pH
ΟΞΙΝΑ ΕΔΑΦΗ
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ

Εισαγωγικά στοιχεία

- Η κλίμακα τιμών pH είναι λογαριθμική και καλύπτει τιμές από 0 έως 14, όπου
- σε τιμή pH = 0, η $[H^+] = 10 = 1$ mol L^{-1} και
- σε τιμή pH = 14 η $[H^+] = 10^{-14}$ mol L^{-1}.
- **Η τιμή 7 είναι το σημείο ουδετερότητας** και ισχύει $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.
- **Τιμές pH μικρότερες του 7 ορίζουν την όξινη περιοχή** της κλίμακας, ενώ
- **μεγαλύτερες του 7 την αλκαλική περιοχή**.

Τιμή pH - Χαρακτηρισμός εδάφους

- <4,5 υπερβολικά όξινο
- 4,6 - 5,0 πολύ ισχυρά όξινο
- 5,1 - 5,5 ισχυρά όξινο
- 5,6 - 6,0 μέτρια όξινο
- 6,1 - 6,5 ελαφρά όξινο
- 6,6 - 7,3 ουδέτερο
- 7,4 - 7,8 ελαφρά αλκαλικό
- 7,9 - 8,4 μέτρια αλκαλικό
- 8,5 - 9,0 ισχυρά αλκαλικό
- >9,0 πολύ ισχυρά αλκαλικό

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΦΥΤΑ ΣΕ ΟΞΙΝΑ ΕΔΑΦΗ

- 1. Τοξικότητα αργιλίου
- 2. Τοξικότητα μαγγανίου
- 3. Τοξικότητα σιδήρου σε ορισμένα εδάφη
- 4. Τροφοπενία ασβεστίου
- 5. Τροφοπενία μαγνησίου
- 6. Τροφοπενία Μολυβδαινίου, κυρίως σε φυτά της οικογένειας των ψυχανθών
- 7. Τροφοπενία αζώτου, φωσφόρου ή και θείου, λόγω της μικρής ταχύτητας αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας.

Εν γένει από το χαμηλό pH επηρεάζεται:

- Η διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων στο φυτό.
- Η εκδήλωση ή όχι τοξικών φαινομένων στις ρίζες από ιόντα Al^{3+}.
- Η συγκράτηση ρύπων ή η έκπλυση και απορρόφησή τους από το φυτό.
- Η διατήρηση σταθερών συσσωματωμάτων και άρα και καλής δομής.
- Η δραστηριότητα διαφόρων μικροοργανισμών επηρεάζεται επίσης σημαντικά από το εδαφικό pH.
  - Η νιτροποίηση του NH_4-N από τους Nitrosomonas και Nitrobacter επηρεάζεται έντονα από την τιμή του pH, καθόσον τα βακτήρια αυτά προτιμούν ουδέτερες συνθήκες. Επομένως το ποσό των NO_3^- που προέρχεται από τις ίδιες πηγές NH_4-N θα είναι πολύ μικρότερο σε όξινα εδάφη από ό,τι σε ουδέτερα εδάφη.
  - Η δέσμευση ατμοσφαιρικού αζώτου από ελεύθερους και συμβιωτικούς μικροοργανισμούς είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με ουδέτερο pH.

- Το εδαφικό pH, επηρεάζεται κυρίως από δύο απλές «ισορροπίες»:
  - Την ισορροπία μεταξύ όξινων και βασικών κατιόντων στα κολλοειδή &
  - Την ισορροπία μεταξύ H^+ και OH^- στο εδαφικό διάλυμα.

- Τα Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, και K^+ δεν παράγουν H^+ στα εδάφη και για το λόγο αυτό καλούνται “βασικά κατιόντα”
- Τα Al^{3+} και Fe^{3+} παράγουν H^+ στα εδάφη και για το λόγο αυτό καλούνται “όξινα κατιόντα”
- Ο “βαθμός κορεσμού με βάσεις” είναι το % ποσοστό των βασικών κατιόντων που συμμετέχουν στην Ι.Α.Κ.
  - ΒΚ% =100 x (αντ.Ca^{2+} + αντ.Mg^{2+} + αντ.Na^+ αντ.K^+)/ΙΑΚ
- Ο “βαθμός κορεσμού με βάσεις” συσχετίζεται με το pH του εδάφους.

- Τα βασικά κατιόντα (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}) μπορούν σχετικά εύκολα να ξεπλυθούν σε περιοχές με υψηλές βροχοπτώσεις (πχ. εύκρατες και τροπικές περιοχές) ενώ τα όξινα κατιόντα (H^{+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) δεν ξεπλένονται εύκολα.

- Έτσι σε περιβάλλοντα με υψηλές βροχοπτώσεις κυριαρχούν όξινα κατιόντα και αναπτύσσεται όξινο pH στα εδάφη.

- Έχοντας υπόψη ότι η οξύτητα προκαλεί υδρόλυση των ορυκτών και άρα και χημική αποσάθρωση, τα εδάφη αυτών των περιοχών είναι προχωρημένης αποσάθρωσης.
- Σε τέτοιες περιοχές η αγροτική παραγωγή περιορίζεται εξαιτίας των δυσμενών επιδράσεων των όξινων εδαφικών pH.
- Αντίθετα σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν πολλές βροχοπτώσεις (Μεσογειακή ζώνη, Μέση Ανατολή κτλ) δεν υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης των βασικών κατιόντων, τα οποία παραμένουν στο έδαφος με αποτέλεσμα να προσδίδουν στα εδάφη τιμές pH 6,5-8,5.
- Όμως, τα εδάφη τέτοιων περιοχών πιθανόν να μαστίζονται από αλατότητα λόγω ελλιπούς έκπλυσης των αλάτων εξαιτίας των ανεπαρκών βροχοπτώσεων, και συσσώρευσή τους στο ριζόστρωμα με συνέπεια τη μείωση της παραγωγής.

Προέλευση της οξύτητας των εδαφών

1) Παρουσία CO_2 στο εδαφικό διάλυμα

Είναι η κυριότερη πηγή οξύτητας στο έδαφος. Προέρχεται από:

- αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας
- αναπνοή ζώντων οργανισμών εδάφους
- διάλυση ατμοσφαιρικού CO_2 στο εδαφικό διάλυμα.

Το CO_2 αντιδρά με νερό και δίνει ανθρακικό οξύ, του οποίου η ασθενής διάσταση δίνει H^+:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 = HCO_3^- + \mathbf{H^+}$$

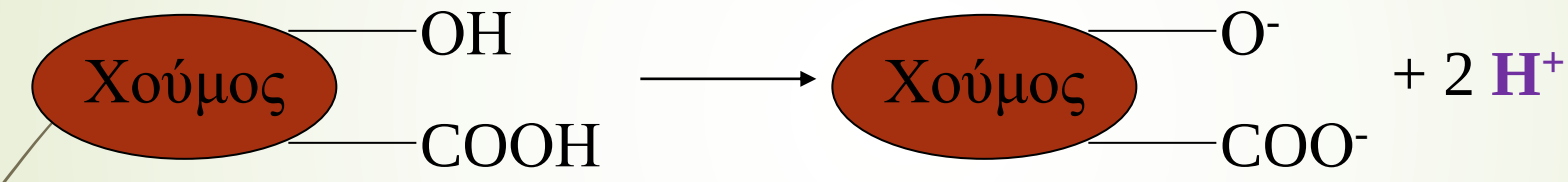
2) Παρουσία οργανικών οξέων

Πρόκειται για μικρού ΜΒ οξέα που εκλύονται κατά την αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας. Είναι ισχυρότερα οξέα από το ανθρακικό οξύ.

πχ. $RCOOH = RCOO^- + \mathbf{H^+}$

3) Συσσώρευση Οργανικής Ουσίας στο έδαφος

Η συσσώρευση Ο.Ο. στο έδαφος έχει σαν συνέπεια την αύξηση της οξύτητας. Αυτό γιατί κατά την αποικοδόμησή της παράγονται: CO_2, μικρού ΜΒ οργανικά οξέα, Φουλβικά και Χουμικά οξέα με πολλές αρνητικά φορτισμένες ενεργές ομάδες.



4) Νερό βροχής

Το νερό της βροχής περιέχει οξινοποιά συστατικά, όπως CO_2 (διαλυμένο από την ατμόσφαιρα), H_2SO_4 και HNO_3 (από αέρια που διαλύονται στο νερό της βροχής και προέρχονται από εκρήξεις ηφαιστείων, κεραυνούς κ.ά.)

Χωρίς καμία άλλη επίδραση το νερό της βροχής έχει pH 5,8 άρα προσθέτει H^+ στο έδαφος.

5) Η οξινοποιός δράση του Al^{3+}

Αν και μείωση pH σημαίνει αύξηση $[H^+]$, τις περισσότερες φορές σημαίνει και αύξηση $[Al^{3+}]$.

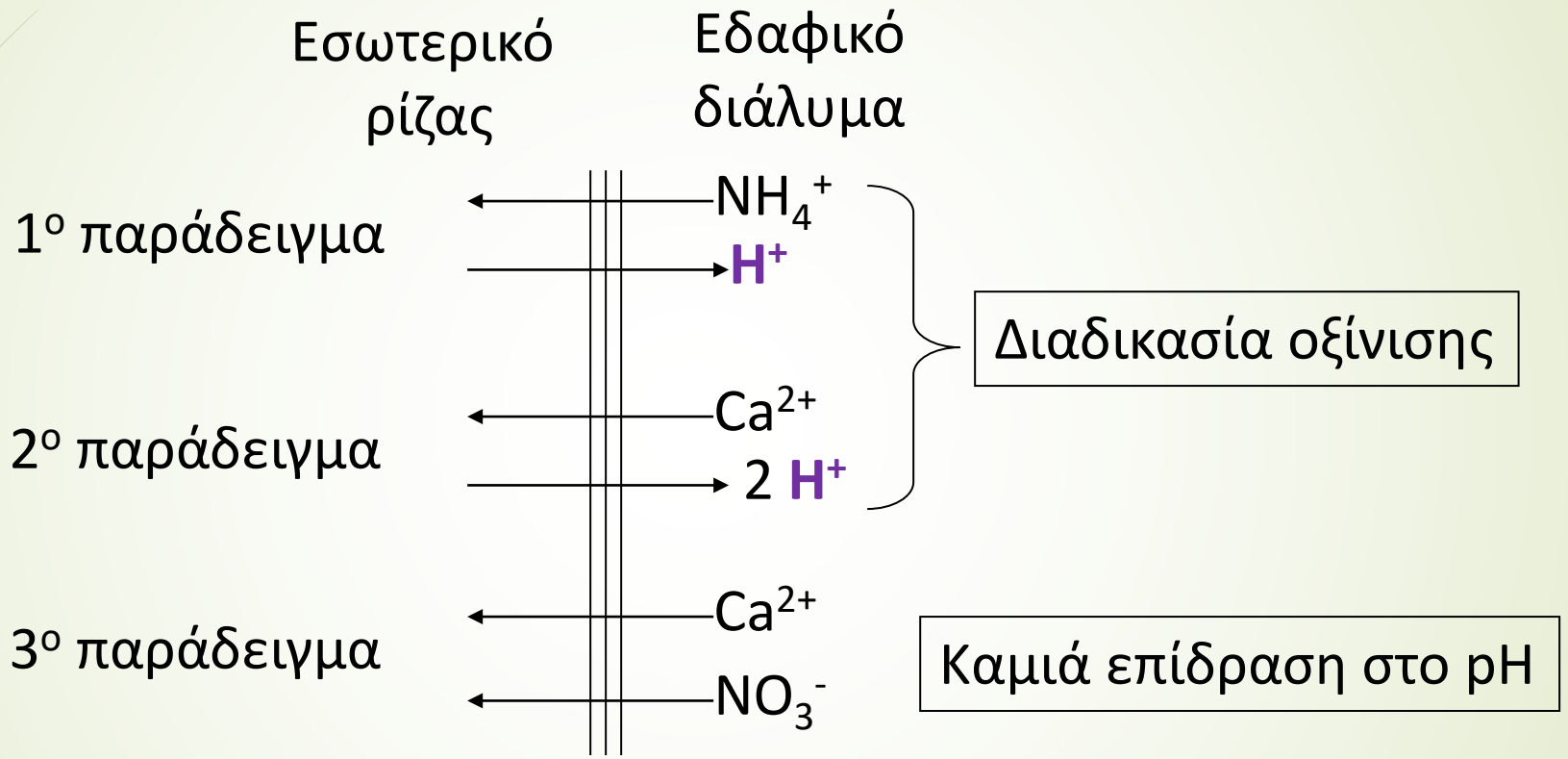
$$Al^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,H^+$$

Διάλυμα → στερεό αδιάλυτο; διάλυμα

Η ίδια χημική συμπεριφορά ισχύει και για το Fe^{3+}.
Όμως ενώ η υδρόλυση του Al^{3+} γίνεται σε pH 5,5, η υδρόλυση του Fe^{3+} γίνεται σε pH 3, οπότε σπάνια λαμβάνει χώρα υπό φυσιολογικές συνθήκες.

6) Απορρόφηση κατιόντων από τα φυτά

Τα φυτά πρέπει να απορροφούν ισορροπημένες ποσότητες ανιόντων και κατιόντων. Για κάθε κατιόν που απορροφούν, πρέπει είτε να απορροφήσουν και ένα ανιόν, είτε να εκλύσουν πίσω στο εδαφικό διάλυμα ένα κατιόν, συνήθως H^+.


Εσωτερικό ρίζας
Εδαφικό διάλυμα
1ο παράδειγμα
2ο παράδειγμα
3ο παράδειγμα
NH_4^+
H^+
Ca^{2+}
2 H^+
Ca^{2+}
NO_3^-
Διαδικασία οξίνισης
Καμιά επίδραση στο pH

Όλες οι παραπάνω είναι «φυσικές» προσθήκες οξύτητας. Υπάρχουν όμως και ανθρωπογενείς.

7) Οξείδωση S (από σθένος –1 σε σθένος +6)

Αν αποθέσεις S-ορυκτών (όπου το S είναι ανηγμένο) έρθουν σε επαφή με τον αέρα, θα προκληθεί οξείδωση του S.

$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + 2\,H^+ + SO_4^{2-}$

Μετάλλευμα σιδηροπυρίτη

Θειικό οξύ εν διαστάσει

8) Εφαρμογή οξινοποιών λιπασμάτων

Λιπάσματα αμμωνιακά όπως $(NH_4)_2SO_4$ και $(NH_4)_2HPO_4$ θα ελευθερώσουν NH_4^+ στο έδαφος, το οποίο με τη δράση βακτηρίων θα οξειδωθεί σε NO_3^- και H^+.

Η οξείδωση NH_4^+ προς NO_3^- γίνεται πάντα στο έδαφος σε συνήθη pH, ακόμα και όταν ο εμπλουτισμός σε NH_4^+ είναι «φυσικός» (πχ η αποσύνθεση της οργ. ουσίας δίνει μόνο NH_4^+-N), αλλά τότε τα παραγόμενα H^+ είναι πολύ πιο λίγα και η οξινοποιός επίδραση σχετικά αμελητέα.

9) Όξινη βροχή

Ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (βιομηχανικές χρήσεις, αύξηση εκπομπών CO_2) το pH του βρόχινου νερού μειώνεται από τη «φυσική» τιμή του 5,8 σε τιμές 4 - 4,5 ή ακόμα και 2.

10) Εφαρμογή οργανικών υλικών (κόπρος ή ιλύς βιολογικών καθαρισμών)

Ανθρωπογενής εφαρμογή οργανικών υλικών με σκοπό τον εμπλουτισμό τού εδάφους σε Ο.Ο.

Τρόποι κατανάλωσης οξύτητας

Το έδαφος έχει μηχανισμούς που «καταναλώνουν» τα παραγόμενα H^+. Η ικανότητα αυτή του εδάφους να αντιστέκεται σε επερχόμενες μεταβολές του pH λέγεται ***ρυθμιστική ικανότητα.***

Όσο μεγαλύτερη η ρυθμιστική ικανότητα ενός εδάφους, τόσο μεγαλύτερες ποσότητες προστιθέμενων H^+ μπορεί να απομακρύνει, και άρα να διατηρήσει το pH αναλλοίωτο.

1) Αντίδραση με ανθρακικές ρίζες

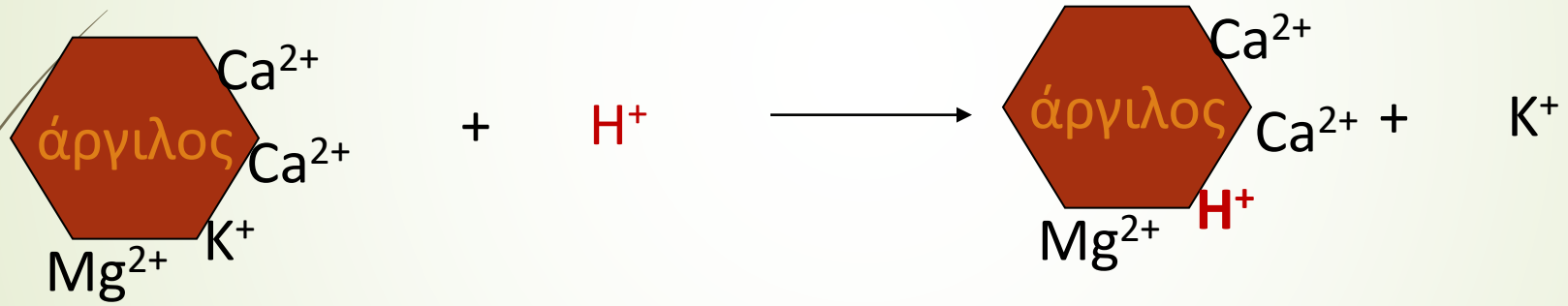
Ο ασβεστίτης ή δολομίτης που τυχόν περιέχει το έδαφος (όπως συμβαίνει με τα περισσότερα ελληνικά εδάφη) καταναλώνει πλεονάζοντα H^+ του διαλύματος με κόστος τη δική του διαλυτοποίηση.

$$CaCO_3 + 2\ H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$

Αυτήν την επίδραση εκμεταλλευόμαστε όταν θέλουμε να αυξήσουμε το pH ενός όξινου εδάφους. Εφαρμόζουμε $CaCO_3$, που είναι άφθονο, μέχρι να καταναλωθεί όλη η περίσσεια H^+. Συχνά χρησιμοποιείται και CaO (καυστικός δομικός ασβέστης) που είναι ακόμα φθηνότερος.

2) Ανταλλαγή κατιόντων στα κολλοειδή

Τυχόν πλεονάζουσες ποσότητες H^+ στο εδαφικό διάλυμα θα αλλάξουν την ισορροπία μεταξύ στερεών επιφανειών και διαλύματος. Θα προσροφηθούν H^+ στη θέση βασικών κατιόντων, τα οποία θα αποσπαστούν στο διάλυμα. Όσο περισσότερες οι επιφάνειες που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση (όσο μεγαλύτερη η ΙΑΚ) τόσο περισσότερα H^+ θα ανταλλαγούν.



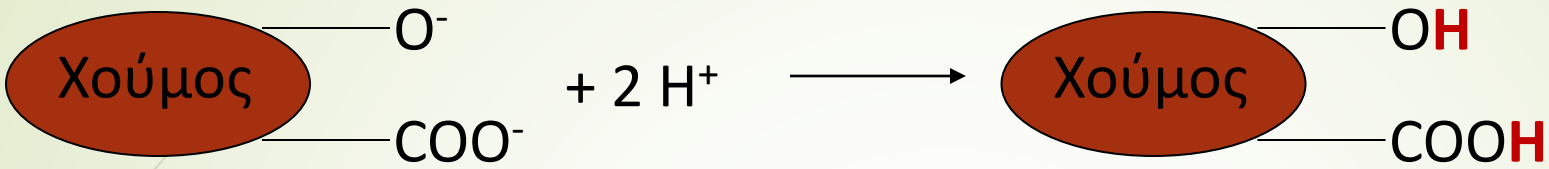
Προσροφημένα βασικά κατιόντα

Οξύτητα στο διάλυμα

Το H^+ ανταλλάσσει βασικό κατιόν και έτσι η οξύτητα απομακρύνεται από το διάλυμα και το pH διατηρείται.

3) Αντιδράσεις με ενεργές ομάδες του χούμου

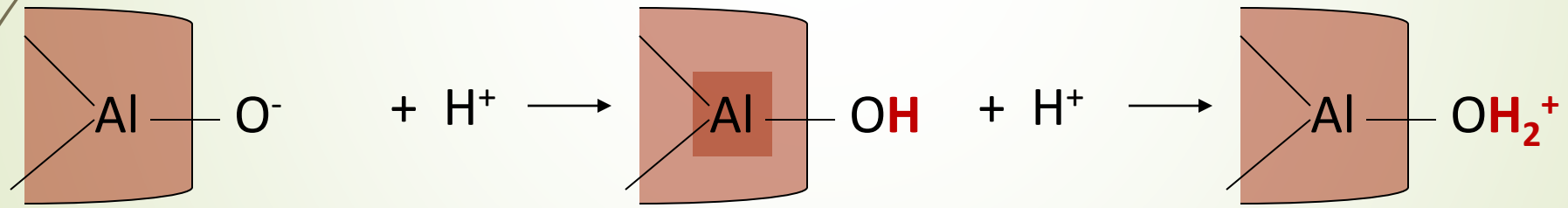
Οι ενεργές ομάδες του χούμου προσροφούν H^+ με παρόμοιο τρόπο όπως παραπάνω, με κόστος τη μείωση του αρνητικού του φορτίου (ή της ΙΑΚ)



Έτσι καθώς μειώνεται το pH (προστίθεται H^+) μειώνονται οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις του χούμου και μειώνεται και η ΙΑΚ.

4) Αντιδράσεις με υδροξείδια Fe και Al

Ομοίως και στα υδροξείδια Fe και Al. Μόνο που εδώ η πρωτονίωση θα συνεχιστεί μέχρι και το σχηματισμό θετικού φορτίου στις επιφάνειες.



Κρύσταλλος οξειδίου Al αρνητικά φορτισμένος

Κρύσταλλος ουδέτερος

Κρύσταλλος θετικά φορτισμένος

5) Υδρόλυση ορυκτών

Η υδρόλυση ορυκτών καταναλώνει H^+ με ταυτόχρονη απελευθέρωση βασικών κατιόντων στο διάλυμα με κόστος την χημική αποσάθρωση του ορυκτού.

$$\underset{\text{Μικροκλινής}}{2KAlSi_3O_8} + 2H^+ + 9H_2O \longrightarrow \underset{\text{Καολινίτης}}{Al_2Si_2O_5(O\mathbf{H})_{\mathbf{4}}} + 2K^+ + 4\mathbf{H_4}SiO_4$$

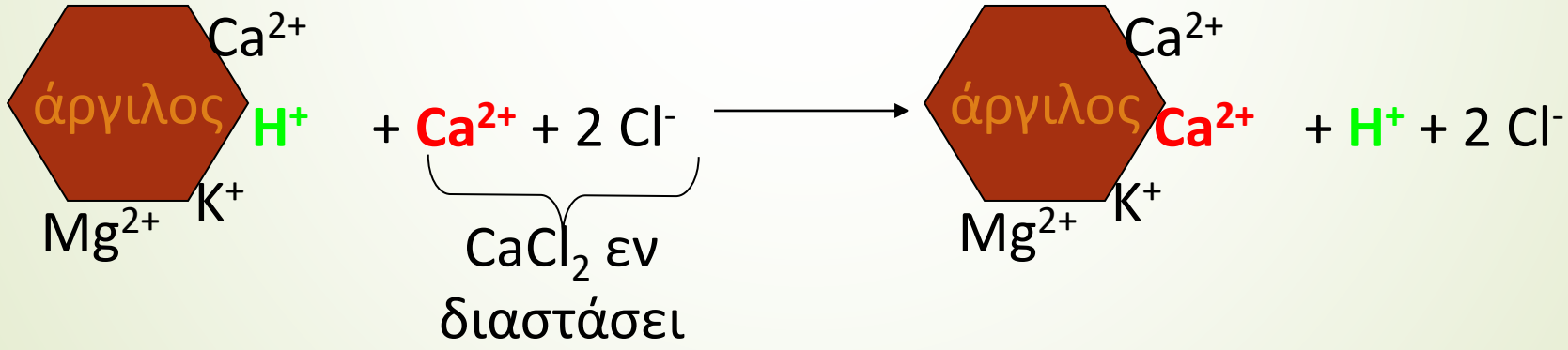
Από τα παραπάνω βγαίνει το συμπέρασμα ότι η ρυθμιστική ικανότητα ενός εδάφους είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο:

- Περισσότερο $CaCO_3$ περιέχει
- Μεγαλύτερη η ΙΑΚ
- Μεγαλύτερη η περιεκτικότητα σε Ο.Ο.
- Μεγαλύτερη η περιεκτικότητα σε υδροξείδια Fe και Al

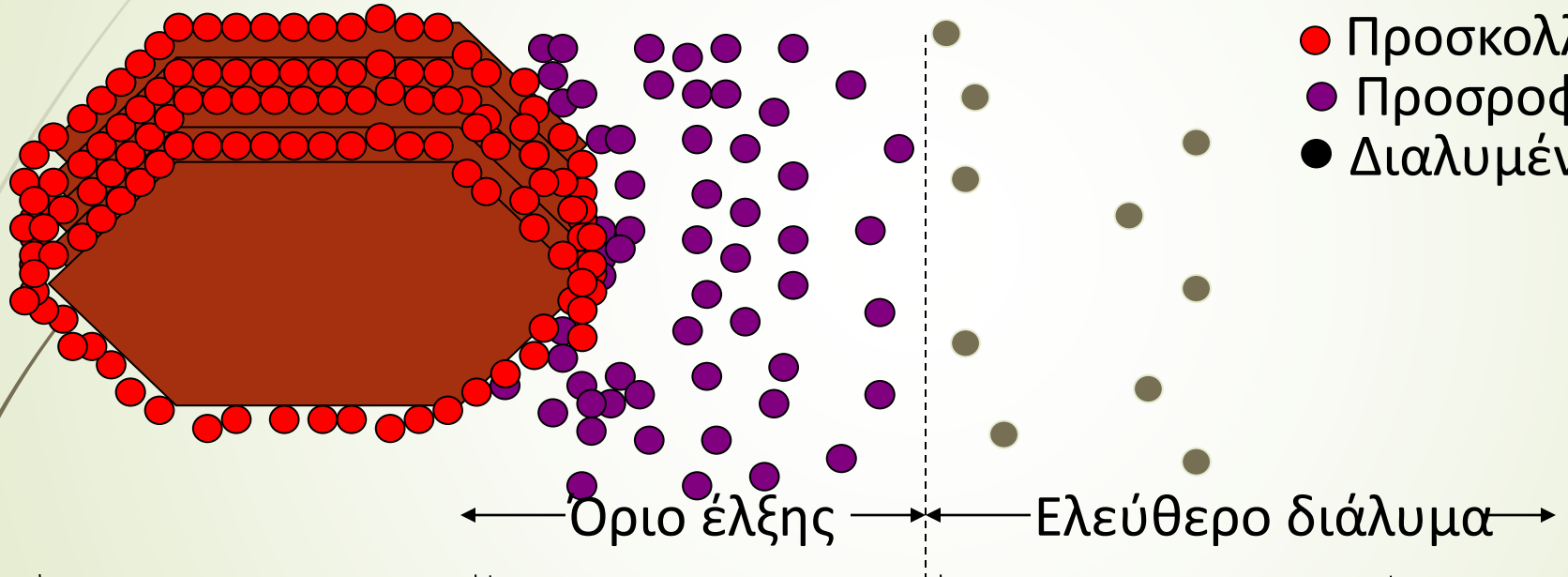
Είδη οξύτητας

Ενεργή οξύτητα: Αναφέρεται στο pH που καταγράφει τη $[H^+]$ στο διάλυμα μόνο. Μετριέται σε αιώρημα H_2O με έδαφος (συνήθως 1:1 ή 1:2,5).

Εναλλακτική οξύτητα: Αναφέρεται στο pH που καταγράφει τα H^+ που βρίσκονται προσροφημένα στα κολλοειδή και είναι *εύκολα ανταλλάξιμα.* Μετριέται σε αιώρημα αραιού ουδέτερου άλατος (πχ $CaCl_2$ 0,01 M) με έδαφος (συνήθως 1:1 ή 1:2,5).



Υπολειμματική οξύτητα: Αναφέρεται στο pH που καταγράφει τα H^+ που βρίσκονται απορροφημένα στα κολλοειδή και είναι *μη ανταλλάξιμα.*
Αυτή η $[H^+]$ δεν καταγράφεται με κάποια μέτρηση pH σε οποιοδήποτε αιώρημα, αλλά αναφέρεται στην οξύτητα που θα πρέπει να εξουδετερωθεί όταν ασβεστώνεται το έδαφος. Είναι ιδιαίτερα μεγάλη σε όξινα εδάφη.



Υπολειμματική οξύτητα
πχ 2 tn ασβέστη ανά στρέμμα

Εναλλακτική οξύτητα
Πχ 2 kg ασβέστη ανά στρέμμα

Ενεργή οξύτητα
πχ 200 g ασβέστη ανά στρέμμα

- Περιοριστικός παράγοντας **σε όξινα εδάφη** για την ανάπτυξη των φυτών είναι **η συγκέντρωση Al^{3+} κυρίως** και όχι η συγκέντρωση H^+.
- Σε ισχυρά όξινα εδάφη (pH = 4,0-5,5) το H^+ συγκρατείται ισχυρά από την οργανική ουσία και τα αργιλικά ορυκτά, διότι σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς και επομένως ελάχιστα συνεισφέρει στην οξύτητα του εδαφικού διαλύματος.
- **Σε μετρίως όξινα εδάφη** δεν έχουμε Al^{3+} αλλά υδροξυλιωμένα αργίλια ($Al(OH)^{3+}$, $Al(OH)^{2+}$). Στην περίπτωση αυτή **η συνεισφορά του H^+ είναι μεγαλύτερη**, διότι συγκρατείται λιγότερο ισχυρά σε θέσεις μη μόνιμων φορτίων και διότι μειώνεται το ποσοστό των ενωμένων με ομοιοπολικούς δεσμούς υδρογόνων (H^+) των οργανικών ομάδων.
- **Λόγω της τοξικότητας του διαλυτού Al^{3+} στα φυτά, το pH εδαφών πλούσιων σε αργιλικά ορυκτά πρέπει να διατηρείται πάνω από 6,5**.

Τοξικότητα Al

- Όπως προαναφέρθηκε, το κυριότερο πρόβλημα στα όξινα εδάφη είναι η τοξικότητα Al. Το Mn και ο Fe μπορεί επίσης να προκαλέσουν τοξικότητες, διότι γίνονται περισσότερο αφομοιώσιμα σε όξινες συνθήκες.
- Σε πολύ όξινο εδαφικό pH, το Al^{3+} μπορεί να είναι παρόν σε συγκεντρώσεις που είναι τοξικές για τα φυτά. Η διαλυτότητα του Al είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH.
- Η παρουσία Al εμποδίζει την ανάπτυξη των ριζών και την πρόσληψη P.

- Γιατί τα Al3+ ονομάζονται «όξινα»;
- Τα Al3+ στο εδαφικό διάλυμα περιβάλλονται από 6 μόρια νερού (οκταεδρική σύνταξη).
- Το υψηλό θετικό φορτίο των Al^{3+} απομακρύνει ηλεκτρόνια από το O του H_2O.
- Αυτό κάνει το H_2O περισσότερο όξινο.
- Η διεργασία αυτή καλείται **“υδρόλυση Al”.**
- Τα Fe^{3+} συμπεριφέρονται όπως και τα Al^{3+}.

Σχετικά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής

- **Στα κατακλυζόμενα εδάφη**, η περίσσεια e- ανάγει ιόντα υδρογόνου H^+, σύμφωνα με την αντίδραση: $2H^+ + 2e- \Rightarrow H_2$ με αποτέλεσμα την **αύξηση του pH**.
- **Σε οξειδωτικά περιβάλλοντα** όμως έχουμε παραγωγή ιόντων υδρογόνου με αποτέλεσμα τη **μείωση του εδαφικού pH.**

ΠΗΓΕΣ

- Η παρουσίαση αυτή βασίστηκε
- στις Παραδόσεις του Καθηγητή Νικολάου Μουστάκα
- Στο αναρτημένο υλικό στο e-class του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, από τους: Δημήρκου Ανθούλα & Βασίλειο Αντωνιάδης
- Στο σύγγραμμα: Έδαφος – Διαχείριση – Περιβάλλον, Σινάνης Κων/νος, Καθηγητής ΕΛΜΕΠΑ