w kształtowaniu chemicznych właściwości gleb poprzez zwiększanie buforowych właściwości gleb, które pozwalają w pewnym zakresie neutralizować obecność szkodliwych czynników. Materia organiczna bierze udział w detoksykacji środowiska poprzez tworzenie trwałych kompleksów z kationami wielowartościowymi, co ogranicza rozpuszczalność i migrację kationów. Ma to duże znaczenie w unieruchamianiu w środowisku glebowym takich metali, jak: Al, Cd, Cu, Zn, Cr. Substancje humusowe mają również zdolność wiązania pestycydów, tworząc z nimi trwałe połączenia typu soli lub połączeń z udziałem wiązań wodorowych i sił van der Waalsa. Bardzo istotna jest również zdolność frakcji próchnicznych do zatrzymywania nawozów, co zapobiega ich stratom i nie dopuszcza do zanieczyszczenia wód gruntowych. Ponadto próchnica wpływa na aktywność biologiczną gleby poprzez dostarczanie energii i nutrientów makro i mikroorganizmom glebowym regulując tym samym ich liczebność. Substancje humusowe są źródłem składników pokarmowych i odgrywają istotną rolę w mineralnym żywieniu roślin, zwłaszcza w dostarczeniu roślinom podstawowych składników (N, P, S) (Dziadowiec 1993). Mineralizacja azotu z substancji humusowych jest powolna (średnio 1-3% rocznie), a o tempie mineralizacji decyduje wartość stosunku węgla do azotu C:N. Obumarłe resztki roślinne charakteryzują się szerokim stosunkiem C:N- 30-100:1. W procesie humifikacji następuje wzbogacanie materiału organicznego w azot. Wartość stosunku C:N w cząsteczkach substancji humusowych waha się w granicach od 10 do 20. Substancje humusowe są stosunkowo odporne na biodegradację, jakkolwiek szereg bakterii, promieniowców i grzybów jest zdolnych do ich rozkładania. Część azotu i innych pierwiastków biogennych uwalnianych w procesach rozkładu jest wykorzystywana przez rośliny wyższe, reszta może być dostępna dla roślin dopiero po obumarciu drobnoustrojów.

Środowiskowa rola próchnicy gleb jest ściśle związana z globalnym obiegiem węgla, a w szczególności dotyczy następujących problemów: reakcji środowiska na odpady organiczne, możliwość syntezy związków kancerogennych przez glebowe mikroorganizmy, rola syntetycznych organicznych związków chemicznych wprowadzanych do gleby w celu kontroli populacji szkodników, zanieczyszczenia gleb związkami toksycznymi, a przede wszystkim mineralizacji próchnicy w kontekście emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Aktualnie gleba jest traktowana jako środowisko, w którym może zachodzić utylizacja odpadów organicznych, ponieważ jest wydajnym bioreaktorem zdolnym do mineralizacji odpadowych materiałów organicznych produkowanych przez rolnictwo (np. obornik, gnojowica), przemysł drzewny (np. kora), aglomeracje miejskie (np. osady ściekowe). Podejście to może mieć zarówno pozytywne jak i negatywne skutki dla środowiska. Z jednej strony może powodować wzbogacanie gleb w materię organiczną (sekwestracja), z drugiej zaś strony może przyczynić się do zanieczyszczenia środowiska i naruszenia równowagi w glebach.

Materia organiczna może być źródłem gazów cieplarnianych do atmosfery takich jak: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>. Z drugiej strony może ona zapobiegać emisji gazów przez sekwestrację węgla w formie glebowych substancji organicznych. W ostatnim stuleciu gleby były źródłem CO<sub>2</sub> na skutek zmiany ich użytkowania z leśnego i łąkowego na rolnicze (orze). Dlatego obecnie należy określić, czy i na ile ten proces może zostać odwrócony oraz jakie zabiegi i unormowania należy przyjąć, aby zwiększyć sekwestrację węgla w środowisku glebowym. W czasie konferencji w Rio de Janeiro (3-14.06.1992) pod tytułem The United Nations Conference on Environment and Development zwanej często Szczytem Ziemi (Earth Summit), poświęconej globalnym zmianom klimatu, zwrócono uwagę na potrzebę stabilizacji emisji gazów cieplarnianych. Na podstawie protokołu z Kyoto (Protokol 1998) europejskie kraje przemysłowe zobowiązane zostały do ograniczenia emisji i podjęcia działań sekwestrujących węgiel. Z Europejskiego Programu Zmian Klimatu wynika, że polityka sekwestracji węgla powinna kompensować 5-8% emisji CO<sub>2</sub>.

Erozja i pustynnienie są procesami uwarunkowanymi zarówno czynnikami siedliskowymi, jak i klimatycznymi i antropogenicznymi. Materia organiczna jest kluczowym czynnikiem zarówno w degradacji jak i w rehabilitacji gleb. Z jednej strony erozja i pustynnienie prowadzą do strat próchnicy i pogorszenia struktury gleb, z drugiej strony zwiększone zasoby materii organicznej hamują te procesy. Jakkolwiek w strefie umiarkowanej oznaki pustynnienia są znacznie mniejsze, gleby klimatu ciepłego i suchego (południowa część Europy) są szczególnie na nie narażone. Struktura agregatowa zapobiega erozji i pustynnieniu. Stosowanie resztek poźniwnych, mulczowanie oraz nawozy organiczne wprowadzone do

gleby mogą częściowo zapobiegać tym niekorzystnym zmianom poprzez poprawę retencji wodnej gleb.

Procesy erozji wodnej i eolicznej powodują istotne straty materii organicznej w wierzchnich poziomach gleb. W warunkach intensywnej erozji gleby wymagają dodatkowego nawożenia mineralnego i organicznego. Na niektórych obszarach problemem jest wymywanie składników pokarmowych do wód gruntowych. Wysokie opady w okresie zimowym oraz nadmiar wód irygacyjnych intensyfikują ten proces. Zasolenie i zakwaszenie również negatywnie wpływają na ilość i jakość materii organicznej.

Z punktu widzenia pozytywnego wpływu materii organicznej na funkcjonowanie gleb oraz konieczność ograniczenia mineralizacji materii organicznej (ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery), pożądane jest zwiększenie zasobów materii organicznej w glebach.

## 7. MATERIA ORGANICZNA I JEJ WPŁYW NA ZWILŻALNOŚĆ GLEB MINERALNYCH

Zdecydowana większość gleb mineralnych jest zwilżalna, co jest podstawowym warunkiem istnienia każdego ekosystemu, zarówno leśnego jak i upraw rolniczych. Zjawisko ograniczonej zwilżalności gleb występuje jednak powszechnie i dotyczy to zarówno obszarów leśnych jak i pól uprawnych. W wielu rejonach świata o klimacie gorącym i suchym (południe Europy, Australia, USA, Kanada) bardzo często gleby mają właściwości hydrofobowe, przy czym właściwość ta ma na ogół charakter przejściowy, tzn. zanikający po krótszym lub dłuższym czasie kontaktu z wodą i określana jest angielskim terminem „water repellency” (WR). Mimo przejściowego charakteru tego zjawiska jego wpływ na środowisko glebowe jest bardzo istotne powodując niekiedy nieodwracalne zmiany w ekosystemach, prowadzące do ich całkowitej degradacji. Okoliczności takie powstają często w wyniku pożarów lasów w terenach górzystych. Spalone gałęzie drzew, poszycie, ściółka leśna powoduje zmniejszenie kohezji gleby, przez co staje się ona nadzwyczaj podatna na erozję. Niezmiernie istotnym zjawiskiem potęgującym spływ powierzchniowy i erozję jest hydrofobowość wierzchniej warstwy gleby, która utrudnia infiltrację wody opadowej do profilu glebowego. Z pożarami związany jest ponadto jeszcze jeden typ hydrofobowości gleb, powstający w wyniku migracji lotnych gazów i par, będących wynikiem pożaru, w głąb profilu glebowego. Lotne, będące wynikiem pożaru, elementy materii organicznej przenoszone są w głąb profilu dopóki nie osiągną głębokości, na której następuje ich kondensacja (Doerri in. 2007). Jej wynikiem jest pokrycie powierzchni cząstek mineralnych cienką warstwą pochodzenia organicznego, która

na ogół ma hydrofobowy charakter. W rezultacie na głębokości 5-20 cm powstaje hydrofobowa warstwa mogąca całkowicie uniemożliwić jej zwilżanie jak również infiltrację wody do niżej położonych warstw profilu glebowego. W przypadku wysokiej temperatury warstwa wierzchnia jest pozbawiona materii organicznej i dobrze zwilżana. Intensywny deszcz może ją nasycić całkowicie wodą, a brak kohezji i nachylenie terenu może spowodować spływ powierzchniowy całej tej warstwy. W efekcie teren leśny zostaje pozbawiony najbardziej wartościowej próchnicznej warstwy gleby co uniemożliw/utrudnia wzrost na niej roślin i czyni powierzchnię jeszcze bardzo podatną na dalszą degradację.

Opisany scenariusz dotyczy ekstremalnych przypadków, które wielokrotnie obserwowano w wielu rejonach świata (Kanada, USA) i ma na celu podkreślenie roli materii organicznej w procesie zwilżania gleby i dla funkcjonowania ekosystemów.

Należy przypuszczać, że w glebach uprawnych wpływ materii organicznej na jej właściwości hydrofizyczne i ruch wody w profilu jest zapewne podobny. Zagadnieniu temu dotychczas poświęcono mało uwagi w literaturze. Na ogół przyjmuje się, że gleby mineralne są dobrze zwilżalne, a próby kwantyfikacji zwilżalności sprowadzały się do wyznaczenia pozornego kąta zwilżania. Stan ten wynikał z braku koncepcji pozwalającej powiązać charakterystyki hydrofizyczne ze strukturą porów i kątem zwilżania. Przedstawiony powyżej model kapilar niecyldrycznych pozwala dokładniej zrozumieć naturę zjawisk kapilarnych w glebach.

Zjawisko hydrofobowości jest szczególnie łatwo zauważalne w przypadku przesuszonych gleb organicznych (torfy i mursze). Na ogół uważa się, że materia organiczna jest głównym czynnikiem ograniczającym również zwilżalność gleb mineralnych. Mimo wieloletnich badań na całym świecie nie udało się określić związku między zwilżalnością a zawartością materii organicznej w glebie. Obserwowano zjawisko bardzo silnej hydrofobowości (ang. water repellency) w całkowicie niemal czystych piaskach (Dekker i Ritsema 1994). Wydaje się, że pewne niezidentyfikowane składniki materii organicznej mogą zmieniać charakter piasku z hydrofilowego na hydrofobowy nawet przy śladowych ich ilościach. Z drugiej strony gleby lasów tropikalnych bardzo bogate w materię organiczną nie wykazują hydrofobowości. Należy więc przypuszczać, że zawartości materii organicznej nie określa jednoznacznie zwilżalności gleby. Szereg badań wskazuje na znaczenie jej składu chemicznego jak również wilgotności i powierzchni właściwej.



## 8. METODY BADAŃ

W przeprowadzonych badaniach przyjęto następujące hipotezy robocze:

- a) materia organiczna gleby modyfikuje właściwości powierzchniowe materiału glebowego i tym samym zmienia jego zwilżalność,
- b) kąt zwilżania gleby i kształt porów glebowych mają decydujące znaczenie dla zwilżalności gleby i jej wodnych charakterystyk:
  - sorpcyjności wodnej,
  - retencji wodnej,
  - współczynnika dyfuzji wodnej.

### 8.1. Materiał badawczy

Przedmiotem badań były następujące gleby użytkowane rolniczo z województwa lubelskiego:

- gleba płowa typowa (Haplic Luvisol),
- gleba brunatna właściwa (Haplic Cambisol),
- gleba rdzawa właściwa (Haplic Arenosol),
- rędzina czarnoziemna (Haplic Leptosol),
- czarnoziem zdegradowany (Haplic Phaeozem).

W nawiasach podano typ gleby według World Reference Base for Soil Resources (WRB).

Próbki gleb pobrano z warstwy ornej (0-30 cm). Wybrane gleby charakteryzowały się dużą zmiennością uziarnienia od piasku luźnego (gleba rdzawa właściwa) do gliny ciężkiej (rędzina) oraz zawartością materii organicznej. Ponadto dokonując powyższego wyboru wzięto pod uwagę przydatność rolniczą gleb – przynajmniej trzy z nich rędzina, płowa i czarnoziem należą do najlepszych kompleksów przydatności rolniczej w regionie.

Wszystkie próbki gleb badane były w warunkach laboratoryjnych w dwóch stanach: naturalnym oraz po usunięciu z nich materii organicznej. Procedura usuwania materii organicznej z gleb polegała na prażeniu gleb w temperaturze 500°C przez 48 godzin w piecu muflowym (King 1981).

### 8.2. Analizy gleb

We wszystkich próbkach gleb oznaczono:

- a) uziarnienie metodą Bouyoucos'a-Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego (tab. 1),
- b) zawartość węgla organicznego  $C_{org}$  i azotu ogółem  $N_{og}$  oraz węgla C-frakcji labilnych w poziomach próchnicznych badanych gleb metodą Kononowej i Bielczikowej (tab. 2),

- c) skład próchnicy badanych gleb (kwasy fulwowe, kwasy huminowe, huminy) metodę Kononowej i Bielczikowej (tab. 3),
- d) pH w wodzie i 1 M KCl.

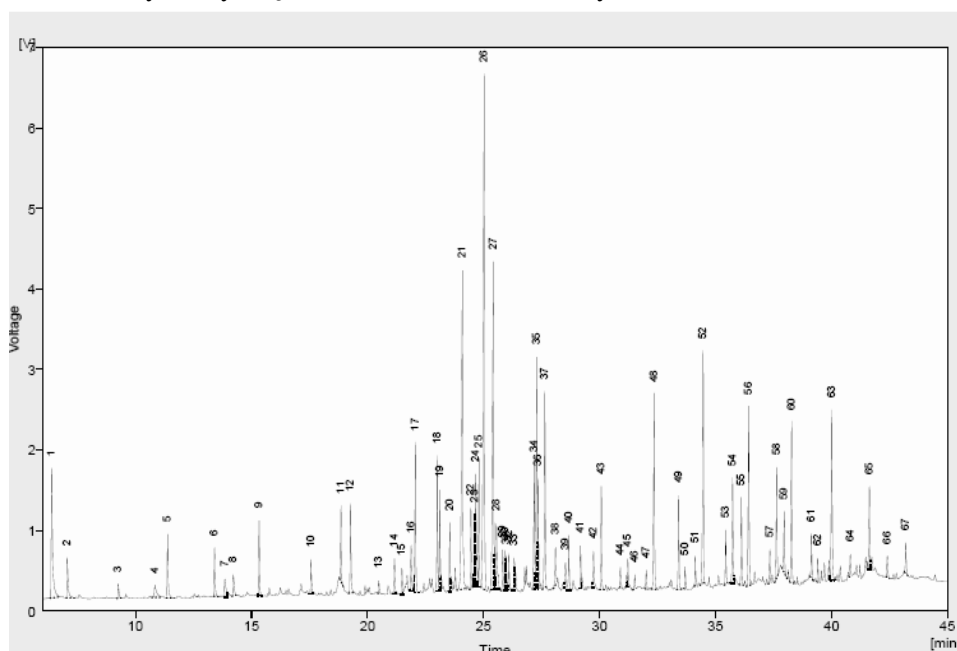
### 8.3. Analiza substancji próchnicznych metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS)

Próbki gleb oczyszczono z pozostałości roślinnych, wysuszono oraz zhomogenizowano przez utarcie w moździerz. 10 g naważki próbki gleb poddano 24 godzinnej ekstrakcji ciągłej w aparacie Soxhleta używając 100 cm<sup>3</sup> mieszaniny izopropanolu oraz 33% amoniaku (70/30 v/v). Ekstrakt zatężano do około 5 cm<sup>3</sup> w wyparce próżniowej oraz poddano ekstrakcji ciec-ciecz do 10 cm<sup>3</sup> dichlorometanu. Ekstrakcje powtórzono trzykrotnie, każdorazowo używając świeżej porcji rozpuszczalnika. Ekstrakty połączone i odparowano do sucha w wyparce próżniowej, a suchą pozostałość poddano procesowi derywatyzacji. W tym celu do próbki dodano 0,5 cm<sup>3</sup> środka derywatyzującego (kompleks metanolu z trifluorkiem boru) po czym ogrzewano w temperaturze 70° C przez 1 h. Otrzymane pochodne metylowe poddano trzykrotnej ekstrakcji 1 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. W celu zwiększenia wydajności ekstrakcji wodną fazę nasycono siarczanem amonu. Połączone ekstrakty odparowano pod próżnią do sucha, rozpuszczono w 0,3 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu i poddano analizie chromatograficznej.

Do identyfikacji jakościowej użyto chromatografu gazowego firmy Shimadzu (Japonia) sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC-MS). 1 µl próbki dozowano w trybie Split (z podziałem strumienia gazu nośnego) w stosunku 1/10 na kolumnę chromatograficzną typu ZB-5MS firmy Phenomenex o parametrach: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µl. Jako gazu nośnego użyto helu o przepływie przez kolumnę 2 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Zastosowano następujący program temperatury pieca w trakcie analizy: 35° C – temperatura początkowa utrzymywana przez 2 min., po czym wzrost temperatury z prędkością 7° C·min<sup>-1</sup> do temperatury 320° C utrzymywano przez 10 minut. Temperatura dozownika wynosiła 325° C, źródła jonów- 220° C, a interfejsu – 325° C. Pomiar prądu jonowego prowadzono w trybie pełnoskanowym (SCAN) dla jonów o wartości stosunku masy do ładunku w zakresie 35-800 oraz dla energii jonizacji równej 70 eV. Składniki oznaczono metodą komputerowego dopasowania otrzymanych widm masowych z widmami zawartymi w bibliotece widm Nist 05 używanymi przez program służący do analizy danych GC-MS Post Analysis.

Analizę ilościową składników ekstraktu wykonano chromatografem gazowym (Dani) wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Warunki rozdziału chromatograficznego w tym układzie były niemalże jednakowe z tymi zastosowanymi w metodzie GC-MS; różnica polegała na zastosowaniu wodoru jako gazu nośnego oraz innego producenta kolumny chromatograficznej. Piki na

chromatogramie identyfikowane były jakościowo na podstawie dopasowania indeksu retencji z tymi otrzymanymi przy użyciu GC-MS. W celu ustalenia składu ilościowego składników oznaczono metodą wzorca zewnętrznego stężenie kwasu heksadekanowego występującego w mieszaninie, po czym stężenie pozostałych związków obliczono na podstawie korelacji pól powierzchni poszczególnych analitów z polem powierzchni kwasu heksadekanowego. Rysunek 15 przedstawia przykładowy wynik analizy GC-MS dla ekstraktu z gleby brunatnej. W zakresie mas cząsteczkowych od 130 do 522 chromatogram składa się z 107 różnych związków, a biblioteka chromatografu automatycznie przyporządkowała im konkretne nazwy, masy cząsteczkowe i wzór chemiczny.



**Rys. 15.** Chromatogram GC-MS ekstraktu substancji próchnicznych gleby brunatnej (krzywa retencji)

**Fig. 15.** GC-MS chromatogram of Haplic Cambisol SOM extract (retention curve)

#### 8.4. Pomiar sorpcyjności wodnej i pozornego kąta zwilżania gleb

Do badań modelowych użyto czystego kwarcu zakupionego w hucie szkła Jurpol w Piasecznie w postaci płytek (0,4 x 5 x 10 cm) oraz w postaci złomu kwarcowego. Kwarc jest minerałem o ściśle określonej strukturze i składzie chemicznym ( $\text{SiO}_2$ ), a ponadto w glebach stanowi dominujący minerał frakcji piasku i pyłu większości gleb.

Złom kwarcu zmielono przy pomocy młyna agatowego, a następnie wydzielono z niego frakcję 50-200  $\mu$  w ilości około 4 kg do dalszych doświadczeń. Hydrofobizację jego powierzchni uzyskano przy pomocy octadodecyloaminy rozpuszczonej w propanolu (1:500). Uzyskanym roztworem nasączano naważkę frakcji proszku kwarcowego do stanu bliskiego nasycenia i suszono w temperaturze 50°C. Powyższą procedurę powtarzano trzykrotnie. W efekcie uzyskano silnie hydrofobowy proszek kwarcowy – kropla wody umieszczona na jego powierzchni nie ulegała kapilarnej absorpcji nawet w ciągu wielu godzin. Określony stopień hydrofobizacji proszku kwarcowego uzyskiwano łącząc ze sobą kwarc czysty i hydrofobizowany w różnych proporcjach uzyskując szereg mieszanin w których procentowa zawartość proszku hydrofobowego wynosiła: 0, 15, 30, 45%.

Znając uziarnienie proszku i zakładając kulisty kształt cząstek określono jego właściwą powierzchnię geometryczną.

Płytkę kwarcową starannie odfłuszczone i umyto przy pomocy stężonego kwasu solnego i alkoholu metylowego. Następnie część jej powierzchni 5-6 cm<sup>2</sup> hydrofobizowano przy pomocy roztworu propanolu doprowadzając do takiego samego pokrycia octadodecyloaminą jej powierzchni jak w przypadku całkowicie hydrofobowego proszku kwarcowego.

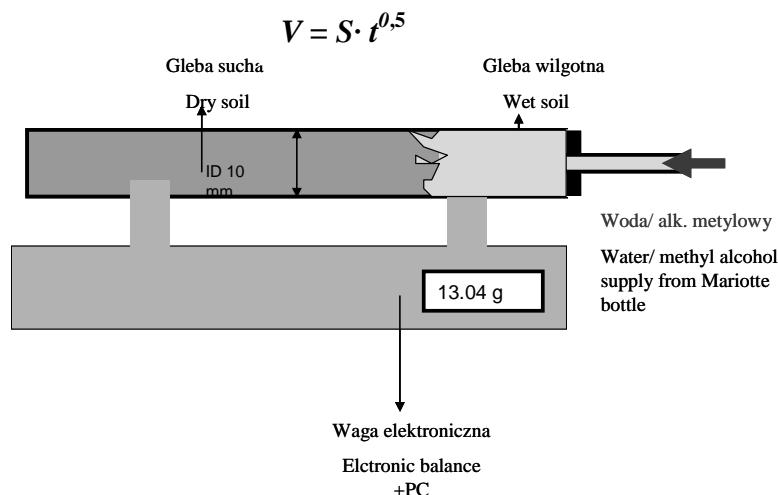
Na płytce czystej i hydrofobowej wykonano bezpośredni pomiar kąta zwilżania na podstawie obrazu kropli o znanej objętości. W tym celu trzy krople o objętości 40  $\mu$ l umieszczono na obu powierzchniach, ich obrazy zostały poddane analizie co pozwoliło określić kąty zwilżania dla obu powierzchni. Kąt zwilżania dla kwarcu czystego wyniósł 21°, a dla powierzchni hydrofobowej – 54°.

Kąt zwilżania  $\theta$  dla proszków zawierających 15, 30, 45% frakcji hydrofobowej obliczono na podstawie równania Cassie-Baxter (Cassie i Baxter 1944)

$$\cos \theta = \sum_{i=1}^n f_i \cos \theta_i . \quad (35)$$

gdzie:  $f_i$  – zawartość frakcji  $i$ -tej w materiale heterogenicznym składającym się z  $n$  frakcji, dla której kąt zwilżania wynosi  $\theta_i$ .

Pomiar współczynnika sorpcyjności wodnej gleb i materiałów modelowych wykonywano przy pomocy aparatury zbudowanej na potrzeby projektu, której schemat przedstawia rysunek 16. Próbkę gleby suszono w warunkach laboratoryjnych (20-24°C), przesiewano przez sito 1 mm, a następnie umieszczano w ekssykatorze o względnej prężności pary wodnej  $RH = 33\%$  (nasycony wodny roztwór  $MgCl_2$ ). Procedurze napełniania kolumny glebą lub proszkiem kwarcowym poświęcono szczególnie dużo uwagi.



**Rys. 16.** Schemat aparatury do pomiaru sorpcyjności wodnej gleb i frakcji proszku kwarcowego  
**Fig. 16.** Equipment for soil and quartz powder fraction water sorptivity measurement

Określany kąt zwilżania związany jest z prędkości przemieszczania się wody w materiale, która zależy od jednorodności i powtarzalności upakowania gleby wzdłuż osi kolumny. Określona masa materiału glebowego była wsypywana ciągłym strumieniem do kolumny, a następnie zagęszczana do zadanego poziomu poprzez mikrodrżania ścianek kolumny wywołane przez stykający się z nimi wibrator. Zabieg ten pozwala kontrolować średnią porowatość badanego materiału (gleba, proszek kwarcowy), który znajduje się wewnątrz szklanej rurki o średnicy wewnętrznej 10 mm. Po napełnieniu kolumna umieszczana jest na wadze elektronicznej w położeniu poziomym. Z obu stron słupa gleby umieszczano walec z gąbki o długości 1cm mający zapobiegać jej przemieszczaniu. Kolumnę połączono z naczyniem Mariotte'a tak, aby poziomy środek kolumny i cieczy w tym naczyniu były jednakowe. Po wyzerowaniu wagi rozpoczynano pomiar czasu i masy infiltrującej cieczy do proszku kwarcowego/gleby. Długość słupa gleby/proszku kwarcowego wynosiła 150-215 mm. Masa infiltrującej wody/alkoholu była automatycznie rejestrowana w komputerze połączonym z wyjściem wagi elektronicznej. Pomiar kończono gdy front zwilżania znajdował się w odległości około 1 cm od końca słupa gleby/proszku.

Pomiary sorpcyjności przy użyciu wody i alkoholu metylowego wykonano dla:

- frakcji 50-200  $\mu$  proszku kwarcowego o 4 stopniach hydrofobizacji,
- pięciu próbek gleb w stanie naturalnym,
- pięciu próbek gleb po usunięciu z materii organicznej,

- pięciu gleb po ekstrakcji substancji organicznej przy pomocy mieszaniny izopropanolu i amoniaku (70:30 v/v).

Wszystkie pomiary wykonano przynajmniej w 3 powtórzeniach.

Opracowując metodykę stwierdzono duże różnice między wynikami pomiarów wykonywanych w ciągu kilku dni dla tej samej próbki. Szczególnie dużą zmienność zauważono w przypadku próbek gleby rdzawej przechowywanej w warunkach pokojowych. W celu ograniczenia dużego rozrzutu wyników postanowiono wszystkie pomiary dla danej gleby wykonywano w możliwie krótkim czasie, w ciągu którego warunki zewnętrzne (temperatura, względna wilgotność powietrza i inne) były stabilne. W celu ograniczenia wpływu zmiany wilgotności powietrza na wyniki pomiarów materiał badawczy (próbki gleby, kwarc) był stale przechowywany w eksykatorze nad nasyconym roztworem chlorku magnezu.

Na podstawie wyników pomiarów wyznaczono równanie kinetyki procesu:

$$m_i = S_i \sqrt{t}. \quad (36)$$

gdzie:  $m_i$  – masa i-tej cieczy zaabsorbowanej kapilarnie przez materiał o przekroju poprzecznym  $1 \text{ cm}^2$ ,  $S_i$  – współczynnik sorpcyjności badanego materiału względem i-tej cieczy.

Równanie 36 jest uogólnieniem równania 10 wynikającym z zastosowania teorii Washburn'a do materiału glebowego. Współczynnik sorpcyjności  $S_i$  jest współczynnikiem kierunkowym prostej opisującej zależność masy cieczy od pierwiastka z czasu, który zgodnie z równaniem 24 zależy od wielkości porów i kąta zwilżania materiału. Równanie to wskazuje na możliwość określenia kąta zwilżania badanego materiału na podstawie znajomości sorpcyjności dowolnego materiału porowatego, jeżeli dostępne są dane dotyczące przynajmniej jednej cieczy o znanym kącie zwilżania względem badanego ośrodka.

W przeprowadzonych badaniach jako cieczy referencyjnej (kąta zwilżania  $\theta = 0^\circ$ ) użyto alkohol metylowy, którego napięcie powierzchniowe wynosi  $22,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , podczas gdy wody  $72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Pozorny kąt zwilżania  $\theta^{\text{Wash\_hor}}$  wyliczano na podstawie równania 27.

Przeprowadzono pomiary sorpcyjności dwóch cieczy (woda, alkohol metylowy) dla :

- pięciu próbek gleb w stanie naturalnym,
- pięciu próbek gleb w po usunięciu z nich próchnicy,
- czterech rodzajów proszku kwarcowego o różnych stopniach hydrofobizacji.

Pomiary wykonano w przynajmniej 3 powtórzeniach.

### 8.5. Pomiar retencji wodnej materiałów modelowych i gleb mineralnych

Pomiary krzywej osuszania retencji gleb i materiałów modelowych wykonano przy pomocy aparatury produkcji SOIL\_MOISTURE Corporation, Santa Barbara (USA), która umożliwiła wykonanie pomiarów w zakresie od pełnego nasycenia do ciśnienia 1,5 MPa (15 barów). Pomiary wilgotności wykonywano dla następujących wartości pF: 0; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 2,7; 3 i 3,7. Badane próbki gleb i materiał modelowy umieszczano w cylindrach Kopecky'ego o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, zagęszczano do określonej gęstości, nawilżano do całkowitego nasycenia i umieszczano na porowatych płytach pomiarowych o zadanej wartości ciśnienia, kontrolując co pewien czas zmianę wilgotności cylindrów. Pomiar dla zadanej wartości pF uznawano za zakończony gdy nie zauważano zmiany ciężaru cylindra w ciągu 3-4 dni.

Wykonano pomiary krzywej osuszania retencji wodnej dla:

- pięciu próbek gleb w stanie naturalnym,
- pięciu próbek gleb po usunięciu z nich próchnicy,
- czterech rodzajów proszku kwarcowego o różnych stopniach hydrofobizacji.

Pomiary wykonano w 3 powtórzeniach. Charakteryzowały się one bardzo powolnym dochodzeniem do stanu równowagi – czas trwania pomiarów dla 52 próbek wynosił 13 miesięcy.

Wykonano również pomiary krzywych nawilżania badanych materiałów. Celem ich było zweryfikowanie hipotezy dotyczącej prawdopodobnie bardzo istotnego wpływu kąta zwilżania materiału na gałąź nawilżania krzywej retencji. W tym celu opracowano metodykę jej pomiaru i przygotowano oprzyrządowanie składające się ze szklanych cylindrów średnicy 10 mm i długości od 1 do 10 cm. Puste cylindryki łączono ze sobą przy pomocy taśmy adhezyjnej, umieszczano wewnątrz szklanego cylindra zapewniającego ich stabilność i napełniano badaną glebą lub proszkiem kwarcowym. Dno zakrywano dobrze zwilżalnym szynem po czym kolumnę umieszczano w pozycji pionowej w naczyniu z wodą. W badanym materiale następował podsiąk kapilarny wody trwający do chwili ustanowienia równowagi między ciśnieniem hydrostatycznym słupa wody i ciśnieniem kapilarnym gleby. Równowagę określano kontrolując masę kolumny w trakcie procesu – jeśli w ciągu 24 godzin masa kolumny nie ulegała zmianie uznawano że ustalił się w niej stan stacjonarny wilgotności odpowiadający procesowi nawilżania, a rozkładem wilgotności wzdłuż wysokości kolumny reprezentuje krzywą retencji w procesie nawilżania. Ponieważ długość tak powstałej kolumny glebowej była ograniczona (40-50 cm), więc oczekiwany efekt zauważony został tylko dla dwóch gleb i jednego proszku kwarcowego o poziomie hydrofobizacji 15%.

### 8.6. Pomiar współczynnika dyfuzji wodnej materiałów modelowych i gleb mineralnych

Oprócz współczynnika przewodnictwa wodnego, transport wody w glebie nienasyconej opisywany jest również współczynnikiem dyfuzji wodnej  $D(W)$ . W przypadku ruchu wody w kierunku horyzontalnym równanie Richards'a można przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(W) \frac{\partial W}{\partial x} \right]. \quad (37)$$

Powyższe równanie po scałkowaniu może być przedstawione w postaci

$$D(W) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial W} \int_0^W x dW, \quad (38)$$

umożliwiającej wyznaczenie doświadczalne tej charakterystyki. Całka znajdująca się po prawej stronie równanie 38 określa ilość wody w glebie która przeniesiona została w czasie  $t$  pod wpływem gradientu wilgotności. Gradient ten jest zmienny i jego określenie wymaga znajomości rozkładu wilgotności w badanym materiale.

Opracowana i zastosowana procedura pomiarowa umożliwiła określenie rozkładu wilgotności w glebie znajdującej się w poziomej kolumnie do której dopływała woda z naczynia Mariotte'a pod ciśnieniem równym zero. Jedynym bodźcem ruchu wody jest więc ciśnienie kapilarne menisków związane z przemieszczającym się frontem zwilżania. Ponieważ ciśnienie to jest związane z kątem zwilżania wysunięto hipotezę, że jego zmiany winny mieć istotny wpływ na tą charakterystykę.

Dokładne określenie profilu wilgotności w glebie, w której zachodzi proces infiltracji horyzontalnej wykonano w podobny sposób jak w przypadku podsiąku kapilarnego. Istotna różnica polegała na mniejszej długości odcinków cylindrycznych, z których składała się kolumna pomiarowa. Całkowita jej długość wynosiła 12-15 cm, a długość zastosowanych segmentów od 0,5 do 2 cm. Zestaw pomiarowy wyglądał podobnie jak przy pomiarze sorpcyjności wodnej przedstawionym na rysunku 16, z tą różnicą, że kolumna pomiarowa składała się z odcinków połączonych ze sobą przy pomocy foli adhezyjnej, które umieszczano wewnątrz szklanego cylindra o średnicy 14 mm celem zapewnienia stabilności mechanicznej całemu układowi. Długość segmentów na początku kolumny była większa (2 cm), a w końcowej części, gdzie gradient wilgotności był większy, mniejsza od 0,5 do 1 cm. Pomiar infiltracji horyzontalnej prowadzono do chwili, w której front zwilżania zbliżył się na odległość 1-1,5 cm od końca kolumny z próbką gleby. Procedura



napełniania kolumn materiałem glebowym zapewniała taką samą gęstość objętościową gleby w stanie naturalnym i po usunięciu z niej substancji organicznej. Po zakończeniu infiltracji szklane segmenty zawierające wilgotną glebę oddzielano od siebie, umieszczano w naczynkach wagowych i suszono w temperaturze 40-50°C. Po wysuszeniu określano wilgotność gleby co pozwalało wyznaczyć profil wilgotności w badanym materiale pod koniec procesu. Określenia gradientu wilgotności występującego w równaniu 39 okazało się trudnym problemem. Stosunkowo niewielkie niejednorodności porowatości gleby wzdłuż osi kolumny powodowały bardzo znaczne błędy wyznaczonej wielkości. Dotyczyło to szczególnie dużych wilgotności materiału, gdzie pochodna  $dW/dx$  obliczana z różnicy wilgotności może być bliska zero, a nawet przyjmowała wartości ujemne, co nie miało sensu fizycznego, ponieważ woda glebowa może przemieszczać się tylko od miejsc o wyższej do niższej wilgotności. Rozwiązanie powyższego problemu polegało na dobraniu takiej funkcji analitycznej opisującej profil wilgotności w badanym materiale  $W = f(x)$ , aby spełniał on 2 warunki:

1. wilgotność jest monotonicznie malejącą funkcją odległości od początku kolumny,
2. gradient wilgotności jest monotonicznie rosnącą funkcją odległości od początku kolumny.

Oba narzucone warunki są racjonalnie uzasadnione ponieważ woda w materiale porowatym musi przemieszczać się przeciwnie do gradientu wilgotności, a w pobliżu frontu zwilżania gradient jest największy. Stwierdzono, że takie właściwości ma funkcja postaci:

$$W(x) = \frac{ax+b}{cx+d}. \quad (39)$$

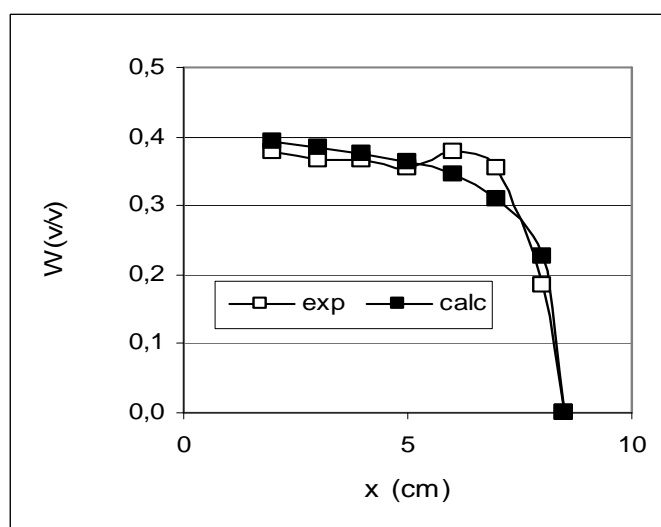
Program STATISTICA 5 (regresja nieliniowa) umożliwił dopasowanie funkcji z równania 39 do punktów doświadczalnych poprzez określenie wartości liczbowych współczynników  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$ . Rysunek 17 przedstawia kształt frontu zwilżania w glebie otrzymany z doświadczenia (białe kwadraty) i front zwilżania otrzymany na podstawie równania 39 po określeniu dla niej współczynników  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . Wartość pochodnej  $dW/dx$  wyznaczana jest teraz jako pochodna ciągłej funkcji analitycznej określonej równaniem 39, co umożliwia dokładne określenie jej wartości dla dowolnej wartości wilgotności. Przedstawiona metoda wyznaczania współczynnika dyfuzji wodnej gleby została opracowana przez wykonawców projektu i stanowi oryginalne ich osiągnięcie.

W ramach realizacji projektu wykonano pomiary współczynnika dyfuzji wodnej w funkcji wilgotności dla:

- pięciu próbek gleb w stanie naturalnym,

- pięciu próbek gleb w po usunięciu z nich próchnicy ,
- czterech rodzajów proszku kwarcowego o różnych stopniach hydrofobizacji.

Powyższe pomiary wykonano w 3 powtórzeniach dla wszystkich badanych materiałów. Czas pomiaru wahał się od kilkudziesięciu sekund do kilkudziesięciu minut i zależał przede wszystkim od stopnia hydrofobowości materiału.



**Rys. 17.** Porównanie frontów zwilżania w próbce gleby brunatnej wyznaczonej doświadczalnie (białe kwadraty) i obliczonego na podstawie równania 39 (czarne kwadraty)  
 Fig.17. Comparison of experimental (white square) and calculated from equation 39 moisture profiles (black square) in haplic cambisol sample

### 8.7. Pomiar czasu penetracji kropli wody (WDPT)

Mimo że, gleby mineralne będące obiektem badań wydawały się być dobrze zwilżalne, przeprowadzono dla nich i frakcji proszku kwarcowego pomiary czasu penetracji kropli. Na wyrównanej powierzchni suchej gleby umieszczano trzy krople wody destylowanej o objętości 40  $\mu$ l. Równocześnie włączano stoper mierząc czas przez jaki kropla utrzymywała się na jej powierzchni. Próbka gleby brunatnej, płowej, rędziny i czarnoziemiu w stanie naturalnym były dobrze zwilżalne (WDPT < 5s). W przypadku gleby rdzawej WDPT wynosił od 10 do 30 s, zależnie od względnej wilgotności powietrza w pomieszczeniu.

## 9. OMÓWIENIE WYNIKÓW

### 9.1. Uziarnienie gleb

Wyniki analiz uziarnienia przedstawiono w tabeli 1. Próbkę gleb obejmują szeroki zakres zmienności składu granulometrycznego: piasek słaby, glina piaszczysta, pył gliniasty, pył ilasty, glina ciężka.

Przedstawione w tabeli gleby reprezentują następujące kategorie granulometryczne: gleba rdzawa zaliczana do gleb bardzo lekkich, gleba brunatna oraz płowa do gleb średnich, rędzina do gleb bardzo ciężkich, zaś pozostałe gleby do gleb ciężkich, Dominacja gleb lekkich i bardzo lekkich w warunkach Polski, charakteryzujących się słabą retencją wody oraz głębokim zaleganiem wód gruntowych (gleby okresowo lub trwale za suche), ogranicza możliwość doboru roślin do uprawy i determinuje niezwykle silnie poziom ich plonowania.

**Tabela 1.** Uziarnienie gleb metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego (WRB – World Reference Base for Soil Resources, ISSS 1988)

**Table 1.** Granulometric composition of the soils (Cassagrande-Prószyński Method, ISSS 1988)

Gleba Soil WRB	Fracje (mm) – Fraction (mm)						Nazwa utworu Textural classes
	1,0- 0,1	0,1- 0,05	0,05- 0,02	0,02- 0,005	0,005- 0,002	<0,002	
Brunatna właściwa (Haplic Cambisol)	47	16	10	11	8	8	glp
Rdzawa właściwa (Haplic Arenosol)	82	6	4	3	2	3	ps
Płowa typowa (Haplic Luvisol)	19	11	38	14	7	11	płg
Czarnoziem zdegradowany (Haplic Phaeozem)	6	8	43	22	7	14	pli
Rędzina czarnoziemna (Haplic Leptosol)	13	14	7	11	18	37	gc

### 9.2. Zawartość węgla, azotu i skład frakcyjny materii organicznej

Zawartość węgla organicznego i azotu organicznego w badanych glebach przedstawiono w tabeli 2. Zawartość węgla wahała się od 9,8 g·kg<sup>-1</sup> w glebie płowej typowej do 14,4 g·kg<sup>-1</sup> w czarnoziemie zdegradowanym.

**Tabela 2.** Zawartość węgla organicznego ( $C_{org}$ ), azotu ogółem ( $N_{og}$ ), pH w  $H_2O$  i 1 M KCl oraz węgla frakcji labilnej ( $C_l$ ) w próbkach gleb

**Table 2.** Organic carbon ( $C_{org}$ ), total nitrogen ( $N_{og}$ ), pH in  $H_2O$  and 1 M KCl and labile carbon (C) content in the soils

Gleba – Soil WRB	$C_{org}$ ( $g \cdot kg^{-1}$ )	$N_{og}$ ( $g \cdot kg^{-1}$ )	C/N	pH		C wydzielony C allocated 0,1 M NaOH	
				H <sub>2</sub> O	1 M KCl	( $g \cdot kg^{-1}$ )	% $C_{org}$
				Brunatna właściwa (Haplic Cambisol)	10,6	1,3	8,1
Rdzawa właściwa (Haplic Arenosol)	10,9	0,9	12,5	4,98	3,96	5,6	51,8
Płowa typowa (Haplic Luvisol)	9,8	1,1	8,6	7,35	7,13	4,8	49,2
Czarnoziem zdegradowany (Haplic Phaeozem)	14,4	1,7	8,4	6,11	5,59	3,0	20,8
Rędzina czarnoziemna (Haplic Leptosol)	12,3	1,7	7,1	7,70	7,30	1,3	10,7

Poszczególne frakcje próchnicy stanowią układ zróżnicowanych, ale pokrewnych sobie substancji organicznych. Przyjętym wskaźnikiem ich jakości jest wartość ilorazu zawartości węgla kwasów huminowych ( $C_{KH}$ ) do zawartości węgla kwasów fulwowych (KF). Wartość  $C_{KH}/C_{KF}$  poniżej 1 stwierdzono w glebie rdzawej, płowej i brunatnej, w czarnoziemie wartość ta wynosi 1, zaś w rędzinie powyżej 1, co świadczy o przewadze kwasów huminowych nad fulwowymi w tej glebie (tab. 3).

**Tabela 3.** Skład frakcyjny materii organicznej

**Table 3.** Humic acid KH, Fulvic acid KF and Humin contents in the investigated soils

Gleba (Soil, WRB)	C wydzielony C allocated 0,05 M $H_2SO_4$	C wydzielony C allocated 0,1 M $Na_2P_2O_7$ +0,1M NaOH	C-KH	C-KF	C-KH/ C-KF	Kwasy huminowe Humic acids		C-humin
						wolne i związane z free and bound with	związane z bound with Ca	
						R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Brunatna właściwa (Haplic Cambisol)	0,6x 5,6xx	5,3x 49,6xx	2,4x 22,6xx	2,9x 27,1xx	0,8	2,0x 19,2xx	0,4x 3,4xx	5,3x 50,4xx

**Tabela 3. cd.** Skład frakcyjny materii organicznej  
**Table 3. Cont.** Humic acid KH, Fulvic acid KF and Humin contents in the investigated soils

Gleba (Soil, WRB)	C wydzielony C allocated 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C wydzielony C allocated 0,1 M Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +0,1M NaOH	C-KH	C-KF	C-KH/ C-KF	Kwasy huminowe Humic acids		C-humin
						wolne i związane z free and bound with R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	związane z Ca	
Rdzawa właściwa (Haplic Arenosol)	0,7	5,8	2,3	3,5	0,6	2,4	-	4,6
	6,6	52,9	21,2	31,8		22,1		47,1
Płowa typowa (Haplic Luvisol)	0,6	4,8	2,0	2,8	0,7	1,9	0,1	4,8
	6,2	49,2	20,7	28,5		19,7		1,0
Czarnoziem zdegradowany (Haplic Phaeozem)	0,4	5,3	2,7	2,6	1,0	1,4	1,2	8,9
	2,9	36,7	18,7	18,0		10,0		8,7
Rędzina czarnoziemna (Haplic Leptosol)	0,1	2,9	1,6	1,3	1,2	0,7	0,9	9,4
	1,0	23,4	12,9	10,5		5,8		7,0

x g·kg<sup>-1</sup>, xx % C<sub>org</sub>.

### 9.3. Skład ekstraktów gleb oznaczony metodą chromatografii gazowej GC-MS

W tabeli 4 przedstawiono występowanie zidentyfikowanych związków w ekstraktach gleb (Ma'shum i in. 1988, Milanowski 2000). Zdecydowana większość zidentyfikowanych związków to estry kwasów organicznych, które powstały w wyniku procesu derywatywacji. Masy atomowe tych związków zawarte są między 130 a 522. Zawartość wszystkich zidentyfikowanych związków została znormalizowana względem estru metylowego kwasu heksadecanowego, którego zawartość we wszystkich glebach przyjęto za 100. Na podstawie przeprowadzonej dla każdej gleby kalibracji stwierdzono, że jeśli ilość substancji organicznej wyekstrahowanej przy pomocy alkoholu izopropylowego i amoniaku przyjąć za 100% to ilość związków które przeanalizowano wynosiła jedynie od 0,4 do 0,7%. Ponad 99% związków organicznych, które udało się wyekstrahować nie została przeanalizowanych. Przyczyną tego jest zakres możliwych do analizy mas cząsteczkowych

charakteryzujący chromatograf GC-MS. Górna granica mas cząsteczkowych dla chromatografu Shimadzu wynosi 522 podczas gdy w glebach masy cząsteczkowe mogą wynosić nawet 300 000 do 500 000.

**Tabela 4.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb (+ oznacza występowanie związku, - nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r - gleba rdzawa właściwa, Cz. - czarnoziem zdegradowany, G.br. - gleba brunatna właściwa, P. - gleba płowa typowa, R. - rędzina czarnoziemna)

**Table 4.** Presence (+) and absence (-) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. - Haplic Arenosol, Cz. - Haplic Phaeozem, G.br. - Haplic Cambisol, P. - Haplic Luvisol, R. - Haplic Leptosol

Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
1	Cykloheksan – Cykloheksanon	+	-	+	+	+
2	Ester metylowy kwasu heksanowego Hexanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
3	Ester metylowy kwasu, 2,2-dimetoksypropanowego Propanoic acid, 2,2-dimethoxy-, methyl ester	+	-	-	-	-
4	Ester metylowy kwasu enantowego Heptanoic acid, methyl ester	-	+	+		+
5	Ester metylowy kwasu heksanowego Hexanoic acid, 2-ethyl-, methyl ester	-	-	-	-	-
6	2-Metoksy-2-okten 2-Methoxy-2-octene	+	+	-	-	-
7	Ester metylowy kwasu kaprylowego Hexanoic acid, 2-ethyl-, methyl ester	+	+	-	-	-
8	Benzoesan metylu Benzoic acid, methyl ester	+		+		
9	Ester dimetylowy kwasu oktanodiowego Octanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
10	Ester metylowy kwasy bfenylooctowego Benzeneacetic acid, methyl ester	+	-	-	-	-
11	Ester metylowy kwasu pelargonowego Nonanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
12	Ester metylowy kwasu 14-metylo pentadekanowego Hexanedioic acid, dimethyl ester	+	+	+	+	+
13	Nieznany – Unknown	+	+	+	+	+
14	Ester metylowy kwasu kaprynowego Decanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
15	Ester dimetylowy kwasu heptanodiowego Heptanedioic acid, dimethyl ester	+	-	-	-	-
16	Ester metylowy kwasu, 4-oxo-dodekanowego Methyl 4-oxododecanoate	+	-	-	-	-
17	Ester dimetylowy kwasu oktanodiowego Octanedioic acid, dimethyl ester	+	-	+	-	-

**Tabela 4. cd.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb, (+) oznacza występowanie związku, (-) nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r – gleba rdzawa właściwa, Cz. – czarnoziem zdegradowany, G.br. – gleba brunatna właściwa, P. – gleba płowa typowa, R. – rędzina czarnoziemna)

**Table 4. Cont.** Presence (+) and absence (-) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. – Haplic Arenosol, Cz. – Haplic Phaeozem, G.br. – Haplic Cambisol, P. – Haplic Luvisol, R. – Haplic Leptosol

Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
18	Ester metylowy kwasu laurynowego Dodecanoic acid, methyl ester	-	+	+	+	+
19	Ester dimetylowy kwasu nonanodiowego (azelainowego) Nonanedioic acid, dimethyl ester	+	+	+	+	+
20	Ester metylowy kwasu 10-noandekenowego Dodecanoic acid, 10-methyl-, methyl ester	+	+	-	-	+
21	Ester metylowy kwasu 10-noandekenowego Tridecanoic acid, methyl ester	+	+	+	-	-
22	Ester dimetylowy kwasu dodekanodiowego Decanedioic acid, dimethyl ester	+	-	-	-	-
23	Ester kwasu ftalowego (C1, C4) Phthalic acid	+	+	+	+	+
24	Ester metylowy kwasu 12-metylo tridekanowego Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	-	+	+	+	+
25	Ester kwasu ftalowego (C1,C5) Phthalic acid	-	-	-	-	-
26	Nieznany – unknown	-	+	-	-	-
27	Heptacosane Heptacosane	+	-	-	+	-
28	Ftalan metylowo butylowy 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl methyl ester	+	-	+	+	+
29	Ester metylowy kwasu mirystynowego Tetradecanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
30	Ester metylowy kwasu 9-metylotetradekanowego Methyl 9-methyltetradecanoate	+	+	+	+	+
31	Ester metylowy kwasu 12-metylo tridekanowego Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester		+	+	+	+
32	Ester metylowy kwasu pentadekanowego Pentadecanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
33	6,10,14-trimetylo,-2-pentadekanon 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	+	+			
34	Ftalan dibutylu – Dibutyl phthalate	+	+	+	+	+
35	Ester metylowy kwasu 14-metylo pentadekanowego Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	+	+	+	+	+
36	Ester metylowy kwasu (Z)-11-heksadekenowego 11-Hexadecenoic acid, methyl ester (izomer)	+	+	-	-	-

**Tabela 4. cd.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb, (+) oznacza występowanie związku, (-) nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r – gleba rdzawa właściwa, Cz. – czarnoziem zdegradowany, G.br. – gleba brunatna właściwa, P. – gleba płowa typowa, R. – rędzina czarnoziemna)

**Table 4. Cont.** Presence (+) and absence (-) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. – Haplic Arenosol, Cz. – Haplic Phaeozem, G.br. – Haplic Cambisol, P. – Haplic Luvisol, R. – Haplic Leptosol

Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
37	Ester metylowy kwasu (Z)-11-heksadecenowego 11-Hexadecenoic acid, methyl ester (izomer)	-	-	-	-	-
38	Ftalany – Phtalic acid	-	-	-	-	-
39	Nonadecan – Nonadecan	-	-	+	+	-
40	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego 9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	+	+	+	+	-
41	Ftalany – Phtalic acid		+	-	-	-
42	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego (? 270 M) 9-Hexadecenoic acid, methyl ester	+	-	-	-	+
43	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego izomer 20E Hexadecenoic acid, methyl ester (izomer)	+	+	+	+	+
44	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego Hexadecanoic acid, methyl ester	-	+	+	+	+
45	Ftalan – Phtalic acid	+	+	+	+	+
46	Ester metylowy kwasu 14- metylo-,palmitynowego Cyclopropaneoctanoic acid, hexyl-, methyl ester (IZOMER)	+	-	-	-	+
47	Ester metylowy kwasu 5,9,13-trimetylotetradek. Tetradecanoic acid, 5,9,13-trimethyl-, methyl ester	-	+	+	+	+
48	Ester metylowy kwasu 14- metylo-palmitynowego Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	-	+	+	+	+
49	Kwas 15-metylo palmitynowy Hexadecanoic acid, 15-methyl-,	+	+	+	+	+
50	Ester metylowy kwasu margarynowego Cyclopropaneoctanoic acid, hexyl-, methyl ester (IZOMER)	+	-	+	+	+
51	Cyclopropaneoctanoic acid, hexyl-,metyl ester Cyclopropaneoctanoic acid, 2-hexyl-, methyl ester	+	+	+	+	-
52	Ester metylowy kwasu heptacosanowego Heptadecanoic acid, methyl ester	-	+	-	-	+
53	Ester metylowy kwasu stearynowego Heptadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	-	-	-	-	-
54	Tetrahydropyran 12-tetradecyn-1-ol ether Tetrahydropyran 12-tetradecyn-1-ol ether	+	+	-	-	-
5z5	Nieznany – unknown	+	-	+	+	-



**Tabela 4. cd.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb, (+) oznacza występowanie związku, (-) nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r – gleba rdzawa właściwa, Cz. – czarnoziem zdegradowany, G.br. – gleba brunatna właściwa, P. – gleba płowa typowa, R. – rędzina czarnoziemna)

**Table 4. Cont.** Presence (+) and absence (-) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. – Haplic Arenosol, Cz. – Haplic Phaeozem, G.br. – Haplic Cambisol, P. – Haplic Luvisol, R. – Haplic Leptosol

Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
56	Ester metylowy kwasu 10-,13-, octadecadienowego 10,13-Octadecadienoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
57	Ester metylowy kwasu oleinowego (Z-9) (izomer)-Octadecenoic acid, methyl ester	-	+	+	+	+
58	Izomer 35E (izomer)-Octadecenoic acid, methyl ester,	+	+	+	+	+
60	ester metylowy kwasu 10-noandekenowego Octadecanoic acid, 10-methyl-, methyl ester	+	+	+	+	+
61	1-dokosen – 1-docosene	+	-	-	-	-
62	Dokosen – Docosane	+	+	+	+	+
63	Ester metylowy kwasu 10-noandekenowego 10-Nonadecenoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
64	Ester metylowy kwasu noandekenowego Nonadecanoic acid, methyl ester	-	-	-	-	-
65	Ester metylowy kwasu 10-noandekenowego Hexadecanedioic acid, dimethyl ester	+	+	+	+	+
66	Ester metylowy kwasu arachidowego Methyl eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoate	+	-	-	-	+
67	Tricosan – Tricosane	+	+	+	+	+
68	Ester metylowy kwasu arachidowego Eicosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
69	Tetracosan – Tetracosane	+	+	+	+	+
70	Ester metylowy kwasu heneicosanowego Heneicosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
71	Ester dimetylowy kwasu octadecanediowego Octadecanedioic acid, dimethyl ester	+	-	+	-	-
72	Pentacosan – Pentacosane	+	+	+	+	
73	Ester metylowy kwasu docosanowego Docosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
74	Hexacosan – Hexacosane	+	+	-	-	-
75	Ester metylowy kwasu tricosanowego Tricosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
76	Ester dimetylowy kwasu eicosanebiowego Eicosanebioic acid, dimethyl ester	+	-	+	-	-
77	Heptacosan – Heptacosane	+	+	+	+	

**Tabela 4. cd.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb, (+) oznacza występowanie związku, (-) nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r – gleba rdzawa właściwa, Cz. – czarnoziem zdegradowany, G.br. – gleba brunatna właściwa, P. – gleba płowa typowa, R. – rędzina czarnoziemna)

**Table 4. Cont.** Presence (+) and absence (-) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. – Haplic Arenosol, Cz. – Haplic Phaeozem, G.br. – Haplic Cambisol, P. – Haplic Luvisol, R. – Haplic Leptosol

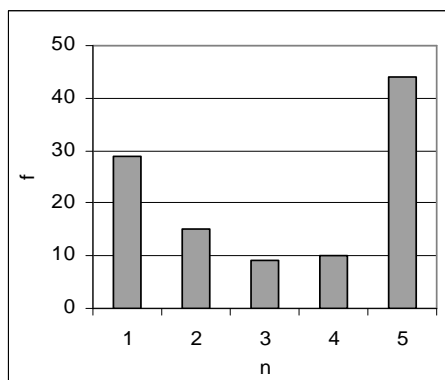
Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
78	Ester metylowy kwasu lignocerynowego Tetracosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
79	Ester dimetylowy kwasu hencosanedioowego Hencosanedioic acid, dimethyl ester	+	-	-	-	-
80	Octacosan – Octacosane	+	+	-	-	-
81	Ester metylowy kwasu pentacosanowego Pentacosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
82	Ester dimetylowy kwasu docosanedioowego Docosanedioic acid, dimethyl ester	+	+	+	+	+
83	Nonacosan – Nonacosane	+	+	+	+	+
84	Ester metylowy kwasu hexacosanowego Hexacosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
85	Ester dimetylowy kwasu tricosanodiowego Tricosanedioic acid, dimethyl ester	+	-	-	-	-
86	Ester metylowy kwasu, 10,14,18,22-tetrametylo- tricosanowego Tricosanoic acid, 10,14,18,22-tetramethyl-, methyl ester	+	+	-	-	-
87	Ester metylowy kwasu heptacosanowego Heptacosanoic acid, methyl ester	-	+	+	+	-
88	Ester dimetylowy kwasu tetracosanodiowego Tetracosanedioic acid, dimethyl ester	+	+	+	+	+
89	nazwa nieznana .beta.-Sitosterol acetate	+	-	-	+	-
90	Hentriacontan – Hentriacontane	+	+	+	+	+
91	Ester metylowy kwasu octacosanowego Octacosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
92	Ester dimetylowy kwasu penacosanodiowego Pentacosanedioic acid, dimethyl ester	+	-	-	-	-
93	Ester metylowy kwasu nonacosanowego Nonacosanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	-
94	Ester dimetylowy kwasu hexacosanodiowego Hexacosanedioic acid, dimethyl ester	-	-	+	-	-
95	Tri triacontan – Tritriacontane	+	+	-	+	-
96	Nieznany – Unknown	+	-	-	+	-

**Tabela 4. cd.** Występowanie zidentyfikowanych związków organicznych w ekstraktach gleb, (+) oznacza występowanie związku, (–) nieobecność związku w danej próbce gleby, G.r – gleba rdzawa właściwa, Cz. – czarnoziem zdegradowany, G.br. – gleba brunatna właściwa, P. – gleba płowa typowa, R. – rędzina czarnoziemna)

**Table 4. Cont.** Presence (+) and absence (–) of CG-MS identified SOM components in the soil extracts, G.r. – Haplic Arenosol, Cz. – Haplic Phaeozem, G.br. – Haplic Cambisol, P. – Haplic Luvisol, R. – Haplic Leptosol

Lp. No	Związek organiczny – Organic component	Gleba – Soil				
		G. r.	Cz.	G.br.	P.	R.
97	Ester metylowy kwasu triacontanowego Triacontanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
98	Ester dimetylowy kwasu heptacosanodiowego Heptacosanedioic acid, dimethyl ester	+	–	–	–	–
99	Ester metylowy kwasu hexanocosanowego IUPAC name: 17-(5-ethyl-6-methyl-heptan-2-yl)-10,13-dimethyl- 1,2,8,9,11,12,14,15,16,17- decahydrocyclopenta[a]phenanthren-7-one Stigmasta-3,5-dien-7-one $\beta$ -Saccharostenone	+	+	–	+	–
100	Ester metylowy kwasu heneicontanowego Heneicantanoic acid, methyl ester	+	+	–	–	–
101	Ester metylowy kwasu octacosanowego Oktacosanedioic acid, dimethyl ester	+	–	–	–	+
102	Ester metylowy kwasu triacontanowego Dotriacontanoic acid, methyl ester	+	+	+	+	+
103	Nieznany – Unknown	–	–	–	–	–
104	Ester metylowy kwasu tritriacontanowego Tritriacontanoic acid, methyl ester	–	–	+	+	–
105	Nieznany – Unknown		–	–	+	–
106	Ester metylowy kwasu tetracontanowego Tetracontanoic acid, methyl ester		+	+	+	+

Rysunek 18 przedstawia histogram liczby związków w ekstrakcie z próbek gleb, powstałych w procesie derywatywacji. Wynika z niego, że spośród 106 różnych związków, 29 występuje tylko w jednej glebie, 15 – w dwóch, 10 – w trzech, 9 – w czterech, a 43 – we wszystkich pięciu próbkach gleb. Kilka związków organicznych nie zidentyfikowano, np. nieokreślone ftalany aromatyczny w rędzinie.



**Rys. 18.** Powtarzalność występowania (f) związków organicznych w 5 próbkach gleb

**Fig. 18.** Repeatability of SOM components in soil samples

#### 9.4. Sorpcyjność wodna, pozorny kąt zwilżania a zawartość materii organicznej gleb mineralnych

Badania sorpcyjności wodnej gleb zostały poprzedzone badaniami materiału modelowego jakim była frakcja proszku kwarcowego. Wyniki pomiarów i wyniki obliczeń kąta zwilżania dla proszków kwarcowych o różnym stopniu hydrofobizacji przedstawiono w tabeli 5. Ponadto w tabeli przedstawiono wyniki czasu penetracji kropli WDPT dla badanych proszków kwarcowych. Wartość kąta zwilżania  $\theta$  dla 15, 30 i 45% frakcji hydrofobowej w tabeli 5 wyliczono na podstawie równania 35. Dla badanej frakcji proszku kwarcowego kąt ten zmienia się od około  $21^\circ$  dla czystego kwarcu do około  $39^\circ$  dla proszku o najwyższym udziale frakcji hydrofobowej tzn.  $f_1 = 45\%$ .

**Tabela 5.** Zmierzone (bold font) i obliczone (normal font) kąty zwilżania Young'a  $\theta$  i czas penetracji kropli WDPT dla proszku kwarcowego o różnym stopniu hydrofobizacji,  $f_1$  (%) procent frakcji hydrofobowej w próbce

**Table 5.** Measured (bold) and calculated Young wetting angle  $\theta$  and WDPT for quartz powder of different hydrophobisation degree,  $f_1$  (%) percentage of hydrophobic fraction

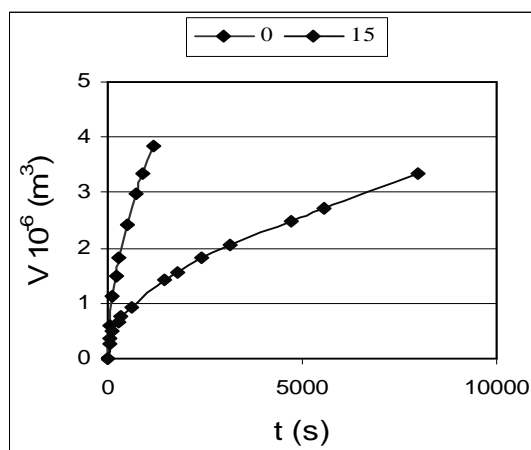
Frakcja hydrofobowa $f_1$ (%) Hydrophobic fraction	0	10	15	20	30	45	100
Kąt zwilżania $\theta$ (°) Wetting angle	<b>21,4</b>		28,4		34,0	38,9	<b>53,8</b>
Odchylenie standardowe SD (°) Standard deviation	0,82		–		–	–	2,21
WDPT (s)	0	3,3	43	318	>5000		

Czas penetracji kropli wody dla proszków hydrofobowych rośnie w przybliżeniu potęgowo od zera dla czystego kwarcu, a dla  $f_1 > 30\%$  staje się trudny do określenia ponieważ jego wartość jest większa od 5000 s. Z danych tych wynika, że materiał granulacyjny jest hydrofobowy przy kątach zwilżania znacznie poniżej  $90^\circ$ . Konkluzja ta będzie weryfikowana w dalszych badaniach dotyczących sorpcyjności wodnej gleb.

Przykład kinetyki sorpcji wody dla proszku kwarcowego o stopniu hydrofobizacji 0 i 15% przedstawia rysunek 19. Na tej podstawie sporządzano wykres  $V = f(\sqrt{t})$  (rys. 20), a współczynnik kierunkowy otrzymanych prostych jest wartością sorpcyjności badanego materiału względem użytej cieczy. Wartości sorpcyjności dla tych dwóch materiałów widoczne są na rysunku 20. Otrzymane na podstawie pomiarów wartości sorpcyjności proszku kwarcowego czystego i zawierającego 15% frakcji hydrofobowej względem wody wynosiły odpowiednio  $S_{0\%} = 0,101$  i  $S_{15\%} = 0,048$ . Wartość stosunku  $S_{0\%}/S_{15\%}$ , określony na podstawie pomiarów bezpośrednich obu wartości wynosi 2,1 podczas gdy wartość tego stosunku obliczona z zależności 40 wynosi 1,19:

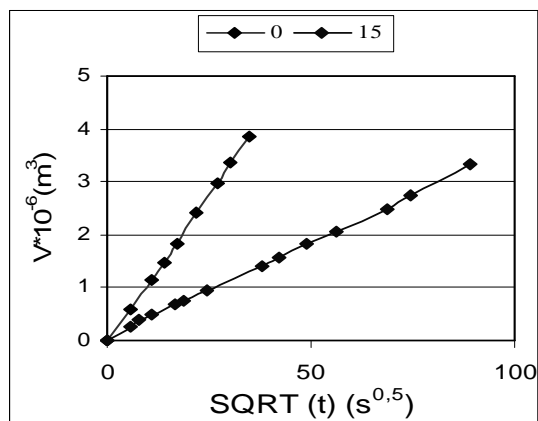
$$\frac{S_{0\%}}{S_{15\%}} = \frac{\sqrt{\cos(21,4^\circ)}}{\sqrt{\cos(49,6^\circ)}} = 1,19. \quad (40)$$

i więc jest prawie dwa razy mniejsza.



**Rys. 19.** Kinetyka sorpcji wody w proszku kwarcowym, objętość  $V$  w funkcji czasu  $t$ ,  $V = f(t)$ , (0% – kwarc czysty, 15% – 15% frakcji hydrofobowej)

**Fig. 19.** Kinetics of water sorption in quartz powder  $V = f(t)$  (0% – pure quartz, 15% – 15% of hydrophobized fraction)



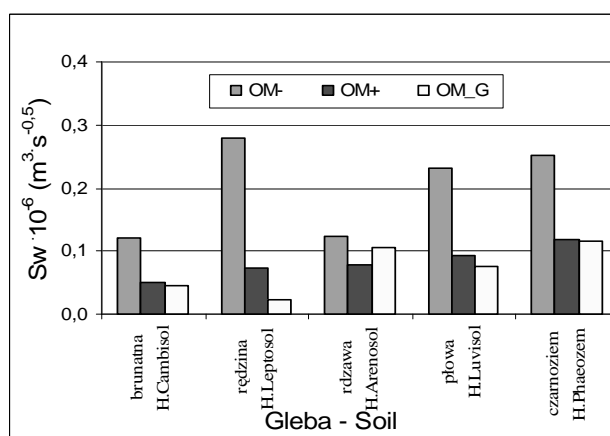
**Rys. 20.** Sorpcyjność wodna proszku kwarcowego z zależności  $V = f(\text{sqrt}(t))$  (0% – czysty kwarc, 15% – 15% frakcji hydrofobowej).

**Fig. 20.** Quartz powder sorptivity from  $V = f(\text{sqrt}(t))$  relationship (0% – pure quartz, 15% – 15% of hydrophobized fraction)

Wynik ten dowodzi, że wpływ kąta zwilżania na sorpcyjność wodną jest znacznie bardziej istotny niż wynika to z teorii Washburn'a. Ze względu na charakter porów w rozdrobnionym kwarcu należy spodziewać się podobnych prawidłowości w badaniach wszystkich gleb i innych materiałów kapilarno-porowatych. Wyniki badań sorpcyjności wodnej gleb dotyczące 5 gleb w stanie naturalnym oznaczano OM+, po usunięciu próchnicy –OM– oraz gleb, których próchnicę ekstrahowano przy pomocy izopropanolu i amoniaku, co stanowiło etap wstępny przy badaniach chromatograficznych próchnicy glebowej GC-MS, –OM\_G. Badania wykonano dla wody i metanolu zachowując dla każdej gleby stałą, średnią porowatość w kolumnie pomiarowej podczas wszystkich pomiarów. Dlatego można było przyjąć, że struktura porów jest również identyczna, a tym samym, że jedynym czynnikiem różnicującym ruch menisków jest ciśnienie kapilarne i związany z nim kąt zwilżania. Wyniki pomiarów dotyczących sorpcyjności wody i metanolu w badanych glebach przedstawiono na rysunkach 21 i 22.

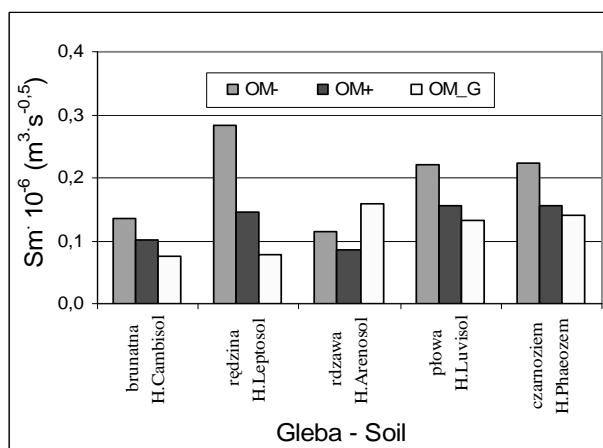
Usunięcie próchnicy powoduje znaczny wzrost sorpcyjności wodnej wynoszący 50% dla gleby rdzawej do 290% dla rędziny. Podobną tendencję zaobserwowano również w przypadku metanolu, gdzie przyrost sorpcyjności był jednak znacznie mniejszy i wynosił 36% dla gleby rdzawej i 94% dla rędziny. Ostatnie spostrzeżenie jest istotne ze względów metodycznych- sorpcyjność gleb względem metanolu jako cieczy doskonale zwilżalnej powinna być taka sama dla gleby o stałej porowatości, niezależna od obecności i zawartości próchnicy. Tak jednak nie jest, co pokazano na rysunku 22. Stosunek wartości maksymalnej do minimalnej dla badanych gleb zmienia się od około 1,57 dla czarnoziemiu do 3,5 dla rędziny podczas gdy

oczekiwana wartość w każdym przypadku wynosi 1. Oznacza to, że powszechnie stosowana metoda określania pozornego kąta zwilżania, w której zakłada się całkowitą zwilżalność każdego materiału względem cieczy apolarnych takich jak alkohole, może dawać błędne wyniki. Powyższe spostrzeżenie jest przyczyną trudności w oznaczaniu zwilżalności gleb. Niestety nie jedyną.



**Rys. 21.** Sorpcyjność wody ( $S_w$ ) gleb w stanie naturalnym OM+, bez próchnicy – OM-, po ekstrakcji izopropanolem – OM\_G

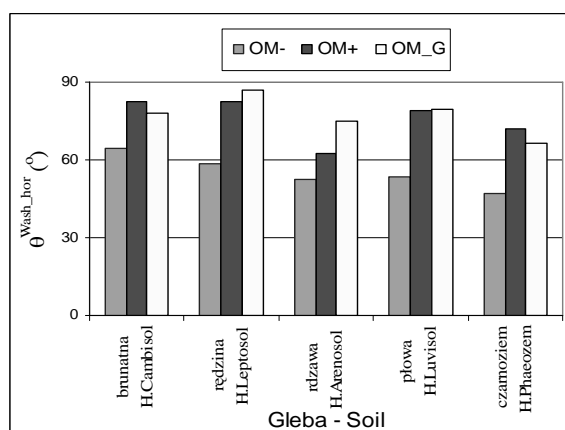
**Fig. 21.** Water sorptivity  $S_w$  of soils in natural state – OM+, without SOM - OM-, after isopropanol SOM extraction – OM\_G



**Rys. 22.** Sorpcyjność metanolu ( $S_m$ ) gleb w stanie naturalnym OM+, bez próchnicy OM-, po ekstrakcji izopropanolem – OM\_G

**Fig. 22.** Methanol sorptivity  $S_m$  of soils in natural state – OM+, without SOM - OM-, after isopropanol SOM extraction – OM\_G

Znajomość wartości sorpcyjności gleb w stosunku do wodny i apolarnej cieczy, z założenia dobrze ją zwilżającej, jest standardową metodą określania kąta zwilżania wszystkich materiałów porowatych. Jego wartość wyliczana jest na podstawie równania 26. Wykonano obliczenia kąta zwilżania 5-ciu badanych gleb w stanie naturalnym (OM+), po usunięciu z nich próchnicy (OM-) i po ekstrakcji części humusu glebowego przy pomocy roztworu izopropanol- amoniak. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 23. Uzyskane wartości dotyczą pozornego kąta zwilżania, tzn. jego wartość nie zależy jedynie od napięć powierzchniowych na granicy faz lecz również od struktury porów materiału. Jak wynika z równania 31 – kąt  $\theta^{Wash\_hor}$  jest zawsze większy od wartości rzeczywistej  $\theta$ , co przewidziano wcześniej w niniejszym opracowaniu (podrozdział 3.3) na podstawie opracowanego modelu i potwierdzono badaniami wykonanymi na frakcji proszku kwarcowego. W przypadku kwarcu pozorny kąt zwilżania był ponad 2 razy większy od wartości rzeczywistej. Nie można jednak założyć że podobna relacja między oboma kątami wystąpi w przypadku każdej gleby ponieważ parametr  $d_2$  w równaniu 31 należy uważać za parametr materiału, a więc jest dla każdego z nich inny.



**Rys. 23.** Pozorny kąt zwilżania  $\theta^{Wash\_hor}$  dla próbek gleb w stanie naturalnym (OM+), bez próchnicy – (OM-), po ekstrakcji izopropanolem – (OM\_G)

**Fig. 23.** Apparent wetting angle  $\theta^{Wash\_hor}$  for soil samples in natural state (OM+), SOM free – (OM-), after isopropanol extraction – (OM\_G)

Należy dodać że wg przedstawionego modelu pozorny kąt zwilżania wyznaczany na podstawie podsiąku kapilarnego  $\theta^{Wash\_ver}$  musi jeszcze bardziej odbiegać od wartości rzeczywistej niż  $\theta^{Wash\_hor}$ .

Niecyldryczność kapilar glebowych należy więc uważać za główny czynnik rozbieżności między wartościami kątów zwilżania – rzeczywistym i pozornym.



Z histogramu przedstawionego na rysunku 23 wynika, że wartości pozornego kąta zwilżania  $\theta^{Wash\_hor}$  wszystkich badanych gleb w stanie naturalnym zawarte są w stosunkowo wąskim zakresie – między 62 i 82°.

Przeprowadzone badania modelowe zarówno teoretyczne jak doświadczalne dowodzą, że przedstawione wartości są znacznie większe od rzeczywistych. Na podstawie pomiarów infiltracji horyzontalnej wody i metanolu przeprowadzonych dla czystego proszku kwarcowego można było obliczyć parametr  $d_2$  tego materiału. Rzeczywisty kąt zwilżania dla niego zmierzony metodą bezpośrednią  $\theta$  był równy 21,4°, a kąt pozorny  $\theta^{Wash\_hor}$  – 49,6°. Na podstawie wyników kinetyki sorpcji wody i metanolu i znajomości rzeczywistego kąta zwilżania  $\theta$  można było określić wartość liczbową parametru kształtu  $d_2$  dla frakcji proszku kwarcowego o granulacji 0,05-0,20 mm, której wartość była równa 0,55. Wstawiając tę wartość do równania 33 obliczono odpowiadającą temu materiałowi krytyczny kąt zwilżania, tzn. kąt, przy którym kapilarny ruch menisków w tym materiale jest niemożliwy, otrzymując wartość  $\theta_{cr} = 30,1^\circ$ . Tak więc zakres rzeczywistych kątów zwilżania  $\theta$ , umożliwiający kapilarny ruch wody w tym materiale jest względnie mały – od 21,4° do 30,1°, czyli niecałe 10°. Wniosek ten wydaje się dosyć zaskakujący w zestawieniu z dotychczasowymi poglądami na temat zwilżalności gleb, gdzie zakres zwilżalności wynosi od 0 do 90°, a glebom zwilżalnym przypisywano na ogół kąt zwilżania  $\theta = 0^\circ$ .

Z analizy danych przedstawionych na rysunku 21 i z danych literaturowych wynika, że sorpcyjność wodna wszystkich badanych gleb w stanie naturalnym (OM+) jest znacznie mniejsza w porównaniu z sorpcyjnością gleb pozbawionych próchnicy (OM-). Glebowa materia organiczna, pokrywająca część lub całość powierzchni mineralnej fazy stałej gleby i tworząc kompleksy mineralno-organiczne, zmienia jej właściwości powierzchniowe co powoduje zmianę kąta zwilżania gleby przez roztwór glebowy, a tym samym zmianę jej sorpcyjności wodnej. Podjęto próbę identyfikacji frakcji materii organicznej, mającej istotny wpływ na zwilżalność badanych gleb. Badania te polegały na poszukiwaniu korelacji między różnicą określonych doświadczalnie kątów zwilżania dla materiału glebowego zawierającego próchnicę (OM+) i jej pozbawionej w procesie wyżarzania (OM-), oznaczonej symbolem  $\Delta\theta$ , a zawartością danej frakcji materii organicznej (patrz równanie 41):

$$\Delta\theta = \theta^{OM+} - \theta^{OM-} = f(c_i). \quad (41)$$

gdzie:  $\theta^{OM+}$  – kąt zwilżania określony z infiltracji wody i alkoholu do gleby zawierającej materię organiczną,  $\theta^{OM-}$  – kąt zwilżania z infiltracji wody i alkoholu do gleby bez próchnicy (patrz rys. 23),  $c_i$  – zawartość  $i$ -tego składnika materii organicznej gleby.

Przedmiotem analizy było poszukiwanie korelacji wyrażonej równaniem 41 w odniesieniu do zawartości w jednostce masy gleby następujących parametrów materii organicznej badanych gleb ( $c_i$ ):

- całkowitej zawartości materii organicznej,
- zawartości frakcji kwasów fulwowych, kwasów huminowych, kwasów fulwowych i huminowych razem oraz
- zidentyfikowanych przy pomocy chromatografu gazowego składowych materii organicznej występujących we wszystkich pięciu glebach.

Celem tej analizy była identyfikacja składowych materii organicznej mających istotny wpływ na proces zwilżania gleby przez wodę. Podstawy metodyczne tej analizy opierały się na hipotezie, w myśl której w glebie istnieją frakcje materii organicznej o wyraźnie hydrofilowym lub hydrofobowym charakterze, których usunięcie istotnie zmienia kapilarny transport wody w glebie. Proponowane podejście ma przynajmniej jedną wadę – nie uwzględnia możliwego przypadku, w którym z badanej gleby usuwane są jednocześnie zarówno składniki hydrofobowe jak i hydrofilne. Ponadto określany kąt zwilżania jest kątem pozornym – jego wartość zależy od kształtu porów co pokazano w rozdziale 4. Kształt porów w badanych glebach nie jest zapewne jednakowy ze względu na zróżnicowane ich uziarnienie. Tak więc przedstawiona metodyka badań dotycząca wpływu składowych materii organicznej na zwilżanie gleby wynikała z braku innej, lepszej alternatywy. Przeprowadzona analiza korelacji zmian pozornego kąta zwilżania  $\Delta\theta = \theta^{OM+} - \theta^{OM-}$  w zależności od zawartości kwasów fulwowych, kwasów huminowych oraz w odniesieniu do ich sumy nie dała podstaw do wyciągnięcia wniosku o istotnym ich wpływie na zwilżanie badanych gleb. Wyniki analiz, w odniesieniu do zidentyfikowanych przez analizę chromatograficzną związków organicznych w ilości około 100 (na ogół kwasów karboksylowych), również nie pozwoliły na jednoznaczne wskazanie, które z nich mają amfifilowy (hydrofilowy lub hydrofobowy) charakter. W pewnych przypadkach jednak wartość współczynnika korelacji była dość wysoka. W tabeli 6 przedstawiono nazwy zidentyfikowanych związków organicznych wraz z wartościami współczynników kierunkowych korelacji liniowej  $a$  funkcji  $\Delta\theta = a \cdot c_i + b$  i o największych wartościach współczynnika  $R^2$ . Należy podkreślić, że zamieszczone wyniki nie dowodzą, lecz raczej sugerują określony wpływ zamieszczonych w niej kwasów na zwilżalność badanych gleb (Hornea i Macintosh 2000). Dla pięciu pomiarów wartości współczynników determinacji  $R^2$  świadczą o istotnej korelacji przy poziomie istotności  $\alpha = 0,1$  wynosi 0,81. Z tabeli tej wynika, że jedynie 1 ekstrahowany związek spełnia to kryterium – kwas heneicosanowy, a drugi kwas adypinowy jest bliski tego. Znak współczynnika kierunkowego  $a$  w równaniu  $\Delta\theta = a \cdot c_i + b$  jest w obu przypadkach ujemny, co oznacza, że wzrost zawarto-

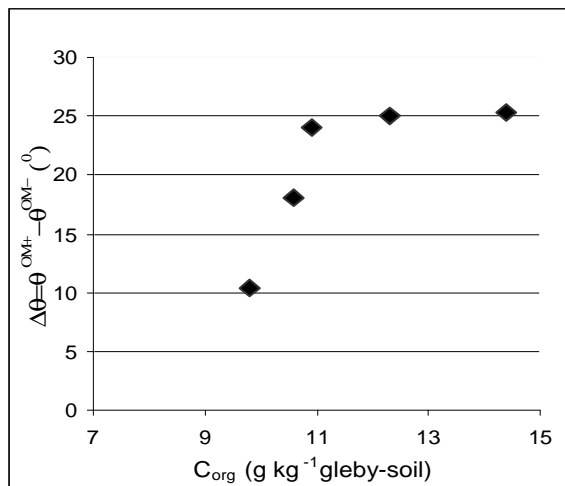
ści tych kwasów powoduje obniżanie mierzonego pozornego kąta zwilżania, z czego wynika, że oba związki mają charakter hydrofilowy. Natomiast kwas nonacosanowy jest prawdopodobnie hydrofobowy ( $a = +2,21$ ,  $R^2 = 0,74$ ).

**Tabela 6.** Estry kwasów organicznych próchnicy gleb o największym wpływie na kąt zwilżania wody (najwyższa wartość współczynnika kierunkowego  $a$  w równaniu  $y = ax+b$ )

**Table 6.** Organic acid esters of 5 soil SOM's of the highest impact on wetting angle (the highest value of a parameter in the equation  $y = ax+b$ )

Nazwa związku i wzór stechiometryczny Component name and formula	Masa molowa Molecular mass	Współczynnik kierunkowy $a$ Gradient $a$	$R^2$
Ester dimetylowy kwasu adypinowego Hexanedioic acid, dimethyl ester $C_8H_{14}O_4$	174	-3,67	0,80
Ester metylowy kwasu laurynowego Dodecanoic acid, methyl ester $C_{13}H_{26}O_2$	214	-1,26	0,70
Ester dimetylowy kwasu nonanodiowego (aze- lainowego) Dodecanoic acid, methyl ester $C_{11}H_{20}O_4$	216	-0,71	0,67
Ester dimetylowy kwasu heksadekanowego Hexadecanedioic acid, dimethyl ester $C_{18}H_{26}O_4$	314	-1,75	0,66
Ester metylowy kwasu heneicosanowego Heneicosanoic acid, methyl ester $C_{22}H_{44}O_2$	340	-6,81	0,86
Ester metylowy. kwasu nonacosanowego Nonacosanoic acid, methyl ester $C_{30}H_{60}O_2$	452	2,21	0,74

Zmiany sorpcyjności wodnej, wynikające z usunięcia węgla organicznego są bardzo wyraźne (rys. 21 i 22). Zależność ta może być przedstawiona również w postaci zmiany pozornego kąta zwilżania gleby  $\Delta\theta$  w zależności od zawartości węgla organicznego  $C_{org}$  w badanych glebach. Powyższą zależność pokazano na rysunku 24. Usunięcie próchnicy z gleby powoduje obniżenie kąta zwilżania o 10 do 25°, co świadczy o lepszej zwilżalności gleb o niższej zawartości próchnicy, przy czym zależność  $\Delta\theta = f(C_{org})$  nie ma charakteru liniowego.



**Rys. 24.** Różnica pozornych kątów zwilżania w stanie naturalnym i po usunięciu próchnicy  $\Delta\theta$  w zależności od zawartości węgla organicznego  $C_{org}$

**Fig. 24.** Difference of wetting angle values between natural and SOM free state  $\Delta\theta$  vs. organic carbon content  $C_{org}$

### 9.5. Wpływ materii organicznej na retencję wody gleb mineralnych

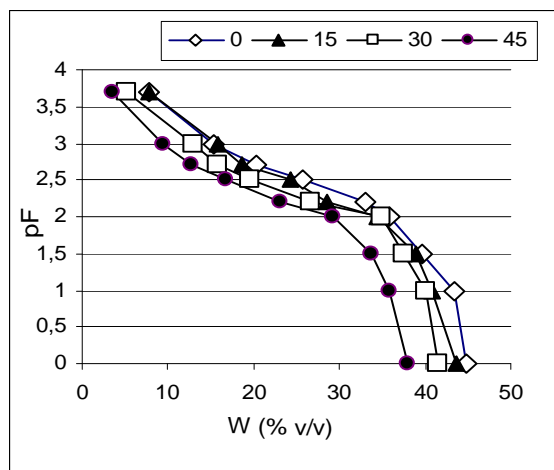
Celem badań frakcji proszku kwarcowego o różnym stopniu hydrofobizacji była weryfikacja opracowanego modelu kapilarności dla porów niecylicydrycznych, a w szczególności poznanie relacji między rzeczywistym i pozornym kątem zwilżania. W przypadku materiału glebowego hydrofobizacja jest wynikiem pokrycia jej fazy mineralnej przez składniki materii organicznej. Tak więc wnioski z badań frakcji proszku kwarcowego dają podstawy do interpretacji wyników odnoszących się do gleb mineralnych. Przygotowanie cylinderków Kopecky'ego, zawierających wszystkie próbki gleb i proszek kwarcowy o zawartości 0 i 15% do pomiarów osuszania krzywej retencji odbywało się wg. standardowej metodyki. Jednakże nasycenie próbek kwarcowych o zawartości proszku zhydrofobizowanego 30 i 45% przez podsiak kapilarny nie było możliwe, gdyż okazał się on silnie hydrofobowy. Zwilżenie obu tych materiałów osiągnięto poprzez długotrwałe, trwające około 10 minut mieszanie (ucieranie) obu składników ze sobą, po czym poprzemnoszono je do cylindrów starając się uzyskać taką samą gęstość fazy stałej we wszystkich pozostałych przypadkach.

Uzyskane krzywe osuszania frakcji proszku kwarcowego dla czterech poziomów hydrofobizacji przedstawione na rysunku 25 świadczą o tym, że stopień hydrofobizacji wpływa w niewielkim stopniu na gałąź osuszania retencji wodnej. Wynik ten jest zgodny przewidywaniami opracowanego modelu. Należy dodać, że

model kapilar cylindrycznych nie pozwala na racjonalną interpretację powyższych wyników doświadczalnych (patrz krzywe dla  $d_2 = 0$  na rysunkach 5 i 6). Na jego podstawie należy oczekiwać znacznie większych zmian krzywej retencji będących wynikiem zmian kąta zwilżania. Ponadto w tym modelu dla kątów zwilżania  $\theta = >90^\circ$  retencja w ogóle nie jest możliwa.

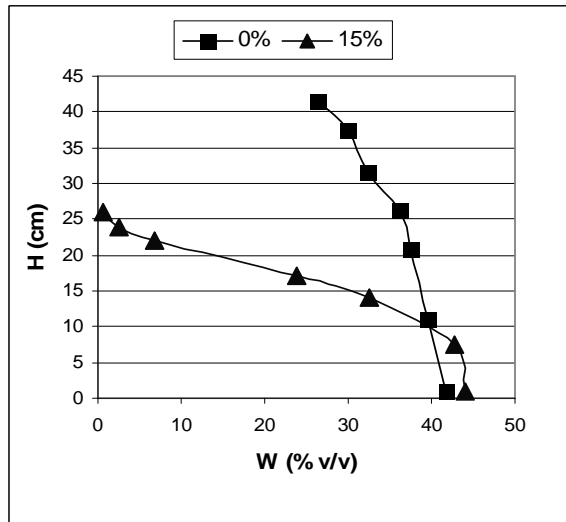
Rysunek 26 przedstawia krzywą nawilżania retencji dla frakcji proszku kwarcowego o dwóch stopniach hydrofobizacji: 0 i 15%. Gałęzie nawilżania krzywych retencji obu materiałów różnią się bardzo znacznie od siebie co również jest zgodne z przewidywaniami opracowanego modelu. Należy zaznaczyć, że różnica ich wartości rzeczywistych jest stosunkowo mała i wynosi  $28,4 - 21,4 = 7,0^\circ$  jak to wynika z danych przedstawionych w tabeli 10.

Na podstawie wyników badań materiału modelowego można było przypuszczać, że obecność próchnicy w badanych glebach powoduje analogiczne zmiany krzywych retencji jak obecność frakcji hydrofobowej w przypadku frakcji proszku kwarcowego. Wyniki pomiarów retencji (gałąź osuszania) w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-) dla gleby brunatnej, czarnoziem, rędziny i gleby płowej przedstawiono na rysunkach 27, 28, 29 i 30. Wynika z nich, że usunięcie próchnicy z gleby nie ma praktycznie wpływu na ich retencję wodną. Jest to zgodne zarówno z przedstawionym modelem kapilarności jak i z wynikami dotyczącymi frakcji proszku kwarcowego. Krzywe dla stanu naturalnego gleb i po usunięciu z nich próchnicy są prawie identyczne, a w zakresie  $pF$  od 0 do 2,5 praktycznie zupełnie się pokrywają.



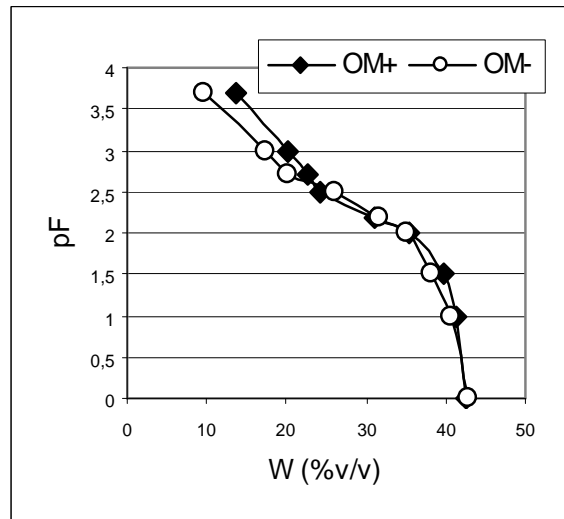
**Rys. 25.** Gałąź osuszania retencji wody proszku kwarcowego o czterech poziomach hydrofobizacji: 0, 15, 30, 45%

**Fig. 25.** Drying branch of moisture retention of quartz fraction with 4 hydrophobisation levels: 0, 15, 30, 45%



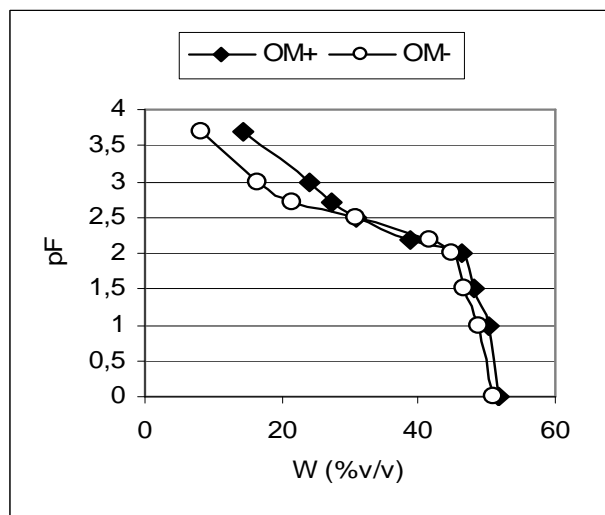
**Rys. 26.** Gałąź nawilżania retencji wody proszku kwarcowego o dwóch poziomach hydrofobizacji: 0, 15%

**Fig. 26.** Wetting branch of moisture retention of quartz fraction with 2 hydrophobisation levels: 0, 15%



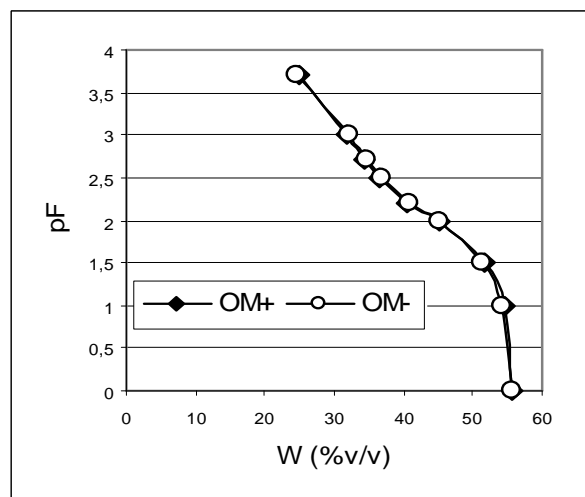
**Rys. 27.** Gałąź osuszania retencji wody gleby brunatnej w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 27.** Drying branch of moisture retention of Haplic Cambisol in natural state (OM+) and after SOM removal (OM-)



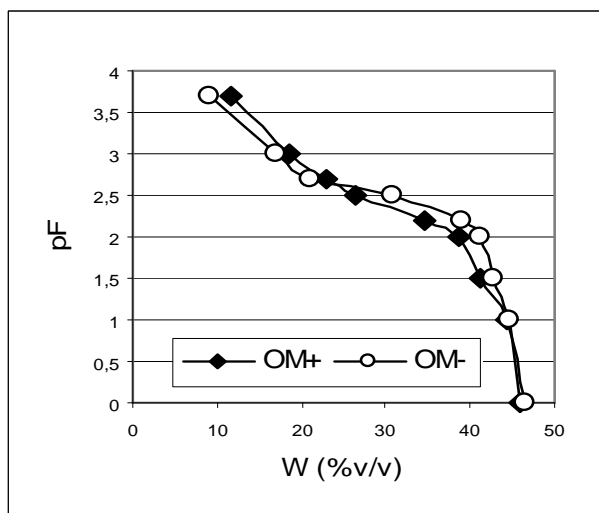
**Rys. 28.** Gałąź osuszania retencji wody czarnoziem w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 28.** Drying branch of moisture retention of Haplic Phaeozem in natural state (OM+) and after SOM removal (OM-)



**Rys. 29.** Gałąź osuszania retencji wody rędziny w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 29.** Drying branch of moisture retention of Haplic Leptosol in natural state (OM+) and after SOM removal (OM-)



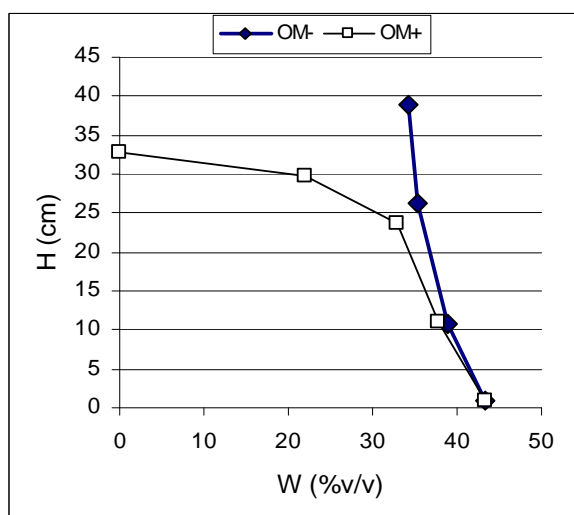
**Rys. 30.** Gałąź osuszania retencji wody gleby płowej w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 30.** Drying branch of moisture retention of Haplic Luvisol in natural state (OM+) and after SOM removal (OM-)

W opracowaniu nie zamieszczono wyników pomiarów dla próbki gleby rdzawej ze względu na to, że po usunięciu próchnicy i po nasyceniu wodą miała ona znacznie niższą porowatość w porównaniu z wyjściową próbką gleby. Względna różnica porowatości obu materiałów wynosiła około 20%, a więc struktury porów w nich były różne. Różnice krzywych retencji obu gleb nie są więc jedynie wynikiem różnej zwilżalności lecz łącznym wynikiem działania obu tych czynników.

Przeprowadzone pomiary gałęzi nawilżania krzywej retencji wodnej potwierdziły przewidywania opracowanego modelu w odniesieniu proszku kwarcowego (15% frakcji hydrofobowej). Szukano potwierdzenia tego efektu w odniesieniu do badanych gleb poprzez porównanie krzywych nawilżania dla gleb w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-). Metodyka pomiaru gałęzi nawilżania pozawalała wykonać pomiary w stosunkowo wąskim zakresie ciśnienia wody wynoszącym tylko 45 cm H<sub>2</sub>O. Podobny efekt, jak w przypadku frakcji proszku kwarcowego o zawartości frakcji hydrofobowej 15% (rys. 26), udało się zauważyć tylko dla gleby brunatnej. Gałęzie nawilżania krzywej retencji gleby OM+ i OM- różnią się bardzo wyraźnie, co przedstawiono na rysunku 31. W przypadku próbki gleby rdzawej przebiegi obu krzywych różniły się również, ale w znacznie mniejszym stopniu. Dla rędziny, czarnoziemu i gleby płowej różnic między gałęzią nawilżania w wariantach OM+ i OM- nie stwierdzono ze względu na to, że wysokość podsiąku w nich była znacznie większa od długości kolumny pomiarowej.





**Rys. 31.** Gałąź nawilżania retencji wody gleby brunatnej w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

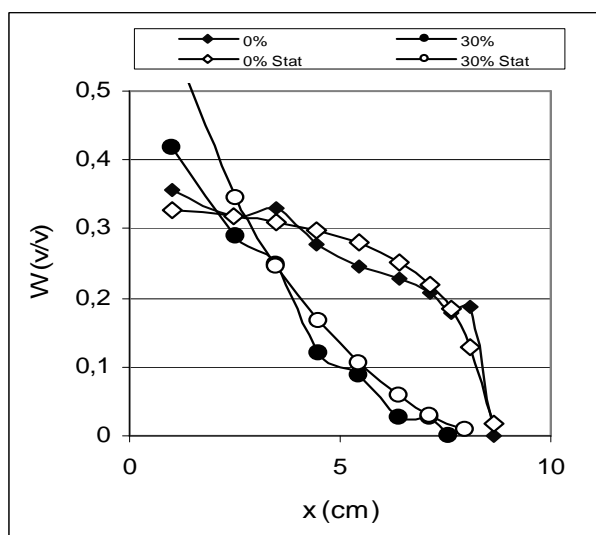
**Fig. 31.** Wetting branch of moisture retention of Haplic Cambisol in natura state (OM+) and after SOM removal (OM-)

### 9.6. Wpływ materii organicznej na współczynnik dyfuzji wodnej gleb mineralnych $D(W)$

Badania wpływu materii organicznej na proces przenoszenia wody w glebie zostały poprzedzone badaniami modelowymi na frakcji proszku kwarcowego o różnej hydrofobowości, zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 7.2.5. Rysunek 32 przedstawia dwa typy profili wilgotności, z którymi zetknięto się w trakcie pomiarów. Większość z nich miała przebieg zbliżony do profilu oznaczonego 0%. Jego cechą charakterystyczną jest wzrost gradientu wilgotności w miarę zbliżania się do frontu zwilżania.

W przypadku materiałów o hydrofobowości podkrytycznej (Hallet i in. 2001, 2004, Eynard i in. 2006) front zwilżania ma przebieg przedstawiony na rysunku 32 przez krzywą oznaczona „30%”. Wydaje się, że taki charakter frontu zwilżania jest cechą charakterystyczną materiałów o słabej zwilżalności. Ponadto rysunek ten umożliwia porównanie ze sobą kształtu frontu zwilżania określonego doświadczalnie z frontem „wygładzonym” (0% Stat i 30% Stat) przy użyciu programu STATISTICA (opcja regresja nieliniowa) i przy pomocy zaproponowanej funkcji przedstawionej w części metodycznej (równanie 39). Uzyskany w ten sposób front zwilżania umożliwił wyznaczenie współczynnika dyfuzji wodnej  $D(W)$  badanego materiału. Na rysunku 33 przedstawiono tę charakterystykę dla frakcji proszku

kwarcowego o trzech stopniach hydrofobowości: 0, 10, 30%. Charakter tej zależności i zakres zmienności dla proszku o hydrofobowości 30% różni się wyraźnie od dwóch pozostałych (0 i 15% frakcji hydrfobizowanej).



**Rys. 32.** Profil doświadczalny i po „wygładzeniu” (0% Stat, 30% Stat) wilgotności  $W(x)$  w proszku kwarcowym o dwóch stopniach hydrofobizacji 0 i 30%

**Fig. 32.** Experimental and calculated (Stat) moisture profiles in quartz sands of two hydrophobisation levels of 0 and 30%

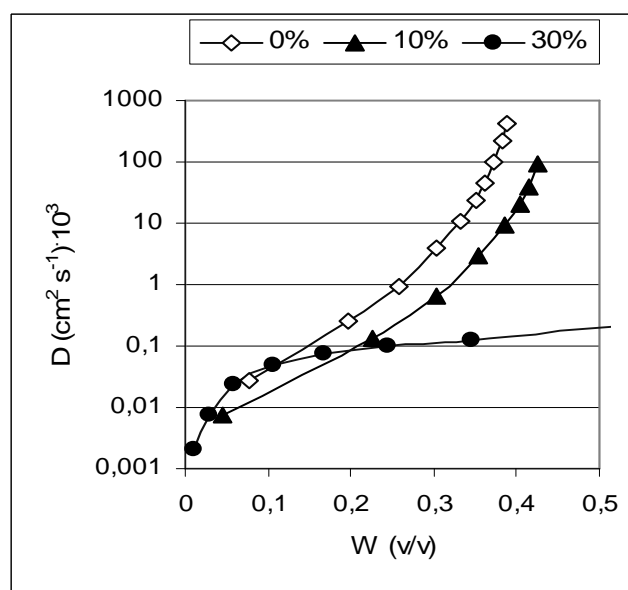
Cechą charakterystyczną zależności przedstawionych na rysunku 33 jest zmniejszanie się wartości współczynnika  $D$  przy wzroście stopnia hydrofobowości materiału (zależność  $D(W)$  przedstawiona jest w skali półlogarytmicznej). Największe różnice wartości współczynnika dyfuzyjności wodnej trzech badanych frakcji proszku kwarcowego występują przy wysokich wilgotnościach. Dla wilgotności objętościowej około 40% stosunek jego ekstremalnych wartości, dla materiałów o najmniejszej i największej hydrofobowości, jest większy od 1000.

Na tej podstawie można przewidywać podobne zależności dla gleb mineralnych – ubytek lub całkowite usunięcie próchnicy może powodować duże zmiany współczynnika dyfuzji wodnej, a tym samym zmiany szybkości przenoszenia wody w glebie wynikające ze zmiany kąta zwilżania fazy stałej gleby przez wodę. Wyniki pomiarów weryfikującą powyższą hipotezę przedstawiono na rysunkach 34-38.

Weryfikacji dokonano poprzez porównanie ze sobą charakterystyk badanej gleby w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu z niej próchnicy (OM-). Wspólną cechą

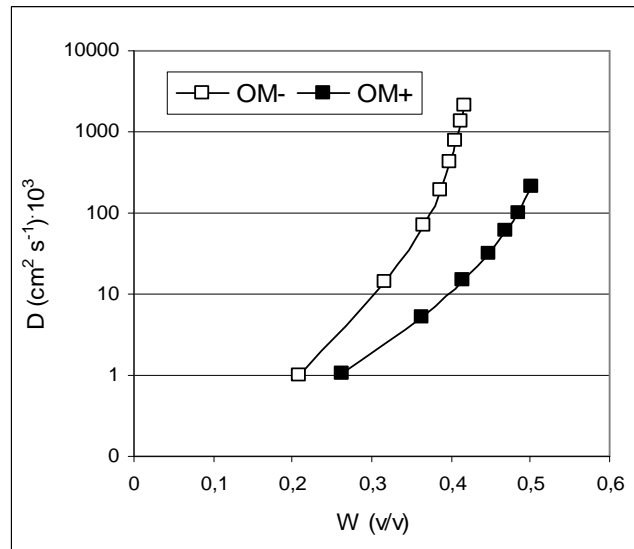
przedstawionych na tych wykresach zależności są wyższe wartości współczynnika dyfuzyjności wodnej gleb pozbawionych próchnicy (OM-) w porównaniu do gleb w stanie naturalnym (OM+). Wniosek ten dotyczy całego zakresu badanych wilgotności wszystkich gleb. Największe różnice występują dla rędziny i gleby rdzawej, gdzie stosunek wartości współczynników D dla gleby pozbawionej próchnicy i gleby w stanie naturalnym dla wilgotności 30-40% wynosi od 50-60 do 160. Najmniejsze zmiany tego współczynnika wywołane usunięciem próchnicy występują w czarnoziemie.

Obecność próchnicy zmniejsza więc szybkość migracji wody w glebie wywołanej gradientem wilgotności przy czym wielkość tych zmian w badanych glebach jest bardzo różna i nie można ich tłumaczyć wyłącznie zawartością węgla organicznego. Drugim bardzo istotnym elementem mającym wpływ na kapilarny transport wody jest geometria porów glebowych. Termin ten obejmuje nie tylko wielkość porów (średnicę), ale przede wszystkim ich kształt. Dotychczas nie istnieją metody rutynowego doświadczalnego określenia wartości tego parametru gleby.



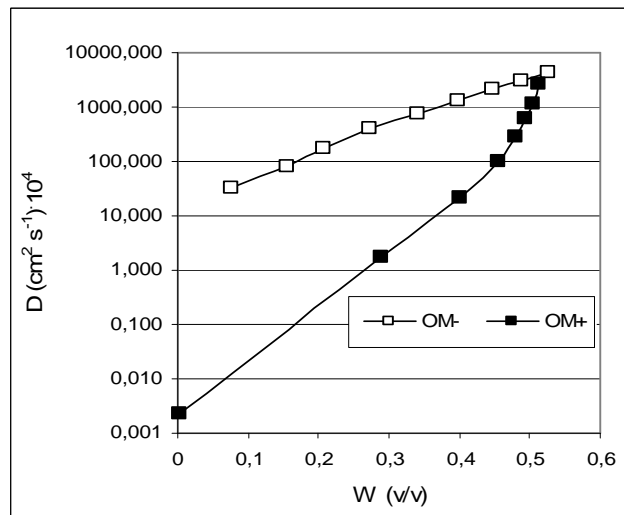
**Rys. 33.** Dyfuzyjność wodna  $D(W)$  w funkcji wilgotności  $W$  dla frakcji proszku kwarcowego o trzech stopniach hydrofobizacji 0, 10 i 30%

**Fig. 32.** Water diffusivity  $D(W)$  vs. moisture content  $W$  of quartz sand with 3 hydrofobisation levels of 0, 10 and 30%



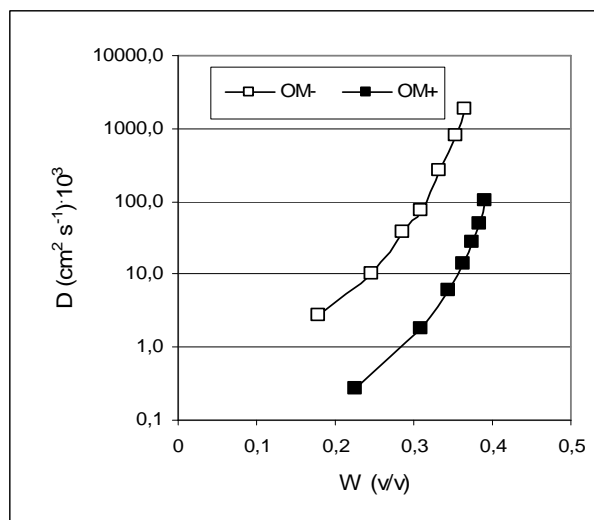
**Rys. 34.** Dyfuzyjność wodna  $D$  gleby płowej w funkcji wilgotności  $W$  w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 34.** Water diffusivity  $D$  vs. moisture content  $W$  of Haplic Luvisol in natural state (OM+) and without SOM (OM-)



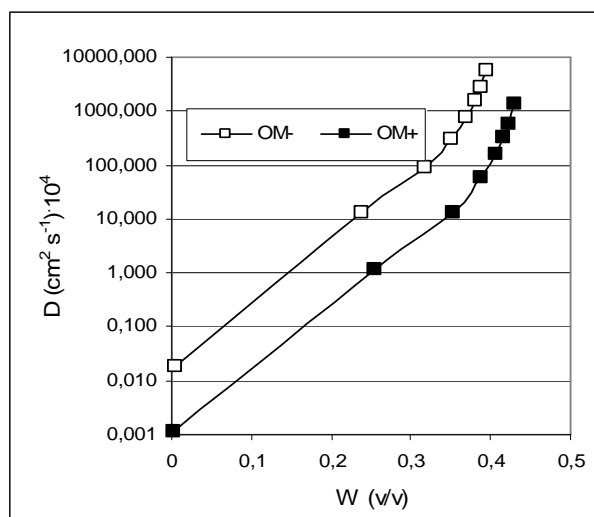
**Rys. 35.** Dyfuzyjność wodna  $D$  rędziny w funkcji wilgotności  $W$  w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 35.** Water diffusivity  $D$  vs. moisture content  $W$  of Haplic Leptosol in natural state (OM+) and without SOM (OM-)



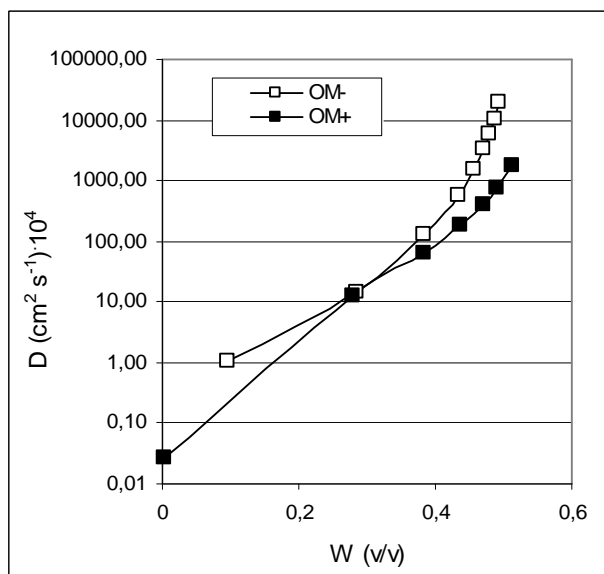
**Rys. 36.** Dufuzyjność wodna  $D$  gleby bielcowej w funkcji wilgotności  $W$  w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 36.** Water diffusivity  $D$  vs. moisture content of Haplic Arenosol in natural state (OM+) and without SOM (OM-)



**Rys. 37.** Zależność dyfuzyjności wodnej  $D$  gleby brunatnej od wilgotności  $W$  w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 37.** Water diffusivity  $D$  vs. moisture content  $W$  of Haplic Cambisol in natural state (OM+) and without SOM (OM-)



**Rys. 38.** Zależność dyfuzyjności wodnej  $D$  czarnoziemiu od wilgotności  $W$  w stanie naturalnym (OM+) i po usunięciu próchnicy (OM-)

**Fig. 38.** Water diffusivity  $D$  vs. moisture content  $W$  of Haplic Phaeozem in natural state (OM+) and without SOM (OM-)

## 10. WNIOSKI

1. Zwilżalność gleb mineralnych przez wodę zależy nie tylko od rzeczywistego kąta zwilżania lecz również od geometrii porów materiału glebowego.
2. Pozorny kąt zwilżania fazy stałej gleby przez wodę jest dodatnio skorelowany z zawartością glebowej materii organicznej.
3. Nie stwierdzono istotnej korelacji między sorpcyjnością wodną badanych gleb a zawartością w nich kwasów fulowych, kwasów huminowych i humin.
4. Spośród około 100 zidentyfikowanych przy pomocy chromatografii GC MS związków organicznych w 5 badanych glebach 2 kwasy: heneicosanowy i adypinowy wykazują charakter hydrofilowy i mają wpływ na pozorny kąt zwilżania badanych gleb (przy poziomie istotności  $\alpha = 0,1$ ).
5. Obecność glebowej materii organicznej nie wpływa w istotnym stopniu na gałąź osuszania, lecz bardzo wyraźnie modyfikuje gałąź nawilżania krzywej retencji wody gleb, np. gleby brunatnej.
6. Retencja wodna jest właściwością zarówno gleb hydrofilnych jak i hydrofobowych.

7. Zakres zmienności wartości rzeczywistego kąta zwilżania przy których następuje zwilżanie gleb mineralnych wynosi  $\sim 10^\circ$ , a nie  $90^\circ$  jak podaje literatura.

8. Aktualnie stosowane metody pomiaru kąta zwilżania gleb określają wartość pozornego, a nie rzeczywistego kąta zwilżania.

9. Pozorny kąt zwilżania jest/(może być) 2-3 x większy od wartości rzeczywistej.

10. Obecność materii organicznej powoduje bardzo duże zmniejszenie wartości współczynnika dyfuzji wodnej wszystkich gleb w całym zakresie wilgotności.

11. Opracowany nowy model kapilar niecyldrycznych, stanowiący uogólnienie modelu Washburn'a pozwala lepiej interpretować wyniki doświadczeń dotyczących właściwości hydrofizycznych gleb mineralnych o ograniczonej zwilżalności.

## 11. PIŚMIENNICTWO

- Aleksandrowa L.N., 1980. Organiczeskoje wieszczestwa poczwy i procesy jego transformacji. Nauka, Leningrad.
- Aleksandrowa L.N., 1960. On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., t. 2, 74-80.
- Bonneau M., Souchier B., 1982. Constituents and properties of soils. V.C. Farmer. The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen.
- Boving T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. J. Contam. Hydrol., 53, 85-100.
- Carillo M.L.K., Letey J., Yates S.R., 1999. Measurement of initial soil-water contact angle of water repellent soils. Soil Science Society America Journal, 63, 433-436.
- Czachor H., 1986. Essais sur modele de l'influence d'hydrophobisation de surface et de geometrie de la phase solide du milieux poreux sur la tension capillaire. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 312, 91-103.
- Czachor H., 2006. Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soil having different wettabilities. Journal of Hydrology, 328, 604-613, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2006.01.003.
- Czachor H., 2007. Applicability of the Washburn theory for determining the wetting angle of soils Hydrological Processes, 21, 2239-2247.
- DeBano L.F., 2000. Water repellency in soils: a historical overview. Journal of Hydrology, 231-232, 4-32.
- Dekker L.W., Ritsema C.J., 1994. How the water moves in a water repellent sandy soil 1. Potential and actual water repellency. Water Resour. Res., 30, 1453-1458.
- Dębska B., 2004. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy, nr 110, ATR Bydgoszcz.
- Dziadowiec H., 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln., 411, 269-281
- Doerr S.H., Shakesby R.A., Walsh R.P.D., 2007. Soil repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. Earth Sciences Reviews, 51, 33-65.

- Emmerson W.R., Bond R.D., 1963. The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle. *Australian Journal of Soil Research* 1, 9-16.
- Eynard A., Schumacher T.E., Lindstrom M.J., Malo D.D., Kohl R.A., 2006. Effect of aggregate structure and organic C on wettability of Ustolls. *Soil and Tillage Research*, 88, 205-216.
- Flaig W., 1971. Organic compounds in soil. *Soil Sci.*, 111, 19-33.
- Fred E.B., Wajzman S.A., 1928. *Laboratory manual of general microbiology*. Mc Graw-Hill. Book Company, Inc. NY, London.
- Gołębiowska J., 1986. *Mikrobiologia rolnicza*. PWRiL, Warszawa.
- Gonet S.S., 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. *Rozprawy*, 33, ATR Bydgoszcz.
- Gonet S.S., 1993. Struktura substancji humusowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 241-248.
- Gonet S.S., 2007 (a). Ochrona zasobów materii organicznej gleb. Rola materii organicznej w środowisku. *Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych*, Wrocław, 7-29.
- Gonet S.S., 2007 (b). Materia Organiczna w tematycznej strategii Ochrony Gleb Unii Europejskiej. *Roczniki Gleboznawcze*, LVIII, Nr. ¾, 15-26.
- ISSS (International Society of Soil Science), ISRIC (International Soil Reference and Information Centre), FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 1988.
- International Geosphere Program, 1998. The terrestrial carbon cycle; implications for the Kyoto Protocol, *Science*, 280, 1393-1394.
- Haines W.B., 1930. Studies on the physical properties of soils: IV. The hysteresis effect in capillary properties and the modes of moisture distribution associated therewith. *Journal of Agriculture Science* 20, 97-116.
- Hallet P.D., Baumgartl T., Young I.M., 2001. Sub-critical repellency of aggregates from range of soil management practices. *Soil Science Society American Journal* 65, 186-190.
- Hallet P.D., Nunan N., Douglas J.T., Young I.M., 2004. Millimeter-scale spatial variability in soil: scale surface elevation and sub-critical repellency effects. *Soil Science Society American Journal* 68, 352-358.
- Hornea D.J., McIntosh J.C., 2000. Hydrophobic compounds in sands in New Zealand – extraction, characterization and proposed mechanisms for repellency expression. *Journal of Hydrology*, 231-232, 35-46.
- Iwata S, Tabuchi T., Warkentin B.P., 1988. *Soil-Water Interactions. Mechanisms and Applications*. New York, M. Dekker.
- King, P.M., 1981. Comparison of methods for measuring severity of water repellency of sandy soil and assessment of some factors that affect its measurement. *Australian Journal of Soil Science* 19, 275-285.
- Kononowa M.M., 1968. *Substancje Organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*. PWRL, Warszawa.
- Kowaliński S., Drozd J., Licznar M., 1973. Badania nad wyczerpującą analizą frakcjonowania związków próchnicznych niektórych gleb. *Roczniki Gleboznawcze*, XXIV, 1, 103-123.
- Kutilek M., Nielsen D.R., 1994. *Soil Hydrology*, Catena Verlag, 93.
- Ma'shum M., Tate M.E., Jones G.P., Oades J.M., 1988. Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soils. *Journal of Soil Science*, 39, 99-110.
- Metzger L., Robert M., 1985. A scanning electron microscopy study of the interactions between sludge organic components and clay particles. *Geoderma*, 35, 159-167



- Milanowski E.Yu., 2000. Amphiphilous components of soil humic substances. *Euroasian Soil Science, Soil Chemistry*, 33, 617-625.
- Poulenard J., Michel J.C., Bartoli F., Portal J.M., Podwojewski P., 2004. Water repellency of volcanic ash soils from Ecuadorian paramo: effect of water content and characteristics of hydrophobic organic matter. *European Journal of Soil Science* 55, 487-496.
- Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. 1999. PTG Warszawa.
- Schnitzer M., Khan S., 1978. *Soil Organic Matter*. Elsevier Sc. Publ. Comp. Amsterdam.
- Schnitzer M., Schluppli P., 1989 (a). Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil Sci. Soc. AM. J.*, 53, 1418-1424.
- Schnitzer M., Schluppli P., 1989 (b). The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0,5 M NaOH and 0,1 M Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions. *Canadian Journal of Soil Science*, 69, 253-262.
- Stevenson F.J., 1982. *Humus Chemistry - genesis, composition reactions*. John Wiley, New York.
- Tan K.H., Himelsbach D.S., Lobartin J.C., Gamble G., 1994. The issue of artifacts in NaOH extraction of Humic Matter. *Humic substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier Science B.V.
- Tschapek M., 1984. Criteria for determining the hydrophilicity-hydrophobicity of soils. *Zeitschrift fur Pflanzenernaehrung und Bodenkunde*, 147, 137-149.
- Trojanowski J., 1973. *Przemiany substancji organicznych w glebie*. PWRiL, Warszawa.
- Warshaw R.L., 1994. Membrane-micelle model for humus in soils and sediments and its relation to humification. *U.S. Geological Survey Water-Supply paper*, 2410, 573-638.
- Wladitchensky S.A., 1969. Moisture content and hydrophility as related to the water capillary rise in soil. In: *Water in the Unsaturated Zone 1 IASH/AIHS- UNESCO. Proceedings of Wageningen Symposium*, 82, 360-365.
- Woodbury G.W., Nool L.A., 1988. Thermodynamic model for surfactant adsorption. *Colloids and surfaces*, 33, 301-319.

## 12. STRESZCZENIE

Zwilżalność gleb mineralnych określa w decydującym stopniu ich właściwości hydrofizyczne: potencjał macierzysty, retencję wodną oraz współczynniki i parametry przenoszenia wody, takie jak sorpcyjność i dyfuzyjność wodną. W przypadku gleb mineralnych lub organicznych bezpośredni pomiar kąta zwilżania jest niemożliwy ze względu na granularny charakter materiału. Z opracowanego na potrzeby projektu matematycznego modelu kapilarności w porach niecyldrycznych wynika, że stosowane metody pośrednie oparte na teorii Washburn'a i pomiarach kinetyki sorpcji kapilarnej wody w badanym materiale (glebie) muszą dawać znacznie zawyżoną wartość kąta nazywanego pozornym kątem zwilżania. Niecyldryczność porów musi mieć również bardzo istotny wpływ na retencję i dyfuzyjność wodną materiału. Z przeprowadzonych badań teoretycznych wynika, że wartość kąta zwilżania, powyżej której sorpcja kapilarna materiału w ogóle nie zachodzi jest związana z budową porów, a ściślej mówiąc z kątem nachylenia ścianki w stosunku do

kierunku ruchu menisku i nazywana jest krytycznym kątem zwilżania. Z teorii wynika, że tak zdefiniowany krytyczny kąt zwilżania powinien być znacznie mniejszy od  $90^\circ$  i zależeć od kształtu porów materiału.

Weryfikację doświadczalną powyższych hipotez przeprowadzono badając właściwości sztucznego materiału kapilano-porowatego zbudowanego z ziaren czystego kwarcu o granulacji 50-200  $\mu$  i czterech stopniach hydrofobowości oraz pięciu gleb z pól uprawnych o zróżnicowanym uziarnieniu i zawartości próchnicy. Właściwości hydrofizyczne wszystkich gleb badano w dwóch wariantach: naturalnym i po usunięciu z nich węgla organicznego. Dla próbek gleb oznaczono: uziarnienie, zawartość węgla, azotu i skład frakcyjny materii organicznej metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) oraz sorpcyjność wodną, pozorny kąt zwilżania, retencję wodną, współczynnik dyfuzji wodnej. Wpływ próchnicy na charakterystyki i parametry hydrofizyczne gleb oceniono poprzez porównanie wyników dla próbek gleb w stanie naturalnym i po usunięciu węgla organicznego. Przeprowadzone badania dowodzą, że zwilżalność gleb mineralnych przez wodę zależy od rzeczywistego kąta zwilżania i geometrii porów materiału glebowego. Jednakże aktualnie stosowane metody pomiaru kąta zwilżania gleb pozwalają mierzyć wartość pozornego, a nie rzeczywistego kąta zwilżania, który jest/(może być) 2-3 x większy od wartości rzeczywistej. Opracowany nowy model kapilar niecylicydrycznych, stanowiący uogólnienie modelu Washburn'a pozwala zrozumieć fizyczną przyczynę tych rozbieżności i lepiej interpretować wyniki doświadczeń dotyczących właściwości hydrofizycznych gleb mineralnych o ograniczonej zwilżalności. Stwierdzono, że pozorny kąt zwilżania fazy stałej gleby przez wodę jest dodatnio skorelowany z zawartością glebowej materii organicznej. Nie udało się jednak określić, który ze składników materii organicznej jest za ten efekt odpowiedzialny, ponieważ nie zauważono istotnej jego korelacji z zawartością kwasów fulowych, kwasów huminowych i humin w badanych glebach. Metoda gazowej chromatografii GC-MS pozwoliła na identyfikację około stu związków organicznych w pięciu badanych glebach, z których 2 kwasy: heneicosanowy i adypinowy wykazały charakter hydrofilowy i miały wpływ na pozorny kąt zwilżania badanych gleb (przy poziomie istotności  $\alpha = 0,1$ ). Materia organiczna gleby ma/może mieć istotny wpływ na wodne charakterystyki gleb mineralnych. Zgodnie z wnioskami wynikającymi z opracowanego modelu stwierdzono bardzo niewielki wpływ materii organicznej badanych gleb na krzywą osuszania retencji wodnej. Natomiast gałąź nawilżania tej zależności jest/ może być bardzo silnie modyfikowana przez obecność materii organicznej.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań teoretycznych i pomiarów przenoszenia wody w materiałach modelowych można stwierdzić, że retencja wodna jest właściwością materiałów nie tylko hydrofilnych lecz i hydrofobowych. Materiały kapilarno-porowate, takie jak gleba, zwilżane są przez roztwór glebowy jeśli rzeczywi-

sty kąt zwilżania jest mniejszy od wartości krytycznej, której wartość zależy zarówno od właściwości powierzchniowych fazy stałej jak i topologii (kształtu) porów. Powierzchnia fazy stałej gleby ulega hydrofobizacji w wyniku pokrycia jej przez glebową materię organiczną. Badania modelowe świadczą, że zakres zmienności wartości rzeczywistego kąta zwilżania, przy których następuje zwilżanie gleb mineralnych może wynosić jedynie około  $10^\circ$ , a nie  $90^\circ$  jak podaje większość publikacji na ten temat. Stosunkowo mały wzrost rzeczywistego kąta zwilżania spowodowany obecnością materii organicznej powoduje bardzo znaczne zmniejszenie wartości zarówno sorpcyjności wodnej jak i współczynnik dyfuzji wodnej wszystkich badanych gleb w całym zakresie wilgotności co musi wpływać na mniejszą dynamikę procesów transportu roztworu glebowego w glebie.

Słowa kluczowe: retencja wody, sorpcyjność wody, kąt zwilżania, hydrofobowość, próchnica, chromatografia, model porów

### 13. SUMMARY

Wettability of mineral soils impact their hydrophysical properties like matric potential, water retention and water transport coefficients, and parameters such as water sorptivity and water diffusivity. Wetting angle is a generally accepted measure of wettability in physics, chemistry and agriculture. In the case of mineral and organic soils its direct measurement is impossible for the reason of the granular character of all soils. Indirect methods based on the bundle model and the Washburn theory have to overestimate its value for the reason of non cylindricity of soil pores. Above conclusion results from the mathematical model of capillarity in non-cylindrical pores elaborated for the project purposes. This model, being a generalization of the Washburn approach, shows that pore shape impacts meniscus movement and it cannot be neglected when wetting angle is determined. Moreover it explains the nature of apparent wetting angle. Non-cylindricity of soil pores has a great significance for soil water retention. It follows from theoretical consideration that the wetting angle value for which there is no capillary sorption is closely related to pore geometry understood as pore wall slope in relation to the meniscus movement direction. Critical wetting angle is the sum of true wetting angle and the maximum wall slope in an examined pore and its value can be much smaller than  $90^\circ$ .

Experimental verification of above hypothesis was done through measurements of capillary driven water movement in 50-200 $\mu$  quartz sand with 4 hydrophobisation levels and 5 soils taken from arable fields of diversified grain size distributions from light sand to heavy clay soil: Haplic Arenosol, Haplic Cam-

bisol, Haplic Luvisol, Haplic Phaeozems, Haplic Leptosol (WRB). Hydrophysical properties of all soils were measured in 2 states: natural and after SOM removal. The following analysis and measurements for all soils were done: grain size distribution, carbon, nitrogen content and humus fraction, CGMS compositions of humus, water sorptivity, apparent wetting angle, water retention and water diffusivity. Soil humus impact on measured characteristics and parameters was estimated by comparison of the results for natural soils and for those after SOM removal.

The conducted investigations prove that soil wettability depends on the true wetting angle and soil pore geometry. Currently applied methods of wetting angle measurements allow to quantify so called apparent angle which is/can be 2-3 times larger in relation to the true one. The new model worked out of non-cylindrical pore, being a generalisation of the Washburn approach, allows to understand the physical reasons of observed discrepancy and to better interpret experimental results concerning hydrophysical properties of mineral soils of limited wettability. Experiments show that the apparent wetting angle is positively correlated with SOM content. However, identification of SOM components responsible for that was not successful because we did not find any good correlation of it with fulvic, humic acids and humins contents in the investigated soils.

Gas chromatography allowed to find ca. 100 organic compounds in 5 investigated soils but only 2 of them - hexanedioic  $C_8H_{14}O_4$  and heneicosanoic  $C_{22}H_{44}O_4$  acids - show a hydrophilic character (at significance level  $\alpha = 0.1$ ).

SOM significantly impacts water characteristics of mineral soils. Theoretical model predictions concerning drying and wetting branches of water retention were confirmed. Wetting branch is very sensitive to the wetting angle, while drying one remains almost unchanged. Moreover, it was shown that water retention is a feature of both hydrophilic and hydrophobic soils.

Capillary porous media like soils imbibe soil water when the true wetting angle is lower than the critical value which depends on surface soil properties and soil pore topology. Soil hydrophobisation is a result of SOM covering soil solid phase. Model investigations with quartz sand suggest that the true wetting angle range fulfilling porous medium wettability (imbibitions) amounts to  $10^\circ$  rather than  $90^\circ$ . In consequence, a relatively small increase of true wetting angle, being a result of SOM, provokes a great change of soil water sorptivity and water diffusion coefficient characteristics in all soils and throughout the whole soil moisture content range. In consequence an increase of SOM content must decrease the dynamics of water transport processes in soils.

Keywords: water retention, water sorptivity, wetting angle, hydrophobicity, chromatography, SOM, pore modelling

W serii *Acta Agrophysica*  
ukazały się następujące pozycje:

- Nr 0: Marek A. Malicki: *Wpływ fizycznych właściwości gleby na elektryczne parametry układu elektrody-gleba w aspekcie pomiaru jej wilgotności i zasolenia*, Lublin 1993.
- Nr 1: Józef Horabik: *Wpływ właściwości mechanicznych ziarna pszenicy na rozkład obciążenia w zbiorniku*, Lublin 1994.
- Nr 2: Jerzy Niewczas: *Ocena uszkodzeń mechanicznych ziarna pszenicy wykrywanych techniką rentgenograficzną*, Lublin 1994.
- Nr 3: Riccardo Paolo Bennicelli: *Wpływ zlokalizowanego stresu tlenowego w glebie na rozwój korzeni i części nadziemnych kukurydzy (modelowe badania rizotronowe)*, Lublin 1994.
- Nr 4: Marek Molenda, Józef Horabik, Marian Grochowicz, Bogusław Szot: *Tarcie ziarna pszenicy*, Lublin 1995.
- Nr 5: Wiktor Pietrzyk: *Electric field influence on grain*, Lublin 1996.
- Nr 6: Jerzy Tys: *Czynniki kształtujące właściwości agrofizyczne rzepaku*, Lublin 1997.
- Nr 7: Henryk Czachor: *Geometria fazy stałej i przestrzeni porów w rolniczych ośrodkach granulanych na przykładzie gleby mineralnej*, Lublin 1997.
- Nr 8: Andrzej L. Marciniak, Andrzej Fijołek, Jerzy Podgórski, Piotr Sieczka: *Wariacyjne metody tworzenia modeli roślinnych*, Lublin 1997.
- Nr 9: Ryszard T. Walczak, Cezary Sławiński, Henryk A. Sobczuk, Jan Gliński: *Aspekt hydrologiczny w modelu EURO-ACCESS (Agroclimatic Change and European Soil Suitability)*, Lublin 1998.
- Nr 10: Praca zbiorowa: *Profesor Bohdan Dobrzański - sesja z okazji 10-tej rocznicy śmierci*, Lublin 1998.
- Nr 11: Henryk A. Sobczuk: *Opis stanu fizycznego gleby jako ośrodka nieuporządkowanego na przykładzie krzywych retencji wody*, Lublin 1998.
- Nr 12: Marek Molenda: *Wpływ struktury złoża nasion na stan naprężenia*, Lublin 1998.
- Nr 13: Bohdan Dobrzański jr: *Mechanizmy powstawiania uszkodzeń nasion roślin strączkowych*, Lublin 1998.
- Nr 14: Jarosław Pytka, Krystyna Konstankiewicz: *Metody wyznaczania naprężeń i przemieszczeń w glebie pod obciążeniem*, Lublin 1998.
- Nr 15: Grzegorz Józefaciuk: *Zmiany własności powierzchniowych gleb i mineralów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. Badania modelowe*, Lublin 1998.
- Nr 16: Wiktor Pietrzyk, Stanisław Grundas, Marek Horyński, Andrzej Sumorek: *Wykorzystanie pola elektrostatycznego i ozonu do obniżania energochłonności procesu suszenia ziarna zbóż*, Lublin 1998.
- Nr 17: Mieczysław Hajnos: *Energia powierzchniowa i wielkości jej składowych jako parametry określające zwilżalność i stan agregacyjny wybranych mineralów ilastych i gleb*, Lublin 1999.
- Nr 18: Bogusław Szot: *Właściwości agrofizyczne amarantusa (Amaranthus cruentus L.)*, Lublin 1999.

- Nr 19: Marek A. Malicki: *Metodyczne zagadnienia monitoringu statusu wody w wybranych materiałach biologicznych*, Lublin 1999.
- Nr 20: Jan Gliński, Krystyna Konstankiewicz: *Agrofizyka dla środowiska i bezpiecznej produkcji biologicznej*, Lublin 1999.
- Nr 21: Piotr Baranowski, Wojciech Mazurek, Ryszard T. Walczak: *Zastosowanie termografii do badania stresu wodnego roślin i ewapotranspiracji rzeczywistej*, Lublin 1999.
- Nr 22: Zbiór publikacji: *Procesy agrofizyczne: monitorowanie i modelowanie*, Lublin 1999.
- Nr 23: Zbiór publikacji: *Procesy degradacji gleb i metody ich rekultywacji*, Lublin 1999.
- Nr 24: Zbiór publikacji: *Fizyczne właściwości rolniczych ośrodków o strukturze dyskretnej*, Lublin 1999.
- Nr 25: Stefan Szwał, Adam Pukos: *Plowing theory*, Lublin 2000.
- Nr 26: Zbiór publikacji: *Degradation of peat soils and differentiation of habitat conditions of hydrogenic areas*, Lublin 2000.
- Nr 27: Grzegorz Szwed: *Kształtowanie fizycznych i technologicznych cech nasion rzepaku w modelowanych warunkach przechowywania*, Lublin 2000.
- Nr 28: Teresa Włodarczyk: *Emisja i absorpcja N<sub>2</sub>O na tle emisji CO<sub>2</sub> w glebach brunatnych w zróżnicowanych warunkach oksydoredukcyjnych*, Lublin 2000.
- Nr 29: Bogusław Usowicz: *Statystyczno-fizyczne modele przepływu masy i energii w ośrodku porowatym*, Lublin 2000.
- Nr 30: Barbara Witkowska-Walczak: *Wpływ struktury agregatowej gleb mineralnych na ich hydrofizyczne charakterystyki. (Badania modelowe)*, Lublin 2000.
- Nr 31: Marek Kotowski, Urszula Kotowska: *Uwalnianie i migracja glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicoziemnych pod wpływem zakwaszania*, Lublin 2000.
- Nr 32: Jan Gliński, Witold Stepniowski, Zofia Stepniowska, Janusz Ostrowski, Teresa Włodarczyk, Małgorzata Brzezińska: *Agroekologiczne aspekty warunków tlenowych gleb ornych*, Lublin 2000.
- Nr 33: Janusz Stawiński, Jan Gliński, Janusz Ostrowski, Zofia Stepniowska, Zofia Sokołowska, Grzegorz Bowanko, Grzegorz Józefaciuk, Alicja Księżopolska, Dorota Matyka-Sarzyńska: *Przestrzenna charakterystyka powierzchni właściwej gleb ornych Polski*, Lublin 2000.
- Nr 34: Zbiór publikacji: *Klimat pola uprawnego*, Lublin 2000.
- Nr 35: Zbiór publikacji: *The role of physical and physicochemical properties of soils in functioning of ecosystems*, Lublin 2000.
- Nr 36: Piotr Gliński, Ryszard Dębicki: *Ocena zagrożeń erozyjnych oraz charakterystyka jakości wód przy zastosowaniu symulacji komputerowej*, Lublin 2000.
- Nr 37: Zbiór publikacji: *Fizyczne właściwości wybranych materiałów roślinnych*, Lublin 2000.
- Nr 38: Zbiór publikacji: *Czynniki agrofizyczne środowiska warunkujące wzrost i rozwój roślin*, Lublin 2000.

- Nr 39: Dorota Wójcicka-Migasiuk: *Zastosowanie metody potencjałów węzłowych do analizy i projektowania instalacji słonecznych ciepłej wody*, Lublin 2001.
- Nr 40: Marek Horyński: *Wpływ pola elektrostatycznego na właściwości elektryczne zbóż*, Lublin 2001.
- Nr 41: Andrzej Sumorek: *Wpływ pola elektrycznego na konwekcyjne suszenie ziarna zbóż*, Lublin 2001.
- Nr 42: Wiktor Pietrzyk: *Modele ziarniaków zbóż stosowane w analizie elektrodynamicznej*, Lublin 2001.
- Nr 43: Wiktor Pietrzyk, Stanisław Grundas, Marek Horyński, Andrzej Sumorek, Marek Ścibisz, Stanisław Walusiak: *Uzwojenia bifilarne do odpylania w przemyśle rolno-spożywczym*, Lublin 2001.
- Nr 44: Jerzy Tys, Roman Rybacki: *Rzepak - jakość nasion, procesy zbioru, suszenia, przechowywania*, Lublin 2001.
- Nr 45: Zbiór publikacji: *Właściwości fizyczne niektórych roślin, owoców i warzyw*, Lublin 2001.
- Nr 46: Zbiór publikacji: *Właściwości fizyczne nasion niektórych roślin uprawnych i surowców przemysłu spożywczego*, Lublin 2001.
- Nr 47: Bogusław Michał Kaszewski, Szczepan Mrugała: *Wybrane charakterystyki temperatury powietrza i opadów atmosferycznych na obszarze Lubelszczyzny (1951-1990). Tom II*, Lublin 2001.
- Nr 48: Zbiór publikacji: *Gleboznawstwo w badaniach naukowych i dydaktyce*, Lublin 2001.
- Nr 49: Grażyna Skubisz: *Metody oceny właściwości mechanicznych łądy rzepaku ozimego*, Lublin 2001.
- Nr 50: Zbiór publikacji: *Role of soil in functioning of terrestrial ecosystems*, Lublin 2001.
- Nr 51: Zbiór publikacji: *Role of soil in functioning of anthropogenic and degraded ecosystems*, Lublin 2001.
- Nr 52: Zbiór publikacji: *Human induced soil-plant relations in various ecosystems*, Lublin 2001.
- Nr 53: Zbiór publikacji: *Fizyka wody glebowej*, Lublin 2001.
- Nr 54: Józef Horabik: *Charakterystyka właściwości fizycznych roślinnych materiałów sypkich istotnych w procesach składowania*, Lublin 2001.
- Nr 55: Artur Zdunek, Krystyna Konstankiewicz: *Emisja akustyczna w badaniu procesów pęknięcia tkanek roślinnych*, Lublin 2001.
- Nr 56: Zbiór publikacji: *Gleboznawstwo w badaniach naukowych i dydaktyce. Część II*, Lublin 2001.
- Nr 57: Zbiór publikacji: *Właściwości agrofizyczne środowiska glebowego*, Lublin 2001.
- Nr 58: Zbiór publikacji: *Właściwości agrofizyczne materiałów roślinnych*, Lublin 2001.
- Nr 59: Grzegorz Józefaciuk, Alicja Szatanik-Kloc: *Kwasowość gleby i jej wpływ na rośliny*, Lublin 2002.

- Nr 60: Zbiór publikacji: *Agrofizyka na początku XXI wieku. Część I*, Lublin 2002.
- Nr 61: Antoni Murkowski: *Oddziaływanie czynników stresowych na luminescencję chlorofilu w aparacie fotosyntetycznym roślin uprawnych*, Lublin 2002.
- Nr 62: Zbiór publikacji: *Oddziaływanie pól elektromagnetycznych na materiały rolnicze*, Lublin 2002.
- Nr 63: Zbiór publikacji: *Agrofizyka na początku XXI wieku. Część II*, Lublin 2002.
- Nr 64: Józef Łukaszuk, Józef Horabik: *Wyznaczanie kąta tarcia wewnętrznych roślinnych materiałów sypkich*, Lublin 2002.
- Nr 65: Jan Gliński, Ryszard Turski: *Ewolucja, zasoby i główne zagrożenia gleb*, Lublin 2002.
- Nr 66: Zbiór publikacji: *Środowisko przyrodnicze Polesia - stan aktualny i zmiany. Część I*, Lublin 2002.
- Nr 67: Zbiór publikacji: *Środowisko przyrodnicze Polesia - stan aktualny i zmiany. Część II*, Lublin 2002.
- Nr 68: Zbiór publikacji: *Środowisko przyrodnicze Polesia - stan aktualny i zmiany. Część III*, Lublin 2002.
- Nr 69: Rafał Rybczyński, Bohdan Dobrzański jr: *Fizyczne aspekty pomiaru jędrności jabłek*, Lublin 2002.
- Nr 70: Zbiór publikacji: *Odpady organiczne a ochrona i produktywność agrocenozy. Część I*, Lublin 2002.
- Nr 71: *Badania naukowe w Katedrze Elektrotechniki Ogólnej*, Lublin 2002.
- Nr 72: Zbiór publikacji: *Zastosowania fizyki w naukach rolniczych. Część I*, Lublin 2002.
- Nr 73: Zbiór publikacji: *Odpady organiczne a ochrona i produktywność agrocenozy. Część II*, Lublin 2002.
- Nr 74: Józef Horabik, Marek Molenda: *Właściwości fizyczne sypkich surowców spożywczych. Zarys katalogu*, Lublin 2002.
- Nr 75: Riccardo Paolo Benicelli: *Indukcja systemu obronnego u pszenicy i pszenżyta w warunkach stresu tlenowego*, Lublin 2002.
- Nr 76: Artur Boguta: *Reakcja dynamiczna nasion na obciążenie udarowe*, Lublin 2002.
- Nr 77: Zbiór publikacji: *Properties of water in foods*, Lublin 2002.
- Nr 78: Zbiór publikacji: *Agrofizyka na początku XXI wieku. Część III*, Lublin 2002.
- Nr 79: Ryszard T. Walczak, Janusz Ostrowski, Barbara Witkowska-Walczak, Cezary Sławiński: *Hydrofizyczne charakterystyki mineralnych gleb ornych Polski*, Lublin 2002.
- Nr 80: Zbiór publikacji: *Advances in plasma chemistry*, Lublin 2002.
- Nr 81: Grzegorz Bowanko, Mieczysław Hajnos: *Wybrane właściwości urbanoziemów. Badania modelowe*, Lublin 2003.
- Nr 82: Zbiór publikacji: *Agrofizyka w badaniach surowców i produktów rolniczych. Część I*, Lublin 2003.



- Nr 83: Zbiór publikacji: *Agrofizyka w badaniach surowców i produktów rolniczych. Część II*, Lublin 2003.
- Nr 84: Zbiór publikacji: *Agrofizyka na początku XXI wieku. Część IV*, Lublin 2003.
- Nr 85: Zbiór publikacji: *Dolistne dokarmianie roślin*, Lublin 2003.
- Nr 86–89: 2003, Vol. 1(1-4).
- Nr 90: Cezary Sławiński: *Wpływ fizycznych parametrów gleby na wartości współczynnika przewodnictwa wodnego (Badania modelowe)*, Lublin 2003.
- Nr 91: Pod redakcją Stanisława Radwana: *Przyrodnicze podstawy ochrony i odnowy ekosystemów wodno-torfowiskowych w obszarze funkcjonalnym Poleskiego Parku Narodowego na tle antropogenicznych przekształceń środowiska przyrodniczego*, Lublin 2003.
- Nr 92: Jarosław Frączek, Janusz Kaczorowski, Zbigniew Ślipek, Józef Horabik, Marek Molenda: *Standaryzacja metod pomiaru właściwości fizyczno-mechanicznych roślinnych materiałów ziarnistych*, Lublin 2003.
- Nr 93: Pod redakcją Ryszarda T. Walczaka i Wandy Woźniak: *Zastosowanie fizyki w naukach rolniczych. Część II*, Lublin 2003.
- Nr 94: Jerzy Niewczas: *Metoda oceny zmian jakości materiałów rolniczych przy zastosowaniu tablic przejścia*, Lublin 2003.
- Nr 95-98: 2003, Vol. 2(1-4).
- Nr 99: Jerzy Tys, Wiesław Piekarski, Izabella Jackowska, Adam Kaczor, Grzegorz Zajac, Paweł Starobrat: *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Lublin 2003.
- Nr 100: Ryszard T. Walczak, Jan Gliński, Józef Horabik: *Agrofizyka i jej rola w rozwoju nauk rolniczych*, Lublin 2003.
- Nr 101: Marcin Turski, Barbara Witkowska-Walczak: *Fizyczne właściwości gleb płowych wytworzonych z utworów pyłowych różnej genezy*, Lublin 2004.
- Nr 102: Stanisław Grundas: *Charakterystyka właściwości fizycznych ziarniaków w kłosach pszenicy zwyczajnej *Triticum aestivum* L.*, Lublin 204.
- Nr 103: Bogusław Usowicz, Mieczysław Hajnos, Zofia Sokołowska, Grzegorz Józefaciuk, Grzegorz Bowanko, Jan Kossowski: *Przestrzenna zmienność fizycznych i chemicznych właściwości gleby w skali pola i gminy*, Lublin 2004.
- Nr 104-106: 2004, Vol. 3(1-3).
- Nr 107: Mariusz Szymanek, Ignacy Niedziółka, Bohdan Dobrzański jr: *Właściwości fizyczne ziarna kukurydzy cukrowej w aspekcie jego mechanicznego odcinania*, Lublin 2004.
- Nr 108: Pod redakcją Jana Glińskiego i Stanisława Nawrockiego: *Bonitacja i klasyfikacja gleb Polski*, Lublin 2004.
- Nr 109: Ryusuke Hatano, Jerzy Lipiec: *Effects of land use and cultural practices on greenhouse gas fluxes in soil*, Lublin 2004.
- Nr 110-112: 2004, Vol. 4(1-3).

- Nr 113: Zofia Stępniewska, Grażyna Przywara, Riccardo Paolo Bennicelli: *Reakcja roślin w warunkach anaerobiozy*, Lublin 2004.
- Nr 114: Ignacy Niedziółka, Mariusz Szymanek, Rafał Rybczyński: *Technologia produkcji kukurydzy cukrowej*, Lublin 2004.
- Nr 115-117: 2005, Vol. 5(1-3).
- Nr 118: Andrzej Bieganowski: *Metrologiczne aspekty wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie*, Lublin 2005.
- Nr 119: Urszula Kotowska, Teresa Włodarczyk: *Przemiany mineralnych form azotu w glebie nawadnianej oczyszczonymi ściekami*, Lublin 2005.
- Nr 120: Pod redakcją Stefana Russela i Andrzeja I. Wyczółkowskiego: *Metody oznaczania aktywności enzymów w glebie*, Lublin 2005.
- Nr 121: Pod redakcją Wenantego Olszty i Dariusza Kowalskiego: *Zintegrowany system zabezpieczeń przeciwerozyjnych i ochrony wód terenów wyżynnych intensywnie użytkowanych rolniczo*, Lublin 2005.
- Nr 122: Wojciech Skierucha: *Wpływ temperatury na pomiar wilgotności gleby metodą reflektometryczną*, Lublin 2005.
- Nr 123: Dorota Matyka-Sarzyńska, Zofia Sokołowska: *Właściwości fizykochemiczne utworów murszowych o różnym stopniu wtórnego przeobrażenia*, Lublin 2005.
- Nr 124: Stanisław Uziak, Zygmunt Brogowski, Tomasz Komornicki: *Właściwości frakcji granulometrycznych gleb wytworzonych z różnych utworów macierzystych*, Lublin 2005.
- Nr 125-127: 2005, Vol. 6(1-3).
- Nr 128: Antoni Miś: *Wpływ wybranych czynników na wodochłonność i właściwości reologiczne glutenu pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* L.)*, Lublin 2005.
- Nr 129: Alicja Buczek: *Siedliskowe uwarunkowania, ekologia, zasoby i ochrona kłoci wiechowatej *Cladium mariscus* (L.) Pohl. w makroregionie lubelskim*, Lublin 2005.
- Nr 130: Stanisław Sosnowski: *Przyczyny powstawania uszkodzeń mechanicznych nasion fasoli podczas zbioru*, Lublin 2006.
- Nr 131: Małgorzata Brzezińska: *Aktywność biologiczna oraz procesy jej towarzyszące w glebach organicznych nawadnianych oczyszczonymi ściekami miejskimi (Badania polowe i modelowe)*, Lublin 2006.
- Nr 132-135: 2006, Vol. 7(1-4).
- Nr 136: Jerzy Rejman: *Wpływ erozji wodnej i uprawowej na przekształcenie gleb i stoków lessowych*, Lublin 2006.
- Nr 137: Małgorzata Kalicka: *Zmiany właściwości rędzin kredowych wraz z sukcesją roślinności kserotermicznej na wybranych stanowiskach Wyżyny Lubelskiej*, Lublin 2006.
- Nr 138: Adam Kuczyński: *Studia nad dynamiką brązowienia i jej wykorzystaniem w ocenie świeżości miąższu jabłek*, Lublin 2006.
- Nr 139-142: 2006, Vol. 8(1-4).
- Nr 143: Andrzej Bieganowski: *Problematyka normalizacyjna z zakresu terminologii, badań i klasyfikacji gleb oraz zagadnień pokrewnych*, Lublin 2006.
- Nr 144: Janusz Nowak, Małgorzata Bzowska-Bakalarz, Wojciech Przystupa. Pod redakcją: Janusza Nowaka: *Straty polowe w produkcji siana i kiszonek*, Lublin 2007.

- Nr 145: Pod redakcją Henryka Domżała i Elżbiety Jolanty Bielińskiej: *Ocena przeobrażeń środowiska glebowego i stabilności ekosystemów leśnych w obszarze oddziaływania Zakładów Azotowych "Puławy" S.A.*, Lublin 2007.
- Nr 146-148, 2007, Vol. 9(1-3).
- Nr 149: Andrzej Plak: *Czynniki kształtujące zawartość i formy arsenu w glebach aglomeracji lubelskiej*, Lublin 2007.
- Nr 150: Pod redakcją Ewy A. Czyż, J. Lecha Jugowara i Cezarego Sławińskiego: *Emisja gazów cieplarnianych i amoniaku w rolnictwie*, Lublin 2007.
- Nr 151-153, 2007, Vol. 10(1-3).
- Nr 154: Krzysztof Lamorski: *Modelowe badania pola temperatury w profilu glebowym z lokalnym zaburzeniem właściwości cieplnych*, Lublin 2007.
- Nr 155: Artur Zdunek: *Instrumentalna metoda oceny wybranych cech tekstury jabłek na podstawie emisji akustycznej*, Lublin 2008.
- Nr 156-158, 2008, Vol. 11(1-3).
- Nr 159: Piotr Baranowski: *Temperatura radiacyjna wybranych owoców i nasion jako parametr oceny ich jakości*, Lublin 2008.
- Nr 160: Stefania Jezierska-Tys, Magdalena Frąc: *Badania nad wpływem osadu z oczyszczalni ścieków mleczarskich na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby*, Lublin 2008.
- Nr 161-163, 2008, Vol. 12(1-3).
- Nr 164: Jan Paluszek, Wojciech Żembrowski: *Ulepszanie gleb ulegających erozji w krajobrazie lessowym*, Lublin 2008.
- Nr 165: Tomasz Słowik, Izabella Jackowska, Wiesław Piekarski: *Problemy zanieczyszczenia środowiska przez infrastrukturę transportową na przykładzie Roztoczańskiego Parku Narodowego*, Lublin 2008.
- Nr 166-168, 2009, Vol. 13(1-3).
- Nr 169: Pod redakcją Jacka Leśnego: *Climate change and agriculture in Poland – impacts, mitigation and adaptation measures*, Lublin 2009.
- Nr 170-172, 2009, Vol. 14(1-3).

# ACTA AGROPHYSICA

## Rozprawy i monografie

### Instrukcja dla autorów

W serii ACTA AGROPHYSICA – Rozprawy i monografie, publikowane są recenzowane opracowania oparte na oryginalnych wynikach badań oraz monografie z zakresu agrofizyki.

Tekst pracy winien być napisany czcionką Times New Roman CE nr 11, interlinia 13, wyrównanie dwustronne, wcięcie akapitowe 0,6 cm, z marginesami: górny i dolny – 5,65 cm; lewy i prawy – 4,1 cm dla formatu papieru A4.

Praca rozpoczyna się WYKAZEM WAZNIEJSZYCH OZNACZEN (jeśli tego wymaga praca) – jest to rozdział bez numeracji

Tytuły rozdziałów i podrozdziałów powinny być ponumerowane cyframi arabskimi i zróżnicowane w następujący sposób:

- **TYTUŁY ROZDZIAŁÓW GŁÓWNYCH:** duże litery, czcionka nr 10, wyrównanie lewostronne, odstęp nad tytułem 15 pt, pod tytułem 10 pt;
- **Tytuły podrozdziałów:** z dużej litery czcionka nr 11, pogrubiona (bold), wyrównanie lewostronne, odstęp (nad i pod tytułem) 10 pt;

Nie należy dzielić wyrazów w tytułach.

**Tabele:** Wszystkie opisy tabel (tytuły i zawartość tabel) winny być dwujęzyczne: polskie i angielskie, pisane czcionką nr 9. Należy stosować pełny zapis w tytułach tabel, tj. **Tabela 1.** (**Table 1.**) i używać czcionki **bold** do zapisu wyrazu tabela; na końcu tytułu tabeli nie stawiać kropki; wyrównywanie dwustronne, np.:

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych odmian

**Table 1.** Characteristics .....

W tekście używamy pełnego zapisu np. tabela 1, lub w tabeli 1, a cytując zapisujemy w nawiasie – (tab. 1).

Tekst w nagłówkach tabeli należy rozpoczynać z dużej litery. Jeżeli pod tabelą znajdują się wyjaśnienia należy zakończyć je kropką. Tabele należy składać bez linii bocznych i wewnętrznych. Powinny one mieć tylko cienkie linie poziome zamykające tabele od góry i od dołu oraz podkreślające nagłówki.

**Rysunki:** Wszystkie opisy rysunków (podpisy, opisy osi, legendy, itp.) winny być dwujęzyczne: polskie i angielskie. Należy stosować w podpisie skrót **Rys. 1.** (**Fig. 1.**), a na końcu podpisu nie stawiać kropki. W tekście pracy należy używać pełnego wyrazu „rysunek”, a w cytowaniu skrótu (rys. 1). Podpis pod rysunkiem zapisujemy z wyrównaniem dwustronnym, np.

**Rys. 1.** Zależność ilości jonów Fe(II) uruchamianych z gleby lessowej ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) od czasu trwania doświadczenia w dwóch temperaturach

**Fig. 1.** Relation between Fe(II) ions ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) activated in the loess soil and the experimental time at two temperatures

W opisach osi rysunków stosujemy następującą zasadę: zaczynamy dużą literą i podajemy jednostkę w nawiasie okrągłym, np. **Wilgotność – Moisture (%)**. Jeśli opis jest długi zapisujemy wersję polską w jednej linii, angielską w drugiej, a po niej jednostkę, np.

**Udział ziaren uszkodzonych i zdolność kiełkowania**  
**Share of damaged grains and germination capacity (%)**

**Wzory:** należy zapisać czcionką nr 11, wyrównanie centralne. Odstęp nad i pod wzorem powinien wynosić 0,5 cm. Wzory powinny być ponumerowane, a numery należy umieścić w nawiasach okrągłych przy prawym marginesie.

**Kursywa** należy wyróżnić zarówno w tekście jak i we wzorach:

- symbole wielkości fizycznych;
- jedno- i wieloliterowe skróty wyrazów w indeksach ( $t_n$ ,  $W_{konc.}$ ) lub wykładnikach ( $b^z$ );
- nazwy łacińskie.

**Prostym pismem** składa się:

- cyfrowe wykładniki potęg oraz cyfrowe frakcje górne i dolne ( $2^2$ ,  $b^3$ ,  $t_2$ ,  $k_2$ );
- skróty funkcji trygonometrycznych i hiperbolicznych (cos, tg), symbole operatorów wektorowych (grad, div), znaki pierwiastka i całki oraz stałe symbole funkcyjne (d, f,  $\pi$ ,  $\Sigma$ , const, exp), symbole jednostek miary ( $\Omega$ ,  $\mu\text{m}$ ), symbole jednostek miary w indeksach dolnych ( $t_m$ ), symbole pierwiastków chemicznych (Cu,  $k_{Fe}$ ), symbole stałych fizycznych (Re - liczba Reynoldsa), oznaczenia typów maszyn i przyrządów, litery przy numerach rysunków (Rys. 15a), wszelkie nawiasy.

**Cytowane pozycje literatury** powinny być w PISMIENICTWIE (REFERENCES w wersji angielskiej) uszeregowane alfabetycznie według nazwisk autorów. W przypadku prac pisanych w języku innym niż angielski, tytuły publikacji należy podawać w języku angielskim (z wyjątkiem publikacji francusko- i niemieckojęzycznych) z zaznaczeniem oryginalnego języka, np. (in Polish), (in Russian). Literatura powinna być cytowana w tekście w nawiasach okrągłych poprzez podanie nazwiska autora i roku wydania publikacji – (Kowalski 1999) lub (Kowalski i Dorn 1998) – w wersji angielskiej (Kowalski and Dorn 1998). Przy cytowaniu nazwisk autorów publikacji, gdy jest ich więcej niż dwóch, należy stosować skrót: (Kowalski i in. 2002), w wersji angielskiej (Kowalski *et al.* 2002). **Nie powinno się jednorazowo cytować więcej niż 5 pozycji literatury.**

Przykład:

PISMIENICTWO

- Horabik J., 1994. Wpływ właściwości mechanicznych ziarna pszenicy na rozkład obciążenia w zbiorniku. Acta Agrophysica, 1.
- Jury W.A., Roth K., 1990. Transfer Function and Solute Movement through Soil: Theory and Applications. Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.
- Ostrowski E.W., 1971. Opriedielenije mechaniczeskich swoistw sacharnoj swiokly. Sacharnaja Promyszlenost, 1, 17-20.

Rampazzo N., Blum W.E.H., Strauss P., Curlik J., 1993. Structure assessment of two agricultural soil of Lower Austria. *Int. Agrophysics*, 7, 47-59.  
Tardieu F., 1991. Spatial arrangement of maize roots in the field. In: *Plant Roots and Their Environment* (Eds B.L. McMichael, H. Persson). Elsevier, Amsterdam, 506-514.

Na koncu pracy powinno być streszczenie w języku polskim i angielskim (SUMMARY) – około 1 strony) wraz z angielskim tytułem pracy i słowami kluczowymi (do 5 wyrazów) oraz adresy autorów.

W zapisie liczb dziesiętnych w języku polskim używamy przecinków (10,12), a w angielskim kropki (10.12). W liczbach dziesiętnych może być 5 miejsc łącznie z przecinkiem.

Obowiązuje system jednostek SI. Jednostki należy zapisywać potęgowo: w wersji polskiej: ( $\mathbf{m \cdot s^{-1}}$ ), w wersji angielskiej ( $\mathbf{m s^{-1}}$ ) – w nawiasach okrągłych.

Autor/autorzy zobowiązani są złożyć oświadczenie, że praca nie była publikowana w innym czasopiśmie.

Autorzy prac partycypują w kosztach jej wydania. Informacja o opłatach oraz dodatkowe informacje dla autorów znajdują się na stronie internetowej

**[www.ipan.lublin.pl/instytut/wydawnictwo/Actaagr](http://www.ipan.lublin.pl/instytut/wydawnictwo/Actaagr)**

# ACTA AGROPHYSICA

## Papers and Monographs Instructions for Authors

The ACTA AGROPHYSICA series – Papers and Monographs, publishes reviewed papers based on original research results as well as monographs pertaining to the field of agrophysics.

Texts should be presented using font type Times New Roman CE No. 11, interline 13, with justification on both sides, paragraph indentation of 0.6 cm, upper and lower margins of 5.65 cm; left and right margins of 4.1 cm, for A4 paper size.

Papers should begin with a LIST OF SYMBOLS USED (if required) – this section is not numbered.

Section and sub-section titles should be numbered with Arabic numerals and identified as follows:

- **TITLES OF MAIN SECTIONS:** capital letters, font size 10, left justification, line spacing above the title at 15 pts, below the title at 10 pts;
- **Titles of sub-sections:** beginning with a capital letter, font size 11, bold type, left justification, line spacing (above and below the title) 10 pts;

No division of words in titles is recommended.

**Tables:** All descriptions of tables (titles and headings) should be in type size 9. Full wording should be used in table titles, i.e. **Table 1.**, and the word “table” should be in bold type; no dot should be used at the end of table title; justification on both sides, e.g.:

**Table 1.** Composition of batters of finely comminuted sausages of the wiener type

In the text of the paper full wording should be used, e.g. Table 1, and when quoting, an abbreviated form should be put in brackets – (Tab. 1). Text in table headings should begin with a capital letter. If explanations are added below the table, they should end with a dot. Tables should be composed without side border lines and internal division lines. Only thin horizontal lines defining the table beginning and end (from above and below) are to be used, as well as lines underlining the headings.

**Figures:** In figure captions the abbreviated form should be used - **Fig. 1.**, and no dot should be placed at the end of the caption. In the text of the paper the full word „Figure” should be used, and when quoting, the abbreviated form in brackets (Fig. 1). Figure captions are to be written with justification on both sides, e.g.

**Fig. 1.** Relation between Fe(II) ions ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) activated in the loess soil and the experimental time at two temperatures

In axis description in figures, the following principle is used – the description is begun with a capital letter, and units used are given in brackets, e.g. Moisture (%)

Formulae and equations: use font size 11, with central justification. Formulae and equations should be numbered, the numbers being put in brackets at the right margin. Line spacing above and below formulae and equations should be 0.5 cm.

**Italics** should be used, both in the text and in formulae, to highlight the following:

- symbols of physical values;
- single- and multi-letter abbreviations in lower ( $t_n$ ,  $W_{konc.}$ ) and upper ( $b^z$ ) indexes;
- Latin names.

**Straight characters** are used for:

- index exponents of powers and numerical upper and lower fractions ( $2^2$ ,  $b^3$ ,  $t_2$ ,  $k_2$ );
- abbreviations of trigonometric and hyperelliptic functions (cos, tg), symbols of vector operators (grad, div), root and integer signs and constant functional symbols (d, f,  $\pi$ ,  $\Sigma$ , const, exp), symbols of units of measurement ( $\Omega$ ,  $\mu\text{m}$ ), symbols of measurement units in lower indexes ( $h_m$ ), symbols of chemical elements (Cu,  $k_{Fe}$ ), symbols of physical constants (Re – Reynold's number), designation of machine and apparatus types, letters in figure numbering (Fig. 15a), all brackets.

**Quoted literature references** in the REFERENCES section should be arranged alphabetically, according to the authors' names. In the case of publications in a language other than English, the titles quoted should be in English (except for publications in French and German) with an indication of the original language of the publication, e.g. (in Polish), (in Russian), etc. Literature should be quoted in the text using brackets, by giving the author's name and the year of publication of the publications referenced – (Kowalski 1999) or (Kowalski and Dorn 1998). When quoting names of authors of publications with more than two authors, the abbreviated form should be used („Kowalski *et al.*”). **At one time, not more than 5 items of literature should be referenced.**

Example :

#### REFERENCES

- Horabik J., 1994. Load distribution in a model bin as influenced by mechanical properties of wheat grain (in Polish). Acta Agrophysica, 1.
- Jury W.A., Roth K., 1990. Transfer Function and Solute Movement through Soil: Theory and Applications. Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.
- Ostrowski E.W., 1971: Evaluation of sugar beet mechanical properties (in Russian). Sacharnaja Promyszlenost, 1, 17-20.
- Rampazzo N., Blum W.E.H., Strauss P., Curlik J., 1993. Structure assessment of two agricultural soil of Lower Austria. Int. Agrophysics, 7, 47-59.
- Tardieu F., 1991. Spatial arrangement of maize roots in the field. In: Plant Roots and Their Environment (Eds B.L. Mc Michael, H. Persson). Elsevier, Amsterdam, 506-514.

SI system is compulsory throughout. Units should be given as powers in round brackets – ( $\text{m s}^{-1}$ )

Authors of submitted papers participate in the costs of publication. Information on the costs, as well as additional information for authors, can be found on our website:

[www.ipan.lublin.pl/instytut/wydawnictwo/Actaagr](http://www.ipan.lublin.pl/instytut/wydawnictwo/Actaagr)



**Cena: 20 zł**