

DEBRECENI EGYETEM
AGRÁRTUDOMÁNYI CENTRUM
MEZŐGAZDASÁGTUDOMÁNYI KAR
AGROKÉMIAI ÉS TALAJTANI TANSZÉK

NÖVÉNYTERMESZTÉSI ÉS KERTÉSZETI TUDOMÁNYOK
DOKTORI ISKOLA

Doktori iskola vezető:

Dr. Győri Zoltán
MTA doktora

Témavezetők:

Dr. Filep György †
MTA doktora

Dr. Csubák Mária
Egyetemi docens

Dr. Kátai János
Egyetemi tanár

TALAJOK SAV-BÁZIS ÉRZÉKENYSÉGÉNEK ÉRTÉKELÉSE

Készítette:

Rékási Márk

DEBRECEN

2007.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2. 1. A talajsavanyodás okai	6
2. 2. A savanyú talajok előfordulása	10
2. 3. A talajsavanyodás következményei	12
2. 4. A talajok pH-értékének mérése	15
2. 5. Savanyúságformák a talajban	17
2. 6. A sav-bázis pufferképesség	20
2. 7. A pufferképesség mérése	30
2. 8. A puffer-reakciók kinetikája	32
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	34
3. 1. A talajminták	34
3. 2. A talajok fizikai és kémiai paramétereinek vizsgálata	34
3. 3. A talajok kationcsere kapacitásának és kicserélhető kationjainak meghatározása	34
3. 4. A titrálási görbék felvétele	35
3. 4. 1. A sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterek	36
3. 5. pH-sztat titrálás automata mérőberendezéssel	39
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS	42
4. 1. A talajminták néhány fizikai és kémiai jellemzője	42
4. 2. A pufferképesség mérése potenciometrikus titrálási görbék alapján	47
4. 2. 1. A titrálási görbék általános jellemzése	47
4. 2. 2. A sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterek	49
4. 2. 2.1. A titrálási görbék leíró függvények	49

4. 2. 2. 2. pH-sztat állapot eléréséhez szükséges sav és lúg mennyisége és kapcsolata a talajparaméterekkel.....	58
4. 2. 2. 3. A pufferképesség és a talajtulajdonságok kapcsolata különböző sav- és lúgterhelési szinteken és pH-értékeken.....	60
4. 2. 2. 3. 1. Puffer-rendszerek szerepe a különböző sav- és lúgterhelési szinteken.....	62
4. 2. 2. 3. 2. Puffer-rendszerek szerepe a különböző pH értékeken.....	68
4. 2. 3. A talajok pufferképesség-értékei és az egyes talajtulajdonságok kapcsolata.....	71
4. 2. 4. A potenciometrikus titrálási görbék alapján számított pufferképességet jellemző paraméterek – Összefoglalás.....	80
4. 3. A sav-bázis puffer reakciók kinetikai vizsgálata automata mérőberendezéssel.....	81
4. 3. 1. A mérés időtartamának hatása a mérés eredményére.....	81
4. 3. 2. A talajtulajdonságok és a protonátmeneti reakciók kinetikai paramétereinek kapcsolata.....	85
4. 3. 3. A CO ₂ mérést befolyásoló szerepe a pH = 8,2-re történő titrálásnál.....	92
4. 3. 4. A hidrolitikus aciditás mérése pH-sztat titrálással.....	94
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	102
5. 1. A pufferképességet jellemző paraméterek.....	102
5. 2. A pH-sztat titrálás.....	106
SUMMARY.....	110
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	117
FELHASZNÁLT IRODALOM.....	118
FÜGGELÉK.....	127

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

A talaj a levegővel és a vízzel együtt egyrészt a természeti környezet, a bioszféra egyik alkotóeleme, másrészt, mint termőföld a mezőgazdaság legfontosabb termelőeszköze, megújítható természeti erőforrás, mely nemzeti vagyunk 1/5-ét képezi. A modern társadalom életfeltételei, fejlődése közvetlenül kapcsolódik a talajhoz és annak funkcióihoz, hiszen alapvető igénye:

- a lakosság ellátása megfelelő mennyiségű és minőségű élelmiszerrel;
- biztosítani a jó minőségű ivóvizet, tiszta levegőt;
- biztosítani a kellemes környezetet, tájat, életközösségeket (KÁDÁR, 1998).

Ezen funkciók ellátása sérülhet, ha a talaj természetes, vagy mesterséges hatások révén elsavanyodik. A talajsavanyodás, és a savanyú talajok termőképességének fokozása világméretű probléma. A savanyú talajok a földfelszín 30%-át teszik ki. A probléma kezelése mind környezetvédelmi, mind mezőgazdasági szempontból fontos: egyrészt a természetes ökoszisztémák védelme, másrészt a mezőgazdasági művelés alatt álló területek termőképességének megőrzése érdekében. Világszerte ezeknek a területeknek a gazdasági produkciója 129 milliárd USA dollár (UEXKÜLL - MUTERT, 1995). Magyarországon különösen nagy volumenű ez a probléma, hiszen a savanyodásra erősen, közepesen és mérsékelten érzékeny savanyú talajok az ország területének 42%-át, a feltétlenül meszezésre szoruló erősen és közepesen savanyú talajok 13%-át borítják, azaz az ország területének több, mint fele érintett (KÁDÁR, 1998).

A probléma kezelésének fontos alapja a talajok sav-bázis pufferképességének jobb megismerése, megértése. A talajok pufferképessége ismeretének mind savas és mind lúgos pH-tartományban jelentősége van. A savakkal szembeni ellenálló-képesség a légköri savas ülepedés, a savanyító műtrágyák, stb. szempontjából meghatározó. A pH-t növelő hatásokkal szembeni tompítóképesség meghatározása viszont a talajjavító meszezés pontos kivitelezése szempontjából nélkülözhetetlen jelentőségű. A pufferképesség meghatározására sokféle módszer létezik. Egymáshoz és a különböző talajtulajdonságokhoz való viszonyuk azonban nem tisztázott részletesen.

„A talajok sav- és bázispufferoló képességét legegyszerűbben a talajszuszpenzió potenciometriás titrálásával nyert görbékkel jellemezhetjük. A vizsgálati eredményeket és a levonható következtetéseket azonban lényegesen befolyásolja:

- a szuszpenzió készítésének módja /milyen a talaj:oldat arány, desztillált vízzel vagy sóoldattal készült-e a szuszpenzió, illetve a CO₂-ot eltávolítottuk-e a rendszerből, stb./

- a titrálás kivitele /mérési pontok száma, az egyensúly kialakulásához biztosított idő/, és

- a görbék értékelésének módszere.

Ezért a legalkalmasabb kísérleti feltételek megállapítása és az értékelési elvek továbbfejlesztése különösen fontos feladat.” (FILEP, 1991)

A fentiek alapján a célunk volt a talajok sav-bázis titrálási görbéinek értékelésére alkalmas legfontosabb módszerek bemutatása és az általuk nyerhető, a talajok sav-bázis pufferképességét, érzékenységét jellemző paraméterek vizsgálata.

- Az egyes módszerekkel, különböző sav-, lúgterheléseknél és pH-értéken kapott pufferképesség-értékek megfeleltethetősége az irodalom szerint hozzájuk rendelhető puffer-reakciókkal, illetve az ezek mögött álló talajalkotókkal.

- A sav-pufferoló és a bázis-pufferoló képesség értékének összefüggése ugyanazon számítási módszernél.

- Az egyes számítási módszerek a gyakorlati felhasználhatóság, alkalmazhatóság szempontjából való megfelelése.

A pH-sztat titrálások segítségével be kívánjuk mutatni a sav-bázis puffer-reakciók kinetikáját, megvizsgáltuk:

- A mérési eljárás körülményeinek, beállításainak hatását a mérés eredményére

- Az irodalomban leírt mérési eljárás és kiértékelési módszerrel kapott kinetikai paraméterek és a talajparaméterek kapcsolatát, illetve a háttérben álló folyamatokat.

- A lúgos titrálás eredményeinek és a talajjavító meszezés szempontjából fontos hidrolitikus aciditásnak a viszonyát.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2. 1. A talajsavanyodás okai

A talajok elsavanyodásának okai végső soron három folyamatcsoportba sorolhatók. Ezek a talajban lejátszódó természetes folyamatok, a savas légköri ülepedésből származó, és a földhasználat következtében kialakuló savterhelés (2-1. táblázat).

2-1. táblázat. A talajsavanyodás okai (ROWELL - WILD, 1985)

Forrás		kg H ⁺ /ha/év	Szerzők
Természetes	CO ₂ a talajban (pH>6,5 meszes talajok)	7,2-12,8	BREEUSMA - DE VRIES (1984)
	Szerves savak a savanyú talajokban	0,1-0,7	BREEUSMA - DE VRIES (1984)
Savas ülepedés	Nedves ülepedés	0,3->1,0	FOWLER et al. (1985)
	Száraz ülepedés	>0,3->2,4	FOWLER et al. (1985)
	NH ₃ és NH ₄ ⁺ oxidáció	0,7	GOULDING - POULTON (1985)
Földhasználat	Fémion eltávolítás a növényzettel	0,5-2*	BREEUSMA - DE VRIES (1984)
	NH ₄ ⁺ oxidáció (mezőgazdasági talajok) és kimosódás	4-6	GASSER (1985)
	Szerves anyagból származó N és S oxidáció és kimosódás	0-10**	BREEUSMA - DE VRIES (1984), VAN BREEMEN et al. (1984)

*a NH₃ és NH₄⁺ figyelembevétele nélkül, **magas érték csak a növényzet eltávolítása után

A talajok elsavanyodása nem csak az emberi tevékenységre vezethető vissza. A savanyodást okozó folyamatok a talajban természetes körülmények között is végbe mennek (ROWELL - WILD, 1985; KRUG - FRINK, 1983; RECHINGL - SPARKS, 1985).

Az emberi beavatkozások két nagyobb csoportra oszthatók. Egyrészt a földhasználat következtében kialakuló problémákra, másrészt az ipari tevékenységből származó szennyezésre. Az első csoportba tartozik a területhasználat megváltoztatása, ami befolyással van a terület anyagforgalmára, így a növényi maradványok mennyiségére, eloszlására, kémiai összetételére és az ehhez kapcsolódó lebomlási folyamatokra. Az agrotechnika (talajművelés) megváltozása szintén befolyásolhatja az anyagforgalmat, elősegítheti a tápanyagok kilúgzódását. A nem megfelelő műtrágyázás

szintén savanyodást okozhat (STUMPE - VLEK, 1991; PUSZTAI, 1977). A savanyúan hidrolizáló, vagy fiziológiailag savanyú (pl.: ammónium-szulfát) műtrágyák túlzott használata és a savanyító hatást ellensúlyozó, mésztartalmú anyagok egyidejű alkalmazásának elmulasztása vezethet a káros következményekhez (PUSZTAI, 1978; BLASKÓ – ZSIGRAI, 1994; BLASKÓ, 1983). SZALKAI et al. (1989) megállapította, hogy barna erdőtalajon már közepes (200 kg/ha/év NPK) mértékű műtrágyázás is 1-1,5 egység pH-csökkenést okozott 8-10 év alatt.

Részen az ipar is hozzájárul a szennyvízzel, az iszapokkal és a hulladékkal a talajba jutó savanyító anyagokhoz. Az egyik legközismertebb szennyező forrás az iparból, a közlekedésből és egyéb tevékenységekből származó légköri savas ülepedés (VÁRALLYAY et al., 1986).

A természetes okok között szerepelhet a savanyú (karbonátmentes, bázisszegény) talajképző kőzet, de ide tartoznak a növényi élettevékenység során lejátszódó folyamatok: a gyökérlégzés, a gyökérsavak kiválasztása. A növényi metabolizmus során a citoplazmában szerves savak keletkeznek, melyek disszociálnak. A képződött főleg H⁺ ionok a sejtplazma pH értékének állandó szinten tartása érdekében a talajoldatba transzportálódnak. Ezzel egyidejűleg a töltésegyensúly fenntartása érdekében a növény a talajoldatból kationokat vesz fel, így környezete pH értékét csökkenti (KIRKBY, 1968; THYLL, 1996; BOLAN et al., 2005). A növényi tápanyagfelvétel annál nagyobb mértékben befolyásolja a talaj kémhatását, minél kisebb annak pufferképessége (SCHALLER, 1986). Bizonyos termesztett, Al-toleráns növényfajták (búza, árpa, kukorica, borsó) állományai képesek tápoldatuk pH-értékének megemelésére is, amely által az alumínium toxicitását csökkentik (FOY, 1988; FOY et al., 1965). A talajok természetes savanyodásához járulnak hozzá a szerves maradványok elbomlásakor megjelenő vegyületek, mint pl. a CO₂, a humuszsavak és egyéb szerves savak és bomlástermékek. Az elsavanyodást fokozhatja a lefelé irányuló vízmozgás következtében kialakuló kilúgzódás, ami a talaj puffer-komponenseinek veszteségéhez vezethet. Továbbá ide tartozik még a természetes légköri savas ülepedés.

A talajokban a protonmérleget a protontermelő és protonfogyasztó folyamatok együttesen határozzák meg (2-2. táblázat).

A talaj savanyodása legszemléletesebben a pH változásával jellemezhető. VAN BREEMEN et al. (1984) azonban ezt a folyamatot a talaj kicserélhető bázisai

menyiségének, illetve a savtompító-képességnek a csökkenésével jellemezték. De felfogható a savak felhalmozódásaként, ami viszont a bázistompító-képesség megnövekedését jelenti (KRUG - FRINK, 1983).

2-2. táblázat. Protontermelő és fogyasztó folyamatok szárazföldi és vízi ökoszisztémákban (VAN BREEMEN et al., 1984)

Protontermelő folyamatok		Protonfogyasztó folyamatok
Légköri ülepedés	$H^+(aq(es\acute{o}/oda foly\acute{a}s)) \leftrightarrow H^+(aq(talajoldat))$	Elfolyás
Kationok asszimilációja	$M^{n+}(aq) + nR-OH(org) \leftrightarrow (R-O)_nM(org) + nH^+(aq)$	Kationok mineralizációja
Anionok mineralizációja	$nH_2O + R_n-A(org) \leftrightarrow nR-OH + A^{n-}(aq) + nH^+(aq)$	Anionok asszimilációja
Savak disszociációja	$H_nA(aq) \leftrightarrow A^{n-}(aq) + nH^+(aq)$	Anionok protonálódása
Oxidáció	$Red(aq, s, g) + mO_2 + nH_2O \leftrightarrow Ox^r(aq, s, g) + rH^+(aq)$	Redukció
Fém-oxidok képződése	$M^{n+}(aq) + 1/2nH_2O \leftrightarrow 1/2nM_{2/n}O(s) + nH^+(aq)$	Fém-oxidok mállása
Anionos komponensek mállása	$NO_{(m+n)}(s) + mH_2O \leftrightarrow NO^{2m-}_{(2m+n)}(aq) + 2mH^+(aq)$	Anionos komponensek képződése

CONYERS et al. (1995) a talaj pH-értékének változására a következő lúgtermelő (azaz egyúttal savfogyasztó) folyamatokat ítélte meghatározónak az általa vizsgált talajoknál: ammonifikáció, Mn-oxidok redukciója, szerves anionok oxidációja és SO_4^{2-} adszorpció. A fontosabb savtermelő (azaz egyúttal lúgfogyasztó) folyamatok: nitrifikáció, Mn^{2+} -oxidációja és a szerves kén oxidációja.

DE VRIES és BREEUWSMA (1987) a C, a N, a S és a kationok elemforgalmához kapcsolódó H-transzfer folyamatokat elemezte. A savanyodás eredetét a talajból kimosódó anionok révén határozták meg. A gyenge savak bázisai (HCO_3^- , $RCOO^-$) a természetes forrás által okozott savanyodás, míg az erős savak bázisai (NO_3^- , SO_4^{2-}) az emberi eredetű beavatkozás jelei.

Magyarországon a savterhelések a nyolcvanas évek elején a 2-3. táblázatban látható módon alakultak. Bár a táblázatban közölt adatok szerint a légköri ülepedésből származó savterhelés egy nagyságrenddel kisebb, mint a mezőgazdasági eredetű, mégis ez hívta fel a figyelmet a talajsavanyodás problémájára. Az első jelentés a savas esőkről az 1950-es évek közepén jelent meg (BARETT - BRODIN, 1955) és az azóta eltelt idő

alatt az egész világra nézve jelentős környezetvédelmi problémává vált (EPA, 1983; ROBARGE - JOHNSON, 1992; GZYL, 1999).

2-3. táblázat. Becsült savterhelések Magyarországon (MURÁNYI - RÉDLY, 1987)

Savterhelés forrása		Becsült átlagos savterhelés (kmol/ha/év)	Közömbösítéshez szükséges CaCO ₃ kg/ha**
NH ₄ NO ₃ műtrágya	118 kg N/ha*	5,1	252
Karbamid műtrágya	118 kg N/ha*	5,8	286
Szuperfoszfát	78 kg P ₂ O ₅ /ha*	0,5	24
Savas eső	573 mm	0,2	9
Teljes légköri ülepedés		max. 2,0 (stressz)	90

*Magyarország szántó-, kert-, gyümölcsös-, és szőlőterületére felhasznált átlagos műtrágyahatóanyag (1983); **Sarkadi, 1975

A légköri ülepedésből származó savanyodásért a nitrogén és kén vegyületei tehetők felelőssé (BAKER et al., 1977). Magyarországon a csapadék átlagos pH-ja 4,67 volt az 1978/82-es időszakra vonatkozóan, ami tízszer savasabb a levegőkémiában semlegesnek tekintett 5,6-os értéknél (MÉSZÁROS, 1984; HORVÁTH - MÉSZÁROS, 1986). Észak-Amerikában pH = 4 átlagértéket és akár 2,1-es szélső értéket is feljegyeztek (LIKENS - BORMANN, 1974).

Az összes savas ülepedés Magyarországon 0,21 g/m²/év értéket tesz ki hidrogénion egyenértékben, ami a 2-3. táblázatban szereplő értéktartomány felső részébe esik. A tendencia azonban 1963-80 között a csapadék-pH kis mértékű emelkedését jelezte. Ez azonban nem volt szignifikáns (HORVÁTH, 1981). A csapadékra vonatkozó átlagadatok felhasználhatóságát rontja, hogy a légköri ülepedés mennyisége és minősége, kémiai összetétele igen nagy térbeli és időbeli variabilitást mutat (VÁRALLYAY et al., 1986).

SVERDRUP és WARFVINGE (1995) megállapították, hogy a savas légköri ülepedés a felelős a talaj kémiai változásaiért Svédország erdős területeinek több mint 75%-án. Vizsgálataik szerint ennek hatására a fák növekedési üteme akár 20%-kal is visszaeshet. A légköri szennyezés jelentős csökkentésével is 50-300 év szükséges, míg a talaj bázistelítettsége eléri a történelmi átlagot.

Az utóbbi évek tendenciáját elemezve egy norvég felmérés már kimutatta a kén ülepedés mértékének csökkenésével párhuzamosan a felszíni vizek pH értékének emelkedését (SOLBERG et al., 2004). Ugyanakkor a légköri savas ülepedés jövőbeli jelentőségével és mértékével foglalkozó tanulmányok megállapítják, hogy a probléma

az elkövetkező évtizedekben különösen meghatározóvá válik Kelet-Ázsiában és az USA bizonyos részein. Ez a változás főként a NO_x vegyületek kibocsátásának növekedésével magyarázható (SANDERSON et al., 2006; KIM – CHO, 2003).

A talajok elsavanyodása természetes folyamatok következménye, de az emberi tevékenység szintén elősegíti ezt a jelenséget és ez feltehetően a jövőben is fennáll majd.

2. 2. A savanyú talajok előfordulása

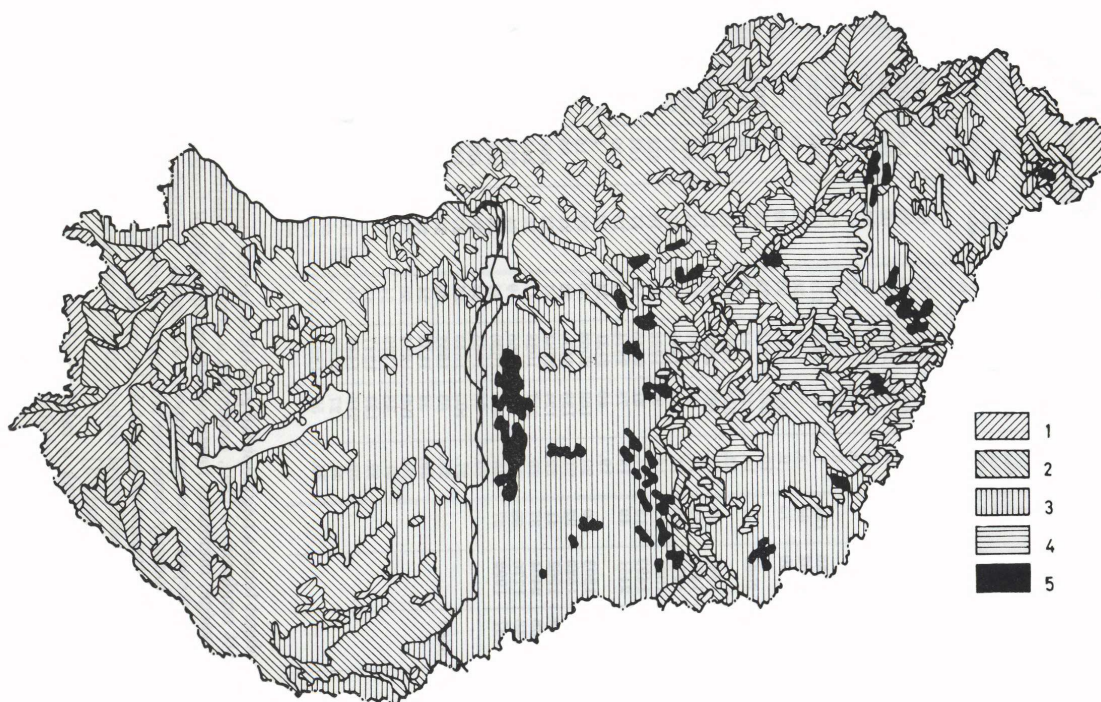
A savanyú talajok ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 5,5$ a felszíni rétegben) világviszonylatban a szárazföldi területek 30%-át foglalják el. Ez mintegy 3950 millió hektár. Ennek 67%-a erdős terület, 18%-a szavanna, vagy füves vegetáció és csak 4,5%-a (179 millió ha) áll művelés alatt. Ezen területek gazdasági produkciója évente 129 milliárd USD (UEXKÜLL - MUTERT, 1995).

BUZÁS et al. (1986) az 1977-83-as időszakra vonatkozóan a magyarországi talajok pH-értékének változását vizsgálták. Megállapították, hogy a $\text{pH}_{\text{KCl}} < 6$ talajok részaránya 7%-kal nőtt a magasabb, főként $\text{pH}_{\text{KCl}} > 7$ területek rovására. A karbonátmentes talajokat külön vizsgálva pedig megállapították, hogy a $\text{pH}_{\text{KCl}} < 5,5$ talajok aránya 6%-kal nőtt.

Magyarországon a talajok 13,3% *erősen savanyú* (2-1 ábra). Ezek a talajok főként az Alpoknál, az Északi Középhegységben, a Rába és a Szamos üledékteraszain találhatók. A talajok 42,5%-a *gyengén savanyú*. Ilyen talajok a Dunántúli Középhegységben, az Északi Középhegységben, a Nyírségben, és a Tisza valamint mellékfolyói üledékén és a Kisalföldön fordulnak elő. Az országban a talajok 38,3%-a *felszíntől karbonátos*. Ezek a Duna-Tisza közén és a Duna menti löszön találhatóak. Szintén itt találhatóak a *felszíntől karbonátos szikes talajok*, részesedésük 1,7%. A *felszíntől nem karbonátos szikesek* (4,2%) a Tiszántúlon fordulnak elő (STEFANOVITS, 1963; VÁRALLYAY et al., 1979; VÁRALLYAY et al., 1980, VÁRALLYAY et al., 1985).

A savanyú kémhatású területek Magyarország mezőgazdaságilag művelt területének 14,3%-át adják (SZABOLCS - VÁRALLYAY, 1978). A fenti kategóriák kialakításánál a vízben és 1 mol/dm³ KCl-ban mért pH-t, a hidrolitikus és a kicserélhető

savanyúságot, a CaCO_3 -tartalmat a lúgosságot és szóda-lúgosságot vették figyelembe. A Magyarország termőhelyi adottságait meghatározó talajtani tényezők 1:100000 méretarányú térképén a talajfolt kódjében a negyedik szám mutatja a talaj kémhatását és mészállapotát.



2-1. ábra. Magyarország talajainak kémhatás és mészállapot térképe. Az 1:100000 méretarányú térkép egyszerűsített vázlata. 1. Erősen savanyú talajok. 2. Gyengén savanyú talajok. 3. Szénsavas meszet tartalmazó talajok. 4. Nem felszíntől karbonátos szikes talajok. 5. Felszíntől karbonátos szikes talajok. (VÁRALLYAY et al., 1980)

A fenti térképhez kapcsolódóan Magyarország talajainak savtompító-képesség szerinti besorolása is elkészült. Ezt a munkát reprezentatív talajminták titrálási görbéinek elemzésére alapozva valósították meg (VÁRALLYAY et al., 1986). A sav-pufferképesség szempontjából felállított kategóriák a következők: 1. Erősen savanyú talajok. Savas behatásokra további savanyodással alig reagálnak (Magyarország területének 13%-a). 2. Savanyodásra erősen érzékeny, kis pufferkapacitású talajok (14%). 3. Savanyodásra közepesen érzékeny, közepes pufferkapacitású talajok (5%). 4. Savanyodásra mérsékelten érzékeny, nagy pufferkapacitású talajok (23%).

5. Savanyodásra kevésbé érzékeny (nem felszíntől karbonátos szikes) talajok (4%).
6. Savanyodásra nem érzékeny, felszíntől karbonátos talajok (41%).

MURÁNYI és RÉDLYNÉ (1986) a magyarországi talajokat reprezentáló mintakollekció titrálási görbéinek alapján három csoportra osztotta a talajokat: karbonátos talajok, erősen savanyú láptalajok, nem karbonátos ásványi talajok.

A fenti adatok ismeretében kimondhatjuk, hogy a talajsavanyodás problémája az érintett terület nagyságát tekintve világméretű és hazánkban igen nagy jelentőséggel bír.

2. 3. A talajsavanyodás következményei

A talajok elsavanyodásával és ennek a talajtulajdonságokra gyakorolt hatásával, több éves, vagy évtizedes időszakokat elemezve számos tanulmány foglalkozik (FALKENGREN-GRERUP et al., 1987; NILSSON - TYLER, 1995; BLAKE, et al. 1999; KUYLENSTIERNA - CHADWICK, 1991; TAMM - HALLBÄCKEN, 1988; JOHNSON, et al. 1988; BLAKE et al., 1994; ZHAOHUA DAI et al., 1998). A vizsgált területek mindegyikén, függetlenül a vizsgált időszaktól és a területek egyéb – talajtani, földrajzi, növényzeti – tulajdonságaitól a talaj pH értékének csökkenését figyelték meg. Ezzel párhuzamosan feljegyezték a kicserélhető bázisok mennyiségének és a kationcsere kapacitásnak a csökkenését, valamint az alumínium növekvő szerepét az adszorpció komplexumban.

A talaj pH-jának csökkenése az alábbi káros következményekkel járhat:

- Az ásványi részek **mállásának** fokozódása (esetleg szabad Al és Fe felszabadulása).

- A növényi tápanyagok **kilúgzódása**. LIU et al. (1990) kimutatta, hogy a savasabb oldatok több kationt mosnak ki a talajból, azonban a tízszer savasabb (pH = 4,9 a pH = 3,9-hez képest) oldat csak kétszeres mennyiségű kationt távolít el. SINGH et al. (1980) viszont savanyú podzoltalajokat pH = 5,6 és pH = 4,3 oldatokkal „esőztetve” nem tudott ilyen nagymértékű különbséget kimutatni a kationok kilúgzódásában. LIKENS et al. (1996) kimutatták, hogy a talajra jutó víz pH-jának már kismértékű csökkenése is jelentős kalcium és magnézium veszteséget okozott a talaj adszorpció komplexumában.

A savanyodás csökkenti a kationcsere kapacitást, ami a pufferképesség csökkenésével jár. A kationmegkötő helyek számának csökkenésével a kationok (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) kimosódása fokozódik. A savanyodás extrém esetben podzolosodáshoz vezet (RECHINGL - SPARKS, 1985). A pH csökkenésével a talaj anionadszorpciós képessége megnő. Ez a jelenség az $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ arány növekedésével nő (PETERSEN, 1980).

JOZEFACIUK et al. (2000) eredményei azt bizonyítják, hogy a talajok extrém mértékű pH-változásával párhuzamosan a talajok felülete és az adszorpciós energia is csökken. A közepes és magas energiájú kötőhelyek száma fogy, míg az alacsonyaké emelkedik, tehát a kötőerők meggyengülnek. Ezzel a víz jobban hozzáférhetővé válik ugyan a növények számára, mennyisége azonban lecsökken és a toxikus anyagok mennyisége is megnő.

A savas csapadék következtében - vagy a csapadék hatására a savanyú talajból - a kimosódó alumínium az élővizekbe kerülve az élőlényekre toxikus lehet, ha a víz nem tartalmaz kellő mennyiségű szerves anyagot, ami az alumíniumot komplex kötésbe viheti (DRISCOLL et al., 1980).

- *Kiadagolt **műtrágyák** hatékonyságának csökkenése*, pl. a P-fixációja, immobilizációja a szabad Al és Fe megjelenésének hatására.

- ***Növénytáplálkozási** zavarok*: bizonyos elemek hiánya, az oldékonysági viszonyok megváltozása, az oldott tápelemek arányának megváltozása, kiegyensúlyozatlan tápanyagarányok, esetleges zavaró, antagonista hatások. Az alacsony pH hatására oldatba kerülő Al^{3+} már 1-2 mg/kg koncentrációja is zavarja a Ca^{2+} felvételt és gyökérméregként hat. Az Al^{3+} ionok foszforhiányt idéznek elő a talajoldatban, mivel AlPO_4 alakban kicsapják azt. Ezzel természetesen az Al^{3+} káros hatása is csökken. A savanyú kémhatás Mo hiányt idéz elő a növényekben, mivel az alacsony pH értéken magas Zn tartalom a felvehetőséget gátolja (DEBRECZENINÉ - SÁRDI, 1999). Azonban maga az alacsony pH (<4,2) is akadályozza, vagy egyenesen megfordíthatja a növények kationfelvételét (JACKSON, 1967). A savanyodással a nitrogén- és foszfor- vegyületek a gyökérszónából eltávozhatnak, vagy fizikailag, vagy kémiaiilag fixálódhatnak, így a növények számára felvehetetlenné válnak (BAKER et al., 1977).

- A **Mikroszervezetek** életfolyamatainak, a mikrobiális populáció számának, fajösszetételének és a biológiai-biokémiai aktivitásának megváltozása. A pH csökkenésével megváltozik a talaj mikrobiális aktivitása. $\text{pH} < 4,5$ a nitrifikáció erősen gátlődik. A savanyodással változik a mikroflóra is, a baktériumok száma csökken és a gombák dominanciája figyelhető meg (DANCER et al., 1973). A humuszlebontás gátlást szenved (ABRAHAMSEN et al., 1977). A savanyú körülmények gátolják a N-fixációt, mivel a Rhizobium baktériumok az alacsony pH-ra különösen érzékenyek (DILZ - MULDER, 1962). A savanyodás következtében fellépő Al-toxicitás szintén káros erre a baktérium-csoportra a noduláció és a fixáció során egyaránt (FOY, 1988). A savanyodás azonban a denitrifikáló baktériumokra a legveszélyesebb, mert savanyodással szembeni érzékenységük meghaladja a teljes mikrobaközösség érzékenységét (VALERA - ALEXANDER, 1961.) A friss növényi maradványok lebomlását a talaj savanyodása csak kis mértékben befolyásolja, a nyers humuszanyagok további átalakulását viszont gátolja. A szerves foszforformák szervetlenné való mikrobiális átalakulása visszaszorul savanyú körülmények között (HALSTEAD et al., 1963).

- **Toxikus anyagok** mobilizációja, felhalmozódása. A talaj pH-jának csökkenésével az alumínium oldhatósága növekszik és nagy mennyiségben jelenhet meg a talajoldatban (KREUTZER et al., 1989). Ez az Al-hidroxidok oldódásának következménye. Az alumínium közvetlen toxicitása mellett jelentősebb, hogy a kalcium növények általi felvételét is gátolja, ha a két ion mennyisége a talajoldatban megegyező. A kalcium hiányában a faanyag képződése gátlődik, a fák érzékenyebbé válnak a fertőzésekkel és a kártékony rovarokkal szemben. Ezek a problémák 4,6-os talaj-pH alatt már jelentkezhetnek (SHORTLE - SMITH, 1988; LAWRENCE et al., 1995).

Mindezek mellett azonban néhány pozitív hatás is megjelenik. A pH csökkenésével néhány mikroelem mozgékonyabbá, így a növények által jobban felvehetővé válik. A légköri savas ülepedés N és S tartalma növényi tápanyagként hasznosulhat (VÁRALLYAY et al., 1986).

A talajok alacsony termékenysége egyenes arányban áll az alumínium-telítettséggel (COLEMAN - THOMAS, 1967). A savanyú talajok alacsony termékenysége a következő jelenségek kombinációjaként jön létre: alumínium-, mangán- és vas toxicitás, foszfor-, kalcium-, magnézium-, kálium hiány. A szántóföldi

növények közül a lucerna, a cukorrépa savanyúságra érzékenyek. A búza, a kukorica, a napraforgó, a borsó kevésbé érzékeny, míg a burgonya a rozs és a zab jól tűri a savanyú kémhatást (FILEP, 1999).

A tápelemekre gyakorolt hatáson kívül *a talaj fizikai tulajdonságai is kedvezőtlenül változhatnak*, rosszabb a víztartó-képesség, nagyobb az erózióérzékenység, kergesedés, tömörödés jön létre (UEXKÜLL - MUTERT, 1995). A tömörödés tovább fokozza az alumínium veszélyességét, mivel anaerob körülmények között a növények általi felvétele nő (FOY, 1988). Ezek a jelenségek számos további kárt vonnak maguk után, például a talajok elsavanyodásának hatására a túlevelű erdők (Skandináv államok) fahozama csökken, a felszíni vizek pH-ja csökken, az élőhelyek diverzitása csökken (BRODIN - KUYLENSTIERNA, 1992). A műtrágyázás hatására létrejött talajsavanyodás azonban nem feltétlenül okoz tömörödést, mivel a megnövekedett növényi produktum gátolhatja ezt a hatást (BLASKÓ – ZSIGRAI, 2003).

A talaj pH-értékének csökkenésével tehát fokozódik az ásványok mállása, ugyanakkor a mállástermékek és a növényi tápanyagok kilúgzódása is intenzívebb lesz. Ez növénytáplálkozási zavarokat okozhat, amihez az oldékonysági viszonyok megváltozása miatt bizonyos anyagok toxikus koncentrációt érhetnek el. Mindezek mellett a talaj biológiai aktivitása is csökken és fizikai tulajdonságai is kedvezőtlenebbé válhatnak.

2. 4. A talajok pH-értékének mérése

A kémhatás a folyadék lúgos, közömbös, vagy savas voltát jelenti, mely a talajoldatban, vagy a szuszpenzió folyadék fázisában lévő H^+ -ionok koncentrációjától függ. A talaj kémhatása tulajdonképpen a talaj folyékony fázisának kémhatása (FILEP - FÜLEKY, 1999).

A talajok pH-értéke függ a meghatározás körülményeitől. A talajok pH-ját általában talajból és vízből, vagy valamilyen sóoldatból készített szuszpenzióban, vagy a szuszpenziótól elválasztott, tiszta folyadékfázisban határozzák meg. A kivitelezés részletei a mért értéket jelentősen befolyásolhatják.

Minél nagyobb a talaj/oldószer arány, annál alacsonyabb pH-t mérünk. Az eltérés annál jelentősebb, minél nagyobb a talaj adszorpciós kapacitása, a könnyen kicserélhető kationok aránya és minél alacsonyabb az elektrolit-koncentráció. Ezért a szuszpenzió oldatfázisában a pH magasabb. Meghatározó a talaj és oldószer összekeverése és a mérés között eltelt idő is (BACHE, 1970).

Az elektrolit-koncentráció befolyásolja a pH értékét. A sóoldattal készített szuszpenzióban mért pH alacsonyabb, mint a vízben meghatározott, mivel az oldat kationjai a talajkolloidok által megkötött protonokat és Al-ionokat lecserélik. Azokban a talajokban azonban, ahol a szeszkvioxidok mennyisége jelentős, só hatására a pH változatlan maradhat, sőt emelkedhet is. Ennek az oka, hogy a sók a OH^- -ionokat is lecserélik a szeszkvioxidok felületéről. Általában a az Al^+ és H^+ oldatba jutása nagyobb mértékű, mint a OH^- ionoké, ez az arány azonban megfordulhat (PEARSON - ADAMS, 1967).

Szabadszíven a talajok pH-értéke jelentősen függ a redox-viszonyoktól. Vízbörítés alatt a savanyú talajok pH-ja nő, míg a lúgos kémhatásúaké csökken és néhány hét, vagy hónap alatt 6 és 7 közötti értékre áll be. Savanyú talajoknál a pH emelkedését főleg a vas redukciója okozza (PONNAMPERUMA, 1972).

A pH mérésénél akkor kapjuk a legjobb eredményeket, ha a mérést olyan oldatban végezzük el, ami koncentrációjában és összetételében legjobban hasonlít a talajoldathoz (WHITE, 1969).

A talaj pH-értékének meghatározására több módszer kínálkozik. Magyarországon az 1:2,5 talaj/desztillált víz, vagy 1 mol/dm³ KCl arányt alkalmazva, az összekeveréstől 24 óra elteltével mérjük a pH-t (BUZÁS et al., 1988).

SCHOEFIELD és TAYLOR (1955) a nem szikes talajok pH-értékének meghatározásához a 0,01 mol/dm³ CaCl₂-oldatot javasolták. DAVEY és CONYERS (1988) is ezt a változatot használták egy órás rázatási idővel. A pH mérését a tiszta felülúszóból végezték.

AITKEN és MOODY (1991) savanyú talajok pH-jának változását vizsgálták a méréséhez alkalmazott elektrolit típusának függvényében. Vizsgált talajaiknál az 1:5 talaj : 0,002 mol/dm³ CaCl₂-oldat arányú szuszpenzióból történő pH-meghatározás eredménye közelítette meg legjobban a friss talajmintából kicentrifugált talajoldat pH-értékét. Megállapították továbbá, hogy alacsony pH-n a különbség a vízben és az

elektrolitban mért pH között kisebb, mint magasabb pH-n. Ezt az okozza, hogy alacsonyabb pH-n a talajok közelebb vannak zérus só-effektus pontjukhoz (az a pH, ahol az elektrolit-koncentrációnak nincs szerepe a pH érték alakulásában). Azok a talajok tartoznak ide, melyeknek vizes pH-ja kevesebb, mint 5. Ha a vizes és elektrolitos pH-értékek közel azonosak, akkor a talaj ezen a ponton van.

RUSSELL (1973) szerint mivel a meghatározás körülményei a talaj mért pH-értékét nagymértékben befolyásolják, ezért 0,2-es pontossággal történő megadása is elégséges lehet.

A talajok pH-értékének mérésére világszerte elfogadott módszer tehát nem létezik és a meghatározott talaj-pH nagyban függ az alkalmazott eljárástól.

2. 5. Savanyúságformák a talajban

Savanyú talajokról akkor beszélünk, ha a talaj vizes szuszpenziójában mért pH-értéke 6,8-nál kisebb (FILEP - FÜLEKY, 1999):

erősen savanyú	pH < 4,5	
savanyú	pH = 4,5 – 5,5	savanyú
gyengén savanyú	pH = 5,5 – 6,8	
közömbös (semleges)	pH = 6,8 – 7,2	semleges
gyengén lúgos	pH = 7,2 – 8,5	
lúgos	pH = 8,5 – 9,0	lúgos
erősen lúgos	pH > 9,0	

A savanyúságformák megismeréséhez először a talajalkotók felületén található töltéseket kell csoportosítanunk. A talaj kolloidjainak felületén állandó és változó töltések találhatók. Az állandó töltések az agyagásványokban megvalósuló izomorf helyettesítés révén jönnek létre: az SiO_4 -tetraéderekben a központi Si^{4+} -iont Al^{3+} , az oktaédes rácssíkokban pedig az Al^{3+} helyére Mg^{2+} , vagy Fe^{2+} kerül. Így a rács O^{2-} és OH^- -ionjainak negatív töltése részben kompenzálatlan marad.

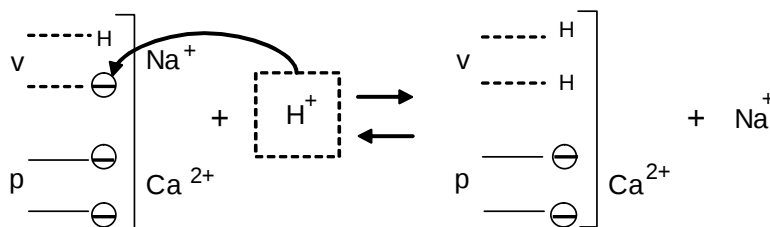
A pH-függő, változó töltések az agyagásványok rácsszéli gyenge sav karakterű csoportjai ($-\text{AlOH}$, $-\text{FeOH}$, $-\text{SiOH}$), illetve a humuszanyagok hasonló tulajdonságú

funkciós csoportjai (-COOH, fenolos -OH). Ezek protonleadással képessé válnak kationok megkötésére.

Az állandó töltések mennyisége a talaj pH-viszonyaitól függetlenül mindig állandó és negatív töltésű. A változó töltésű helyek viszont a pH emelkedésével protont adnak le, így válnak alkalmassá a pozitív töltésű kationok megkötésére. Erősen savanyú közegben viszont ($\text{pH} < 4$) a rácsszéli -AlOH csoportok egy része -AlOH_2^+ -á, a szerves anyagok -NH és -NH_2 gyökei pedig bizonyos arányban -NH_2^+ és -NH_3^+ csoportokká alakulnak, ezáltal anionkötésre válnak alkalmassá.

A fém kationokat mind a két töltéstípus elektrosztatikusan köti. A H^+ ionok azonban a változó töltésekhez kovalens kötéssel kapcsolódnak (specifikus adszorpció), az állandó töltések pedig elektrosztatikusan H_3O^+ alakban kötik a talajoldat protonjait (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987).

Az egyes kolloidokon a kétféle töltés aránya eltérő. Az agyagásványoknál általában az állandó töltések, míg a szerves anyag, a kóvasavak és az Al- és Fe-hidroxid gélek felületén a változó töltések dominálnak. A talajkolloidokat és a felületükön lejátszódó kationcserét jól jellemzi a FILEP (1988) által javasolt kolloidmodell (2-2. ábra).



2-2. ábra. A kationcsere reakció sémája (FILEP, 1988)

A talajok savanyúsága aktív és potenciális savanyúságra osztható fel. Az aktív savanyúság a talajoldat protonkoncentrációját mutatja, de a talajkolloidok protonszolgáltató-képességét már nem jellemzi. A talajok potenciális (vagy rejtett) aciditása kicserélhető és nem kicserélhető aciditásra bontható fel (2-4. táblázat). Hasonló felosztást ír le KAMPRATH és SMYTH (2005), de a kicserélhető és nem kicserélhető savanyúságot nem vonja össze potenciális savanyúságként.

A kicserélhető savanyúság (H_3O^+ és Al^{3+} ionok) 1 mol/dm^3 KCl oldattal készült egyensúlyi szuszpenzió folyékony fázisának titrálásával határozható meg (LIN, C. 1960; MC LEAN, E. O. 1965; ROUILLER, J. et al. 1980). Ez a savanyúságforma az erősen savanyú talajokban válik jelentőssé. A KCl-kezeléssel az állandó töltésekhez kötött, savanyúságot okozó ionokat szabadíthatjuk fel. A maradék, nem kicserélhető savanyúságot további KCl-oldattal való kezelést követő lúgos potenciometrikus titrálással mérhetjük (MC LEAN, E. O. 1965; ROUILLER, J. et al. 1980). KAMPRATH és SMYTH (2005) szerint viszont a nem kicserélhető savanyúságnak fő ismérve, hogy semleges sóval való extrakcióval nem meghatározható. Mérésének eszerint jobb módszere lehet, hogy a KCl-dal kezelt talajt Ba-trietanol-aminnal vagy Ca-acetáttal reagáltatva juttatjuk oldatba a maradék savanyúságot és az extraktumot titráljuk (COLEMAN, et al. 1959).

2-4. táblázat. A talajsavanyúság felosztása (FILEP, 1988)

Aktív (szabad) savanyúság	Potenciális (rejtett) savanyúság	
a) H_3O^+ ionok a talajoldatban	b) kicserélhető H_3O^+ (permanens töltésekhez kötve) c) kicserélhető Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (permanens töltésekhez kötve)	Kicserélhető savanyúság
	d) adszorbeált Al-hidroxid polimerek e) szerves Al-komplexek f) agyagásványok rácsszélei $-\text{Al}-\text{OH}$, $-\text{Al}-\text{OH}_2$, $-\text{Si}(\text{OH})_2$ csoportjainak és a g) hidratált oxidok felületi $-\text{Al}-\text{OH}$, $-\text{Al}-\text{OH}_2$, $-\text{Fe}-\text{OH}$ és $-\text{Fe}-\text{OH}_2$ csoportjainak protonvesztése h) szerves anyagok $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ és NH_3^+ gyökeinek protonleadása	

A potenciális savanyúság mérésére a csak Ca-acetáttal történő kezelés is megfelelő, mivel – a nem kicserélhető kovalens kötéssel kötött H^+ -ionokat felszabadító OH^- -ionok mellett – a szuszpenzióba kerülő Ca-ionok a kicserélhető savanyúságot is

felszabadítják (FILEP - FÜLEKY 1999). A KAPPEN (1929) által javasolt módszerrel (1:2,5 talaj : kivonószer aránnyal) egyszeri extrakció után kapott savanyúságérték, a hidrolitikus aciditás (y_1) azonban nem mutatja az ilyen módon felszabadítható H^+ -ionok teljes mennyiségét, csak az adott talaj/sóoldat arálynak megfelelő egyensúlyi értéket jelenti. A talajból szabaddá tehető felületi savanyúság meghatározásához a talajt a kivonószerrel többször - legalább tíz egymást követő lépésben - kell kezelni, az extraháló oldat teljes mennyiségének fokozatos, lépésenkénti cseréjével (FILEP - FILEP, 1999). A savanyúságkészlet meghatározása ezen kívül lehetséges a talaj lassú, folyamatos kilúgzódása révén, vagy az 1:2,5 talaj : kivonószer arány növelésével is (FILEP, 1988).

A talaj savanyúsága tehát több frakcióból áll, melyek méréséhez különféle módszerek állnak rendelkezésre. A frakciókat a szabad savanyúság mellett a különböző – állandó és változó – töltésekhez kötött savanyúságot okozó ionok alkotják.

2. 6. A sav-bázis pufferképesség

A talaj a belekerülő anyagokat bizonyos mértékig lekötöni és/vagy átalakítani, így hatásukat közömbösíteni, illetve tompítani képes puffer-rendszer. Ennek egyik eleme a sav-bázis pufferképesség (FILEP - FÜLEKY, 1999).

A talajra jutó savterhelés sorsa háromféleképpen alakulhat:

- közömbösíthető szabad bázisok ($CaCO_3$, Na_2CO_3) által,
- a savanyú talajoldat a talajvízbe szivároghat,
- a savanyodást okozó ionok kicserélődési reakciókban vesznek részt a talajban a kicserélődési komplexumban található ionokkal (MC FEE et al., 1977).

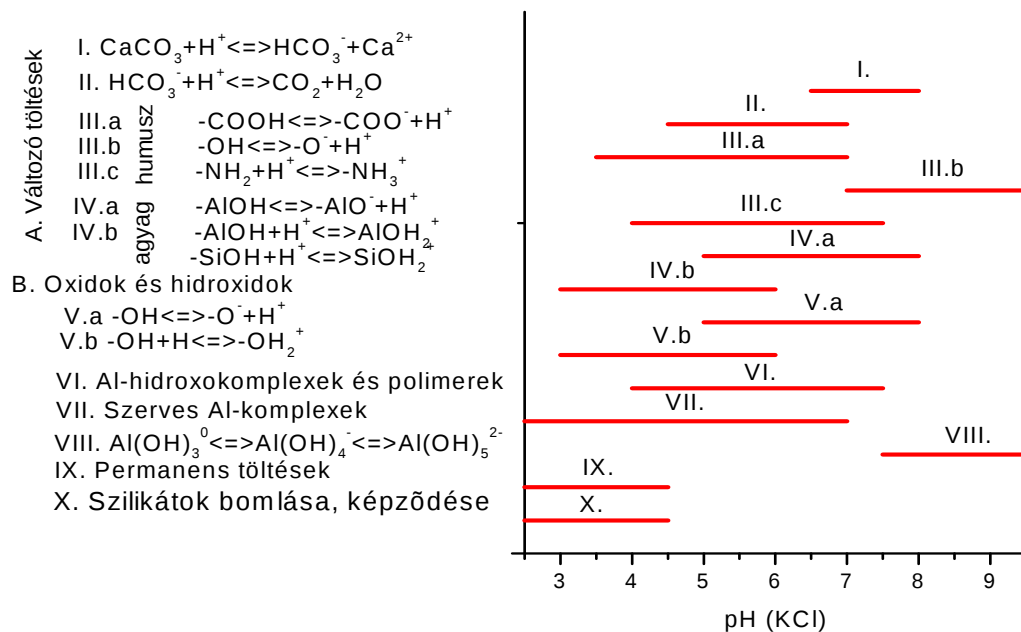
A továbbiakban az első és harmadik út részletesebb áttekintését tesszük meg. A legfontosabb pufferhatású talajalkotók és reakciók az alábbiak (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987):

1. Talajkolloidok, azaz az agyagásványok, a szerves kolloidok, a fémoxidok, a hidratált fémoxidok és a kovasav-gélek protonfelvétele, protonleadása.
2. Könnyen málló ásványok képződése, oldódása.
3. Az alumínium-hidroxid polimerek és/vagy az alumínium-hidroxokomplexek átalakulása.

4. Szerves fémkomplexek képződése, – dekomplexálódása.

5. $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CO}_2$ rendszer.

A talajban jelen lévő puffer-rendszerek különböző pH-tartományokban működnek (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987; ULRICH, 1981). Ezekről a 2-3. ábra ad áttekintést.

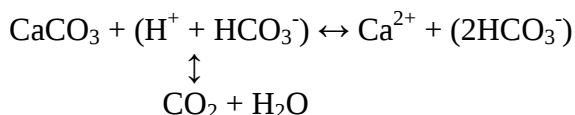


2-3. ábra. A talaj pufferanyagainak feltételezett hatástartománya (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987, 1990)

ULRICH (1981) szerint az egyes puffertartományok a következő módon alakulnak. Karbonát puffertartomány: $6,2 < \text{pH} < 8,6$. Szénsav/szilikát puffertartomány: $\text{pH} 5-6,2$. Kationcsere tartománya: $4,2 < \text{pH} < 5$. Alumínium puffertartomány: $2,8 < \text{pH} < 4,2$. Vas puffertartomány: $2,4 < \text{pH} < 3,8$.

A továbbiakban az egyes puffer-rendszerek működését tekintjük át részletesen (FILEP - RÉDLYNÉ (1987, 1990) és FILEP (1999) felosztása szerint).

1. A $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer



Eszerint meszes talajban a protonok a kalcium-karbonát oldódását, a hidroxidionok pedig ennek képződését vonják maguk után. A karbonátos talajok pufferképessége mindig nagy, függetlenül az egyéb talajtulajdonságoktól (ZUSEVICS,

1980). Kis kolloidtartalmú talajok esetében a CaCO_3 jelentheti az egyetlen puffer-rendszert (MERINO et al, 2000). A talajoldatba jutó protonok mindig a leggyengébb sav bázisával reagálnak először, így – amennyiben jelen van a talajban – a CaCO_3 az első fontos puffer-rendszer a savterhelés kezdetén.

2. *A kolloidok felületén lejátszódó kationcsere-folyamatok.* A kationcsere a talaj állandó és változó töltésű felületein lejátszódó cserefolyamatokat jelenti.

A talaj szerves anyaga a savas karboxil-csoportok révén alacsony pH-értéken protonok forrása, vagy megkötője lehet. MAGDOFF és BARTLETT (1985) H_2SO_4 -val és CaCO_3 -szuszpenzióval végzett érlelési kísérletekből megállapították, hogy pH = 4,5 és 6,5 között a talaj titrálási görbéje lineáris. A talajok pufferképessége pH = 7 fölött és pH = 4 alatt megnövekszik. A legkisebb pufferképességet $5 < \text{pH} < 5,6$ tapasztalták. A sav-bázis pufferképesség csökkenéséért ebben a tartományban részben a megnövekedett kationcsere pufferképességet tették felelőssé. Emiatt ebben a pH-tartományban a talajba jutó H^+ -ionok megkötődése korlátozott. A két pufferképesség egymással fordított arányban áll: minél jobban változik a T-érték, annál állandóbb a pH és minél állandóbb a kationcsere-képesség, annál jobban módosul a pH.

MOWBRAY - SCHLESSINGER (1988) magas szervesanyag-tartalmú feltalaj és ásványi altalaj titrálási görbéiből megállapította, hogy alacsony savterhelés esetén (kb. 2 meé/100g-ig) a talaj szerves anyagai felelősek a pufferelésért. Az ásványi frakció csak a nagy terheléseknél (10 meé/100g -tól) járul hozzá jelentősen a pufferképességhez. A pufferképesség a legszorosabb korrelációt a humusztartalommal ($r = 0,9$) és a kationcsere-kapacitással ($r = 0,77$) mutatta. A nagy humusztartalmú feltalaj átlagos pufferképessége 8,53 meé H^+ /100g/pH volt, ami ötszöröse az altalajénak. WELLS és DAVEY (1966) az erdő talaját borító szerves növényi maradványokból álló takaró kationcsere-képességét tanulmányozva megállapította, hogy az jelentős pufferhatással rendelkezik enyhén savanyú és lúgos hatásokkal szemben. Feltételezték, hogy az erdei talajt borító szerves anyag nagyobb kationcsere-képességgel rendelkezik, mint az alatta lévő ásványi talaj.

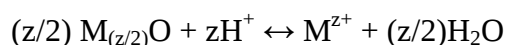
A talajok pufferképessége a kicserélhető kationok mennyiségével korrelál (TAKAHASHI et al., 2001). A savakkal szembeni pufferképesség értékei azonban alacsonyabbak voltak, mint a kicserélhető kationok teljes mennyisége. Ezt a

talajoldatban lévő kicserélhető alumínium okozza, mivel mennyisége nő a kicserélhető kationok protonok által való kicserélődésével (BRUGGENWERT et al. 1991).

LIN és COLEMAN (1960) az alumínium kicserélhetőségét vizsgálták talajokon és agyagmintákon. A semleges sóoldatok csak a kicserélhető Al^{3+} -ot szabadították fel, míg savanyú oldatokkal az Al^{3+} további oldatba kerülése volt megfigyelhető. A természetesen savanyú talajok és az Al-telített agyagok pH = 6-ra történő potenciometrikus (1 mol/dm³ KCl oldatban) titrálásához szükséges bázis mennyiségével egyenértékű Al^{3+} -ion szabadult fel a talajok sóval történő átmosása során. Vizsgálataikban megállapították, hogy viszonylag koncentrált sóoldatok esetén a K^+ hatékonyabban cserélte az alumíniumiont, mint a kalciumion. A 3 mol/dm³ KCl oldat nem szabadított fel több Al^{3+} -t, mint az 1 mol/dm³ koncentrációjú. A savanyú oldatokkal eltávolított Al^{3+} mennyisége (a talajon átszivárgott oldatban) nem mutatott szignifikáns összefüggést a kicserélhető Al^{3+} -mal. Semleges sóoldatokkal viszont csak a kicserélhető Al^{3+} távolítható el. A talajok titrálási görbéin 3 < pH < 5 tartományban határozott pufferhatást tapasztaltak. A pH = 6-ig elfogyasztott bázis pedig ekvivalens a kicserélhető Al^{3+} mennyiségével. E fölött a pH-érték fölött jelennek meg a gyenge sav csoportok töltései (SCHOEFIELD, 1949).

A talajokban található összes (hamuból meghatározott) alumínium mennyiségének növekedésével nem nő párhuzamosan a kicserélhető Al^{3+} mennyisége. A titrálható savanyúság viszont a kicserélhető alumínium mennyiségével egyenes arányban változik (HARGROVE - THOMAS, 1984).

3. Az ásványok képződése és mállása hosszú idő alatt lejátszódó folyamat. Oldódásukhoz protonfelesleg szükséges, képződésük pedig protonfelszabadulással jár:

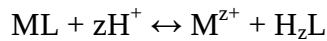


Ahol M^{z+} : fémion, z: vegyérték. Jobbra mállás, balra képződés játszódik le.

MERINO et al. (2000) kilúgzási kísérlettel vizsgálta a talajban lejátszódó savtompító reakciókat. A H_2SO_4 -oldattal való kezelés (az oldat NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ionokat is tartalmazott) megnövelte a kationok kimosódását. Ezen elemek kicserélhető frakciója azonban nem változott a talajban, vagy egyenesen nőtt a kezelés során. Így a talajból eltávolított ionok (a K^+ kivételével) a nem-kicserélhető frakcióból származtak: ásványok mállása, szerves anyag mineralizációja, CaCO_3 oldódása volt a forrásuk. Az Al-mobilizációhoz kötött protonfogyasztás minden vizsgált talaj felszíni

rétegében előfordult, de a legkifejezettebben a legsavanyúbb, grániton és schisten képződött talajokon.

4. A szerves fémkomplexek képződése és bomlása szintén fontos puffertényező a talajban. Általánosan a következő egyenlettel írható le:



Ahol L a komplexképző ligandum. Savanyú talajokon főleg az Al-komplexek vannak túlsúlyban. Az alumínium ezekben a komplexekben különböző protonáltsági állapotban lehet (SCHNITZER - SKINNER, 1963). A szerves anyagon kötött alumínium viselkedésével, pufferképességgel való kapcsolatával szerteágazó tanulmányok foglalkoznak.

MATZNER és PRENZEL (1992) bükk és fenyőerdő talajában vizsgálta a savas ülepedés hatását. Ezeken a savanyú talajokon az alumínium felszabadulása jelenti a legnagyobb pufferhatást. A szervesen kötött Al hidrolízise a legfontosabb puffertényező a $4 < \text{pH} < 5$ tartományban (BLOOM et al., 1979; BLOOM, 1979). A szervesen kötött Al^{3+} kicserélődése is befolyásolja a pH és az Al^{3+} aktivitás kapcsolatát olyan savanyú talajokban, ahol az állandó töltések aránya alacsony a szervesanyag-tartalomhoz képest.

Humuszban gazdag talajokban $4,5 < \text{pH} < 5$ között a humusz komplex kötésben tartalmazza az Al^{3+} nagy mennyiségét. $\text{pH} < 4,5$ értéknél viszont ez a komplexképzés jelentősen visszaszorul. Nagy szervesanyag-tartalmú talajokban ezért $\text{pH} = 4$ körül jelenik meg az Al az elfolyó vízben (KRUG - FRINK, 1983).

A konduktometrikusan titrált savanyúság csökkent a növekvő alumínium-tartalommal, ami azt jelentheti, hogy a komplexben lévő Al^{3+} mennyiségének növekedésével a reaktivitás csökkent. Tőzeg potenciometrikus titrálásánál viszont néhány hétre volt szükség a stabil pH eléréséhez, ami azt mutatja, hogy a nagy mennyiségű, szerves anyaghoz kapcsolt alumínium reakciója igen lassú (SHEPARD et al. 1980).

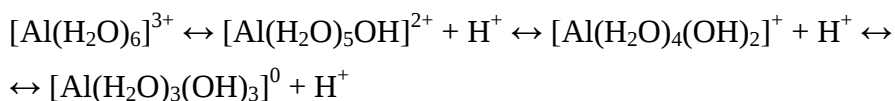
A szervesen kötött Al az az Al-forma, ami a puffer-reakciókban a legkönnyebben részt vesz. De ez a frakció általában a legkisebb az Al-formák közül a talajban. Az ilyen módon, savas oldatok hatására oldatba jutó Al^{3+} könnyen kimosódik a talajból, ami a pufferképesség csökkenéséhez vezet (MULDER, 1988; MULDER et al., 1989).

Savanyú erdei talajokban a szerves anyagok sav karakterű funkciós csoportjai reagálnak a különböző Al-formákkal, komplexet képezve, ami ezekben a talajokban a

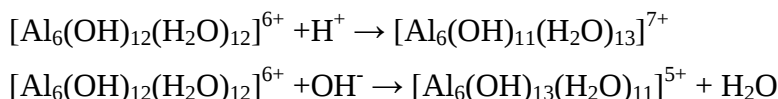
legfontosabb puffertényező. A szerves-anyag növekvő Al-telítettsége a felelős ezekben a $\text{pH} = 4,5$ -nél savanyúbb talajokban a mélységgel emelkedő pH -értékért (SKYLLBERG et al. 2001). A talajmélységgel párhuzamos pH - és bázistelítettség-változásának okaként a legfontosabb paraméterek a talaj szervesanyag-tartalmának változása, a talajoldat ionerőssége, az adszorbeált Al^{3+} és H^+ relatív mennyisége.

Az Al^{3+} oldódása két folyamatban zajlik le. Egy gyors reakcióban, ami a szilárd fázisú reaktív alumíniumhoz (pl. szerves anyagon kötött) kapcsolható, illetve egy lassú (több napos folyamat) oldódásban, ami a kevésbé reaktív Al-tartalmú fázisokból (pl. primer Al-szilikátok) történik. $3,2 < \text{pH} < 4,7$ tartományban elvégzett titrálások azt mutatták, hogy a szervesen kötött alumínium mennyisége befolyásolja az alumínium oldhatóságát az erősen savanyú talajokban. Bizonyos talajoknál az Al^{3+} és H^+ aktivitása között pozitív korreláció áll fenn. A primer és szekunder ásványokból történő Al-felszabadulás miatt a szervesen kötött Al^{3+} mennyisége és az Al oldhatósága az idővel fokozatosan nő (BREGGREN - MULDER, 1995; MULDER - STEIN, 1993).

5. Az Al-hidroxokomplexek és az Al-hidroxid polimerek protonleadása és – felvétele. Savanyú talajokban ($\text{pH} < 5$) a szilikátrácsokból alumínium szabadul fel, ami a vizes oldatban hexakva-alumínium-ionná alakul. Ha a pH megemelkedik, akkor a hexakva-ion protonokat veszít, és Al-hidroxokomplex-ion keletkezik:

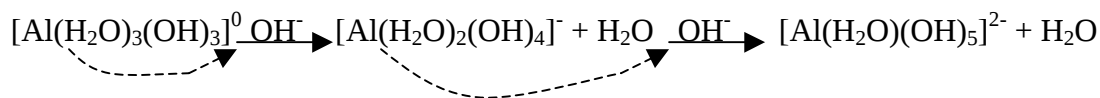


Az Al-formák egymáshoz viszonyított aránya a talaj pH -értékétől függ elsősorban (2-4. ábra). Magasabb pH -n a hidroxokomplexek polymerizálódnak és $[\text{Al}_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_j]^{(3n-j)+}$ összetételű alumínium-hidroxid polimerek képződnek. Ezek az agyagásványok töltéseihez kapcsolódnak. Ezeket az adszorbeált polimer-kationokat más kationok nem tudják kicserélni. OH^- -ionok hatására azonban a polimerek pozitív töltése csökken és a kolloidok kötőhelyei újra felszabadulnak. A polimerek puffer-reakciói az alábbiakban szemléltethetők:



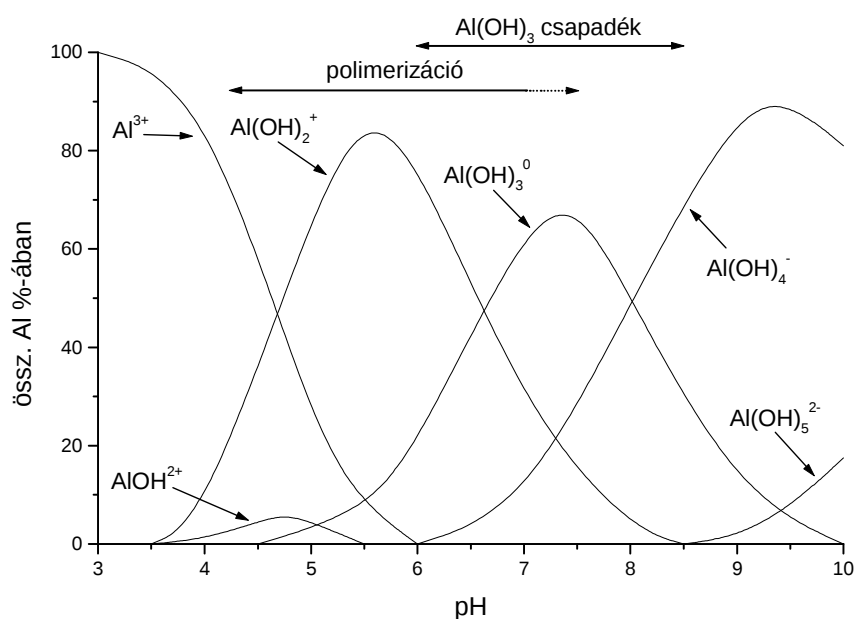
„Sav hatására tehát (a protonfelvétel miatt) a polimer töltése, illetve az egy Al^{3+} -ionra eső szabad töltés nő. Erősen savanyú közegben pedig a vegyület $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ akvakomplex-ionná depolimerizálódik. Az oldat lúgosodásával viszont csökken az

összes töltés, s a rendszer mindaddig funkcionál, ameddig a polimerek alumíniumhidroxiddá $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ át nem alakulnak. Lúgos tartományban pedig az $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ pufferoló hatása érvényesül” (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987):



A talaj pH-jának és nedvességtartalmának csökkenésével a folyadékfázis összes alumíniumtartalma nő. A talaj savanyodásakor az Al-formák aránya változik. Savanyúbb közegben a toxikus monomer formák jutnak túlsúlyba (FILEP et al. 1990).

KISSEL et al. (1970) talajok KCl-oldattal való kezelése során kimutatta, hogy az oldatban megjelenő titrálható savanyúság nem csak a kicserélhető protonokból származik, hanem az alumínium-hidroxidok hidrolízisének eredménye is. A kivonószert mennyiségének növelésével a hidrolízis tovább folyt, de csökkenő intenzitással. A kevesebb Al-hidroxidot tartalmazó talajokban nagyobb volt a hidrolízisben részt vett Al-hidroxid aránya. Ez azt mutatja, hogy a hidrolizált Al-hidroxid mennyiségéből következtetni lehet az agyagásványok Al-oktaéderes rétegeinek stabilitására.



2-4. ábra. Domináns Al-formák különböző pH-értékű oldatokban (FILEP – FÜLEKY, 1999)

Még az agyagásványokon és a szerves anyagon adszorbeált Al^{3+} is hidrolizál, így pufferként viselkedik a pH emelkedésével szemben. A szerves anyagon adszorbeált Al^{3+}

mindig valamilyen fokban hidrolizált, csak nagyon kis mennyisége van jelen Al^{3+} -ként. A komplexben lévő Al^{3+} csak hosszabb időtartam (>1 nap) alatt lép reakcióba lúgokkal (KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (HARGROVE - THOMAS, 1982). Az adszorbeált Al^{3+} így nem titrálható, csökkenti a kationcsere-képességet, és a szerves anyag sav-erősségét. A szerves savak K-értéke (disszociációs állandó) $1 \cdot 10^{-6}$, míg a tiszta karboxil-savakban $1 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-5} értékeket mértek (MARTIN - REEVE, 1958). Az agyagásványokon megkötött Al^{3+} viszont konduktometrikus titrálással meghatározható, ellentétben a szerves anyagon kötöttel.

A puffer-rendszerek és a pufferképesség VAN BREEMEN-féle (1987) megközelítése szerint a talajok savtompító-képessége (ANC) felbontható az oldat és a szilárd fázis pufferképességére. Az oldatfázis pufferképessége a szilárd fázis mellett elhanyagolható. Mindkét esetben az ANC értéke az összes bázis mennyiségének és az erős savak mennyiségének különbségével fejezhető ki:

$$\text{ANC}_{(\text{aq})} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\text{ANC}_{(\text{s})} = 6[\text{Al}_2\text{O}_3] + 2[\text{CaO}] + 2[\text{MgO}] + 2[\text{K}_2\text{O}] + 2[\text{Na}_2\text{O}] + 4[\text{MnO}_2] + 2[\text{MnO}] + 6[\text{Fe}_2\text{O}_3] + 2[\text{FeO}] - 2[\text{SO}_3] - 2[\text{P}_2\text{O}_5] - [\text{HCl}]$$

A szilárd fázis esetében az, hogy mely komponensek vesznek részt a puffereelésben, a referencia-pH függvénye. Például $\text{pH} > 5$ esetén az Al_2O_3 , Fe_2O_3 és a MnO_2 szerepe elhanyagolható. $5 > \text{pH} > 3$ között viszont az Al_2O_3 -ot már számításba kell venni. $\text{pH} = 3$ alatt viszont már minden komponenst figyelembe kell venni.

A talajok savanyodása az ANC csökkenésével fejezhető ki, míg lúgosítása ennek megnövekedésével. Az ANC csökkenése nem mindig jár együtt a talaj pH-értékének csökkenésével. Ez fordítva is igaz, mivel változatlan ANC mellett is csökkenhet a talaj pH-értéke. Az $\text{ANC}_{(\text{s})}$ és $\text{ANC}_{(\text{aq})}$ egymással szoros kapcsolatban vannak. Mikor egy proton az oldatból a szilárd fázisba kerül az előbbi értéke csökken, míg az utóbbié megnő.

A talajok tompítóképessége szezonálisan ingadozhat. A protontermelő és fogyasztó folyamatok évről-évre, évszokról-évszakra változhatnak. Ezeket a változásokat az időjárás, a biológiai aktivitás okozhatja. Az értékek azonban tartósan is megváltozhatnak bizonyos visszafordíthatatlan H^+ -fluxusok következtében. Ezek lehetnek: közvetlen protonbejutás és kimerülés, a szilárd fázis komponenseinek eltérő mobilitása, vagy a redox-viszonyok tartós megváltozása (VAN BREEMEN et al. 1983).

A talajok pufferképességét a redox-viszonyok is meghatározzák (VAN BREEMEN, 1987). Az oxidált ANC komponensek savasabbak (SO_3 , N_2O_5) vagy kevésbé bázikusak (Fe_2O_3), mint redukált változataik (H_2S , N_2 , NH_3 , FeO). Ez azt eredményezi, hogy a talaj pH-ja és lúgossága emelkedik redukációs viszonyok és csökken oxidációs viszonyok között. Tehát ha savanyú talajon redukációs viszonyok alakulnak ki, akkor az oxidált komponensek redukálódnak, azaz az ANC nő. Az, hogy a komponens-párok közül melyik mobilisabb, meghatározza, hogy kimosódásuk révén a rendszer tartósan savanyodik, vagy lúgosodik.

A talajok összetevői között felállítható egy bizonyos „rangsor” aszerint, hogy melyik milyen mértékben járul hozzá a sav-bázis pufferképességhez. AITKEN et al. (1990a, b) a pufferképességet a talaj CaCO_3 -tal történő érlelésével határozta meg (g CaCO_3 / kg talaj / pH egység). Az így kapott értékek és a talajtulajdonságok kapcsolatát többlépcsős lineáris regresszióval vizsgálták. Azt találták, hogy a pufferképesség varianciájának 85%-a a szerves anyaggal, az agyagtartalommal és a kicserélhető savanyúsággal (1 mol/dm^3 KCl oldattal kicserélhető) volt kapcsolatban. Legnagyobb jelentőségű a szerves anyag volt. Még azokban a talajokban is, ahol értéke 2,5% alatt maradt. Ezt alátámasztja, hogy a szerves anyag pufferképessége nagyságrendileg haladhatja meg az agyagásványokét. Például a szerves anyag és a kaolinit tekintetében akár 300-szoros különbség is adódhat (BACHE, 1988).

HARTIKAINEN (1986) a talajok pufferképességének vizsgálatakor a következő megállapításokra jutott. Kis terheléseknél a puffer-értékek változatosságáért a szervesanyag-tartalom a felelős. A legsavanyúbb ($\text{pH}(\text{CaCl}_2) \leq 5,1$) talajok voltak a legrezisztensebbek a savanyodással szemben, míg a legmagasabb pH-értékűek a lúgosítással szemben. 5,4-es kezdő pH fölött a pufferképesség-érték a szervesanyag-tartalomtól és az oxalát-oldható (nem kicserélhető, savas) Al-tartalomtól függött. Savanyúbb talajokban az agyagtartalom került előtérbe. Ez – ahogy a 2-3. ábrán is látható – azt mutatja, hogy magasabb pH-n a változó töltések, alacsonyabb pH-n pedig az állandó töltések fontosak a pufferképességben. Erősen savanyú talajokban ($\text{pH} \leq 4,8$) a pufferképesség főleg az Al-hidroxidok oldódásának tulajdonítható.

A $\text{pH} = 4,8$ értékű (titrálási görbe kezdőpont), vagy savanyúbb talajokban a bázispufferoló képesség az agyagtartalomtól, a KCl és NH_4 -acetáttal kivonható Al-tartalomtól, míg magasabb pH-értékű talajoknál a szerves anyagtól függött.

ZUSEVICS (1980) pufferképesség-vizsgálatai során a következőket találta: a karbonátos talajoknak, függetlenül az egyéb tulajdonságoktól, nagy a pufferképessége ezért ezeknél a talajoknál a pufferképesség és a bázistelítettség nem korrelálnak. Hasonló pH-értékű homok és vályog talajokban a nagyobb szervesanyag-tartalom és bázistelítettség jelzi a nagyobb pufferképességet. A pufferképesség nagyságának sorrendje: karbonátos talajok > vályog talajok > homoktalajok. Nagyobb bázistelítettség egyaránt növeli a sav- és a bázis-pufferképességet.

JAMES és RIHA (1986) nagy szervesanyag-tartalmú feltalajokat vizsgálva azt találta, hogy a talaj által megkötött protonok mennyisége több volt, mint az oldatba került kationok mennyisége. Valószínűleg a gyenge szerves savak protonálódása volt felelős a H^+ koncentrációjának csökkenéséért. Az általuk mért pufferképesség-értékek 18-36 $meéH^+/100g/pH$ egység között változtak. A pufferképesség negatív korrelációban volt a pH-val. Az ásványi, alsóbb talajszintek pufferképessége 1,5-3,5 $meéH^+/100g /pH$ között változott. Megállapították, hogy nagy szervesanyag-tartalmú talajokban a pH és a szervesanyag-tartalom jó prediktora a pufferképességnek.

COLEMAN és THOMAS (1964) Fe- és Al-hidroxidot, valamint Al-, Fe- és H-montmorillonitot titrált NaOH-oldattal (1 mol/dm^3 KCl háttér). Megállapították, hogy a hidroxidok titrálási görbéje egyenes volt a teljes pH-tartományban ($4 < pH < 9$). A montmorillonitok a titrálás elején (kb. 0,4 $meé NaOH/g$ értékig) nagy pufferképességet mutattak. Ez a Fe és Al-montmorillonit esetében a megkötött vas és alumínium hidroxidokká alakulásával van összefüggésben. Ezt a reakciót a pH-függő kationcsere kapacitás értékeinek növekedése is jelezte a titrálás előrehaladtával, ahogy a pH emelkedett. A 0,4 $meé NaOH/g$ -os érték fölött a pufferképesség lecsökkent. $pH = 5$ fölött már mindhárom agyagásvány titrálási görbéje nagy meredekséget mutatott.

A talaj sav-bázis puffer-reakciói tehát leginkább a $CaCO_3$ oldódásához (ha jelen van a talajban), a kationcsere folyamatokhoz, szerves-fém komplexek és az Al-hidroxid reakcióihoz, valamint a talaj ásványainak mállásához, képződéséhez kapcsolódnak. Ezek a folyamatok különböző pH-tartományokban működnek. A vizsgálatok szerint a talajalkotók közül a $CaCO_3$, a talaj szerves anyaga és agyagtartalma kapcsolható össze leginkább a puffer-reakciókkal. A reakciók lezajlásához szükséges időtartam széles skálán mozog.

2. 7. A pufferképesség mérése

A talajok sav és bázispufferoló képességét legegyszerűbben a talajszuszpenzió potenciometrikus titrálásával nyert görbékkel jellemezhetjük (FILEP, 1991). Ezekből a görbék közül több paraméter is kiszámítható, ami a talaj pufferképességére vonatkozóan ad információkat.

A titrálási görbék alatti terület, illetve a talaj és a vak titrálási görbe által bezárt terület alkalmas a talaj pufferkapacitásának jellemzésére (MURÁNYI, 1987; FILEP, 1991). Ezek a mutatók azonban – FILEP (1991) szerint - csak kvalitatív jellemzést tesznek lehetővé. A pufferképesség kvantitatív értékelésére további módszerek állnak rendelkezésre.

A titrálási görbét egységesen vagy szakaszokra bontva leírhatjuk a FILEP (1991) által javasolt egyenlettel:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_0 - K (m_b)^Q \text{ és } \text{pH}_x = \text{pH}_0 + K (m_s)^Q \quad /1$$

Ahol: pH_x a talajszuszpenzió egyensúlyi pH-ja meghatározott mennyiségű (m_b) lúg, vagy (m_s) sav hozzáadása után, pH_0 a szuszpenzió kezdeti pH-ja (a titrálás zéruspontja), K az egységnyi tömegű bázis, vagy sav által előidézett kezdeti pH-változást mutatja, Q pedig a pH-változás sebességét jellemző konstans. Minél közelebb van Q számértéke az egységhez, annál kisebb a talaj pufferelő képessége.

KARUCZKA és BLASKÓ (1993) szintén a titrálási görbére illesztett függvény paraméterivel jellemezték a pufferképességet. Ez az egyenlet azonban a titrálási görbe savanyú és lúgos tartományát egyszerre öleli fel.

A pufferkapacitást jellemző érték a titrálási görbék differenciálásával számítható VAN SLYKE (1922) szerint:

$$\beta = d m_b / d \text{pH}, \text{ illetve } -d m_s / d \text{pH} \quad /2$$

Ahol: β : a pufferképesség, m_b a hozzáadott lúg, m_s pedig a hozzáadott sav mennyisége. Ez tehát az adagolt lúg, illetve sav hatására bekövetkező pH-változás. A β mértékegysége: meé OH^- vagy $\text{H}^+ / 100\text{g talaj} / 1\text{pH változás}$.

VAN BREEMEN et al. (1983) szerint a talaj savpuffer-képessége (ANC) az az erős savmennyiség, ami a talaj pH-értékének egy meghatározott referencia-pH értékre

való csökkentéséhez szükséges. Ezen módszer hátránya, hogy rosszul megválasztott pH esetben - a titrálás erősen savanyú tartományában bekövetkező titrálási görbe ellaposodás miatt - akár végtelen nagy pufferképesség-értéket kaphatunk.

COLEMAN és THOMAS (1964) adott pH tartományra, pl. a pH 5-től 8,5-ig történő megváltoztatásához szükséges lúg mennyiségeként is megadta a pufferképességet.

SKYLLBERG (1996) a pufferképességet (ANC) a protonokkal telített talaj eredeti pH-értékére való visszatitráláshoz szükséges bázis mennyiségével fejezte ki.

FEDERER és HORNBECK (1985) a pufferképességet 1 kg talaj pH-értékének egy egységgel történő megváltoztatásához szükséges H^+ , vagy OH^- móljainak számával fejezte ki. Ugyanezt a módszert alkalmazta MOWBAY és SCHLESSINGER (1988). Ez megegyezik a titrálási görbék deriválásánál kapott β mértékegységével.

HARTIKAINEN (1986) a pufferképességet több lépcsőre osztva határozta meg. A pH 0,5 egységenkénti megváltoztatásához szükséges sav-, vagy lúgmennyiséget tekintette pufferképesség-értéknek. Savanyúbb kémhatású talajok esetében a pH azonos mértékű csökkentéséhez nagyobb mennyiségű savra van szükség, mint a magasabb pH-értékű talajoknál. Ezt a pH logaritmus természete okozza. Ezért ezek a pufferértékek csak közel azonos kezdeti pH-értékű talajoknál összehasonlíthatók.

TAKAHASHI et al. (2001) a talaj pufferképességét a talajon átszivárgtatott savanyú oldat pH-jának változásával jellemezték. Az átszivárgott oldat pH-értékének hirtelen lecsökkenéséig szükséges sav mennyiségét tekintették a pufferképességnek.

ZUSEVICS (1980) a talajok titrálási görbéit desztillált vízben vette fel. A pufferképességet a titrálási görbe alatti terület és a referencia-görbe (kvarc titrálási görbe) alatti terület különbségeként határozta meg.

CONYERS et al., (2000) a pufferképességgel kapcsolatban a következő két definíciót határozták meg:

Pufferintenzitás = $\Delta pH/[adagolt\ OH^-]$, vagyis a titrálási görbe meredeksége, ahol a számláló intenzitás.

Pufferkapacitás = $[adagolt\ OH^-]/pH$ egység, vagyis a titrálási görbe meredekségének reciproka, ahol a számláló kapacitás.

HODSON et al. (1998) szerint a pufferképesség (rövid idejű sav pufferképesség) 1 gramm talaj pH-jának 0,5 egységgel való csökkentéséhez szükséges sav mennyisége

0,01 mol/dm³ lítium-perklorát (pH = 7) háttér-elektrolit jelenlétében. Ez a definíció hasonló a FEDERER és HORNBECK (1985) által használthoz.

HELYAR et al. (1990) a pufferképesség becslésére a következő egyenletet használta: $\text{pH BC (kmol (+) (ha}_{10\text{cm}})^{-1} \text{ pH}^{-1} = 4,2 \cdot \text{Hu\%} + 2,0 \cdot \text{agyag\%}$. Az összefüggés pH 4,5 és 6 közötti talajokra alkalmazható, ahol a kicserélhető Al nem fontos tényezője a bázis-pufferképességnek. Ez a pH tartomány felel meg a talajok titrálási görbéi lineáris szakaszának is (BACHE, 1988). Ebben a pH-tartományban a fő puffer-reakció a pH-függő töltések protonleadása és felvétele.

A mért laboratóriumi méréseknél alkalmazott rövid távú savterhelés azonban csak ritkán fordul elő szabadföldön. A talajokhoz hirtelen adott erős sav a pH-t jobban lecsökkenti, mint a lassabban adagolt. Ennek az oka, hogy a relatíve lassú puffer-reakciók – pl. szilikátok mállása – több protont fogyaszt lassabb savadagolás esetén, mint gyorsnál (VAN BREEMEN, 1987). Hosszú távon a pufferképességet a mállási folyamatok határozzák meg (HODSON et al., 1998).

A sav-bázis puffer-reakciók „a talajban egyrészt egymástól függetlenek, másrészt egymással összefüggésben lehetnek, egyidejűleg, de különböző sebességgel játszódhatnak le. Mindezek alapján a pufferkapacitás fogalma nehezen meghatározható, gyenge savak és gyenge bázisok analógiájára egyetlen, jól definiálható számmal egzakt módon nem jellemezhető” (MURÁNYI, 1988).

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a pufferképesség jellemzésére alkalmas mérőszámok többsége a talajok titrálási görbéin alapszik. A módszerek egy része a titrálási görbe egészét, vagy egy szakaszát veszi figyelembe (titrálási görbe alatti terület, a görbe deriváltja, a görbére illeszthető függvény paraméterei), más részük egy kiragadott pont paramétereivel jellemzi a pufferképességet (adott terhelés hatására kialakult pH, adott pH eléréséhez szükséges terhelés nagysága).

2. 8. A puffer-reakciók kinetikája

A kémiai reakciók sebessége az időegység alatt átalakult anyag mennyiségét jelenti. A reakció sebessége függhet csak az egyik reakciópartner koncentrációjától, ekkor elsőrendű reakcióról beszélünk:

$$v = k \cdot [A] \quad /3$$

Másodrendű reakcióról akkor beszélünk, ha a sebesség a két reakciópartner koncentrációjától függ, vagy az egyik reagáló komponens koncentrációjának négyzetével arányos (BREUER, 1995):

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]; \text{ ill. } v = k \cdot [A]^2 \quad /4$$

Ahol A és B a reaktánsok, k pedig a reakció sebességi állandója.

Mivel a koncentrációk az időben változnak, ezért változik a reakciósebesség is. A talajban lejátszódó reakciók sebessége nagyságrendileg térhet el egymástól. Vannak pillanatszerű, percek, órák alatt lejátszódó folyamatok, de vannak, amelyek évezredekig is eltartanak (FILEP - FÜLEKY, 1999). A sav-bázis puffer-reakciók tekintetében szintén ilyen széles időintervallummal találkozunk. Ezen protonátmenettel járó reakciók kinetikai paraméterei nagyban függenek a talajkolloidok tulajdonságaitól. A sav-bázis puffer-reakciók vizsgálatára a néhány óra alatt lezajló gyors folyamatok alkalmasak (KINNIBURGH, 1986; SÜSSER, 1987).

A puffer-reakciók rendűségének vizsgálatával több tanulmány is foglalkozik (ARINGHIERI - PARDINI, 1983, 1985; FILEP - CSUBÁK 1997). Megállapították, hogy a talajban lejátszódó, protonátmenettel járó felületi reakciók pszeudo elsőrendűnek tekinthetők. Amennyiben a reaktánsok (a talajba jutó H^+ , illetve OH^-) mennyisége a talaj puffer-reakcióiban résztvevő többi komponenshez (a felületi aktív csoportok mennyiségéhez) képest kicsi – tehát ez utóbbiak koncentrációja a reakció ideje alatt konstansnak tekinthető – akkor a folyamatra a kinetikusan elsőrendű reakció egyenletét lehet alkalmazni.

A mérésekből kiderült, hogy a reakciók két lépcsőben zajlanak le (ARINGHIERI - PARDINI, 1983, 1985; FILEP - CSUBÁK 1997; ROSSEL - MC BRATNEY, 2003; ONODA - DE BRUYN, 1966). Egyrészt egy gyorsabb, másrészt egy lassabb folyamatban. Erre az a magyarázat, hogy a gyorsabb reakció a talaj jobban kitett felületeihez, míg a lassabb a kevésbé elérhető, az aggregátumok belsejében lejátszódó cserefolyamatokhoz kapcsolható. Ugyanakkor PAGE et al. (1965) úgy találták, hogy minél nagyobb a talajban az állandó töltések aránya – minél kisebb a humusz mennyisége – annál gyorsabban reagált a talaj a hozzáadott lúggal. Tehát az állandó és változó töltések aránya is befolyásolja a reakciósebességet.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3. 1. A talajminták

A vizsgálatokhoz Magyarország területéről származó különböző fizikai és kémiai paraméterekkel rendelkező 25 db talajmintát használtunk fel. A minták kémhatása a gyengén savanyútól az erősen savanyúig változott. A textúra a homoktól az agyagig, humusztartalmuk a kis és a közepes tartomány között változott.

3. 2. A talajok fizikai és kémiai paramétereinek vizsgálata

A talajok fizikai tulajdonságai közül az Arany-féle kötöttségi (K_A) számot és a leiszapolható rész %-ot (agyag+iszap, Li%) határoztuk meg (VÁRALLYAY, 1993).

A pH meghatározása 1:2,5 talaj:desztillált víz, illetve 1:2,5 talaj:1 mol/dm³ KCl-oldat arányú szuszpenziókból, az összekeverést követően 24 órával történt. A humusztartalmat (Hu%) Tyurin módszerével mértük (HARGITAI, 1988). A hidrolitikus aciditás meghatározása (y_1) KAPPEN (1929) szerint történt egyszeri egy órás rázatást alkalmazva, 1:2,5 talaj:Ca-acetát (pH = 8,2) arány mellett.

3. 3. A talajok kationcsere kapacitásának és kicserélhető kationjainak meghatározása

A talajok *effektív kationcsere kapacitását* (T_{eff}) és kicserélhető kation-tartalmát GILLMAN (1979), TEMMINGHOFF (2000) szerint módosított eljárásával határoztuk meg. 2,5 g talajhoz 30 cm³ 0,1 mol/dm³ BaCl₂-oldatot adtunk, majd 1 órát ráztuk. Ezt követően a szuszpenziót 10 percig centrifugáltuk 3000/perc fordulatszámon, majd a felülúszót összeöntöttük. A kirázatást és dekantálást még kétszer elvégeztük. Az összegyűjtött felülúszót 100 cm³-re egészítettük ki a 0,1 mol/dm³ BaCl₂ oldatból. A kivonatot szűrtük, majd ICP-AES módszerrel meghatároztuk a kicserélhető kationok (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺) mennyiségét.

A maradék talajpasztához 30 cm³ 0,0025 mol/dm³ BaCl₂ oldatot adtunk, majd egy éjszakán át ráztuk. Ezt követően 10 percig 3000/perc fordulaton centrifugáltuk és a

felülúszót kiöntöttük. A talajpasztához ezt követően 30 cm^3 $0,02 \text{ mol/dm}^3$ MgSO_4 oldatot adtunk és 1 éjszakát ráztunk. 10 perces 3000/perc fordulatszámon történt centrifugálás után a felülúszót szűrtük és ICP-AES módszerrel meghatároztuk a magnézium koncentrációját a kationcsere kapacitás kiszámításához.

A *potenciális kationcsere képességet* (T_{pot}) BASCOMB (1964), TEMMINGHOFF (2000) szerint módosított eljárásával mértük. A kivonószer itt $\text{pH} = 8,1$ -re pufferelt BaCl_2 -trietanol-amin oldat volt (1 mol/dm^3 BaCl_2 és 90 cm^3 2 literre hígított trietanol-amin 1:1 arányú keveréke). 2,5 g talajt 30 cm^3 kivonószerrel 1 órán át ráztunk, majd 10 perc 3000/perc fordulatu centrifugálás után dekantáltuk. A maradék talajpasztával az eljárást még kétszer megismételtük. Az összegyűjtött felülúszót 100 cm^3 -re egészítettük ki a kivonószerrel, majd szűrés után ICP-AES módszerrel meghatároztuk az elemtartalmakat (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}).

A talajpasztához 40 cm^3 desztillált vizet adtunk, majd néhány percre kézzel ráztuk. 10 perc 3000/perc fordulatu centrifugálás után a felülúszót kiöntöttük. A talajhoz 30 cm^3 $0,02 \text{ mol/dm}^3$ MgSO_4 oldatot adtunk és 2 órán át ráztunk. 10 perc 3000/perc fordulatu centrifugálást követően a felülúszót szűrtük és az ICP-AES módszerrel mértük a Mg^{2+} -koncentrációt és ebből kiszámítottuk a kationcsere kapacitást.

3. 4. A titrálási görbék felvétele

A sav-bázis titrálásokat 1:20 talaj:oldószer arányú szuszpenziókkal végeztük. A finomra porított 2 mm-es szitán átszitált talajok 13-13 db 5 g-os részletéhez $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl -ot, illetve $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH -ot adtunk növekvő mennyiségben. A görbék felvételéhez a 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 20; 24; 28 meé H^+ /100g talaj, illetve OH^- /100g talaj sav- és lúgadagokat használtunk. A szuszpenziókat desztillált vízzel egészítettük ki 100 cm^3 -re. Ezt követően 24 órás állás után mértük a pH -t a felrázott szuszpenzióban. A minták döntő részénél (A 4-1. táblázatban a sorszám mellett csillaggal jelölve) 1 mol/dm^3 KCl háttér-elektrolit alkalmazásával is felvettük a titrálási görbéket. A méréshez Henna típusú pH -mérőt és Radelkis OP-0808P elektródot használtunk.

A mért pH -értékeket a hozzáadott sav, illetve lúg mennyiségének függvényében ábrázolva a titrálási görbéket kaptuk.

3. 4. 1. A sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterek

A pufferképesség és érzékenység tulajdonképpen ugyanazt a tulajdonságot fejezik ki más-más oldalról: a nagy pufferképesség kis érzékenységet jelent. A kettő tehát reciproka egymásnak.

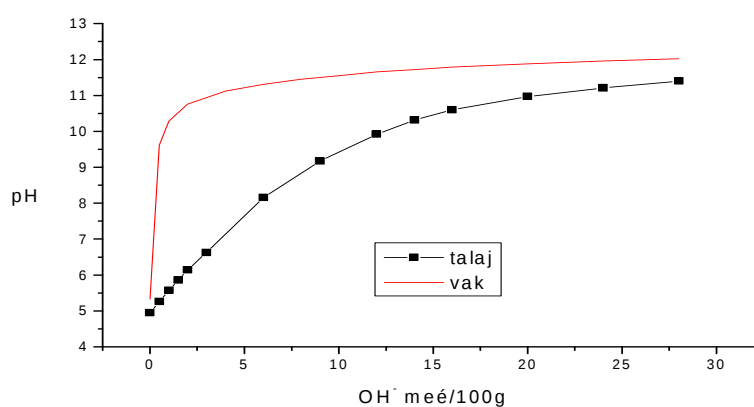
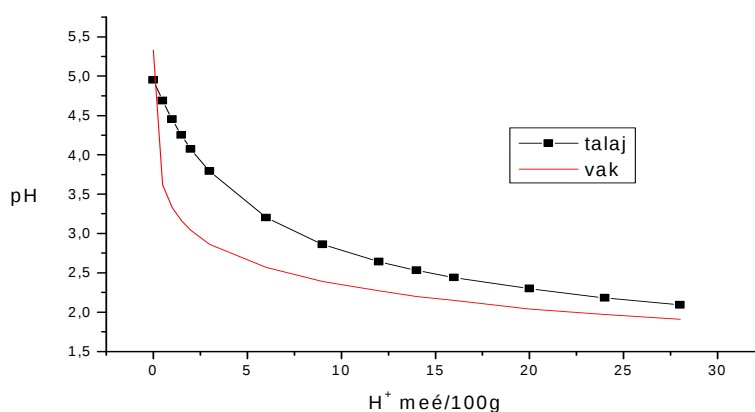
A talajok sav-bázis pufferképességének és érzékenységének kifejezésére öt, a titrálási görbék alapján számítható paramétert használtunk fel. Ezek között van olyan, amelyik a talaj pufferképességét egyetlen számmal jelöli, és olyan, amelyik részletesen, több pH-értéken és különböző sav-, illetve lúgterhelésnél jellemzi a talaj pufferképességét.

Az első eljárásnál magukat a titrálási görbéket írjuk le megfelelő **függvény** segítségével. Ehhez a FILEP (1991) által javasolt egyenleteket használtuk fel:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_0 - K (m_b)^Q \text{ és } \text{pH}_x = \text{pH}_0 + K (m_s)^Q \quad /1$$

Ahol: pH_x a talajszuszpenzió egyensúlyi pH-ja meghatározott mennyiségű (m_b) lúg, vagy (m_s) sav hozzáadása után, pH_0 a szuszpenzió kezdeti pH-ja (a titrálás zéruspontja), K az egységnyi tömegű bázis, vagy sav által előidézett kezdeti pH-változást mutatja ($\Delta\text{pH} / 1$ meé $\text{H}^+ / 100\text{g}$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$), Q pedig a pH-változás tendenciáját jellemző konstans. Minél közelebb van Q számértéke az egységhez, annál kisebb a talaj sav-bázis pufferelő képessége (FILEP, 1991).

A talajok pufferképességének jellemzésére alkalmas a titrálási **görbe alatti terület** nagysága is (MURÁNYI, 1987). A talaj és a talaj nélkül készült, vak titrálási görbe alatti területek közötti különbséget (3-1. ábra) használjuk a pufferképesség jellemzésére (FILEP - RÉDLYNÉ, 1987; ZUSEVICS, 1980). A későbbiekben ennek az értéknek a jelölésére az „A” jelet használjuk. A 3-1. ábrán a vak görbe mutatja a 0 pufferképességet. A vak görbe a talaj nélkül készült titrálás során mért pH-értékeket mutatja. Minél jobban eltér a talaj görbéje ettől, annál nagyobb a pufferképessége.



3-1. ábra. A savas és lúgos titrálási görbe, valamint a vak görbe (minta: Nyíregyháza 2; Háttér: 1 mol/dm³ KCl)

A sav-bázis pufferképesség a külső tényezők savanyító, illetve lúgosító hatásával szembeni ellenállóképességet jelenti. Ezért ha feltételezzük, hogy két talaj egyforma tompítóképességű, azaz titrálási görbéik lefutása egyforma, de kezdeti pH-értékük más, akkor a görbék alatti terület eltérő lesz. Ezt kiküszöbölendő a kezelésekre hatására kialakult pH-értékből a 0 meq OH⁻ /100g, illetve 0 meq H⁺ /100g lúg-, illetve savterhelésre vonatkozó érték (azaz a titrálási görbe kezdőpontjában mért pH) kivonásra került. Így a pH-változás görbét kapjuk, ami alkalmas a talajok sav-bázis érzékenységének jellemzésére (MURÁNYI, 1987). Az így nyert görbe alatti terület (A2) a talajok pufferképességét a kezdeti pH befolyásoló hatása nélkül mutatja. Savas titrálásnál, az A2 számításánál a kivonással negatív értékeket kapunk, ezért az egyszerűbb kezelhetőség miatt itt a pH-változás értékét -1 -gyel szoroztuk, majd az így előállt görbe integrálját használtuk fel a pufferképesség jellemzéséhez.

A negyedik, pufferkapacitást jellemző érték a **titrálási görbék differenciálásával** számítható VAN SLYKE (1922) szerint:

$$\beta = d m_b / d \text{ pH, illetve } -d m_s / d \text{ pH} \quad /2$$

ahol: β a pufferkéesség (meé OH^- vagy H^+ /100g talaj/1pH-egység változás), m_b az alkalmazott lúg (meé OH^- /100g), m_s pedig az alkalmazott sav (meé H^+ /100g) mennyisége. Ez tehát az adagolt lúg, illetve sav hatására bekövetkező pH-változás. Az egyes sav-, illetve lúgadagnál megjelenő érték a két szomszédos titrálási méréspont által meghatározott egyenes iránytangensét jelenti.

A β -értékeket talajra jutó sav- és lúgterhelés függvényében nem lehet elemezni. A feltehetően kisebb pufferkapacitású, főként homok textúrájú talajok már kisebb terheléseknél – pH-értékük jelentős változása után - eljutnak a megnövekedett tompítóképességet jelentő tartományba (a már fent említett ellaposodó görbeszakasz a titrálási görbén), míg a nagyobb humusztartalmú, kötöttebb talajokra ez csak nagyobb terheléseknél jellemző. Így az a helyzet állt elő, hogy például 6 meé OH^- /100g lúgmennyiség alkalmazásáig a nagyobb humusztartalmú talajok pufferkéessége volt nagyobb, további terhelésnél azonban a kevésbé kötött és kisebb humusztartalmú talajok mutattak nagyobb β -értékeket. Ezért ezeket az értékeket csak a sav és lúg hatására kialakult pH függvényében lehet értelmezni.

A pufferkéességet meghatározhatjuk úgy is, hogy a talaj **pH-értékét egy meghatározott értékre csökkentjük, vagy növeljük** és az ehhez szükséges sav, vagy lúg mennyiségét tekintjük pufferkéességnek. Ezen típusú pufferkéesség-értékeket mind a „hagyományos”, mind a pH-sztat titrálások eredményeiből meg lehet határozni. Jelen munkánkban a $\text{pH} = 3$ és $\text{pH} = 8,2$ -es értékeket jelöltük ki. Jelölésük a továbbiakban: $\text{H}_{\text{pH}3}$ és $\text{OH}_{\text{pH}8,2}$.

A titrálási görbék alapján tehát a következő paramétereket számítottuk ki:

- a titrálási görbét leíró függvény paraméterei (Q, K)
- pH állapot eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyisége ($\text{H}_{\text{pH}3}$ és $\text{OH}_{\text{pH}8,2}$)
- a talaj és a vak görbe alatti terület különbsége (A)
- a pH-változás görbéje alatti terület nagysága (A2)
- a titrálási görbék differenciálja (β)

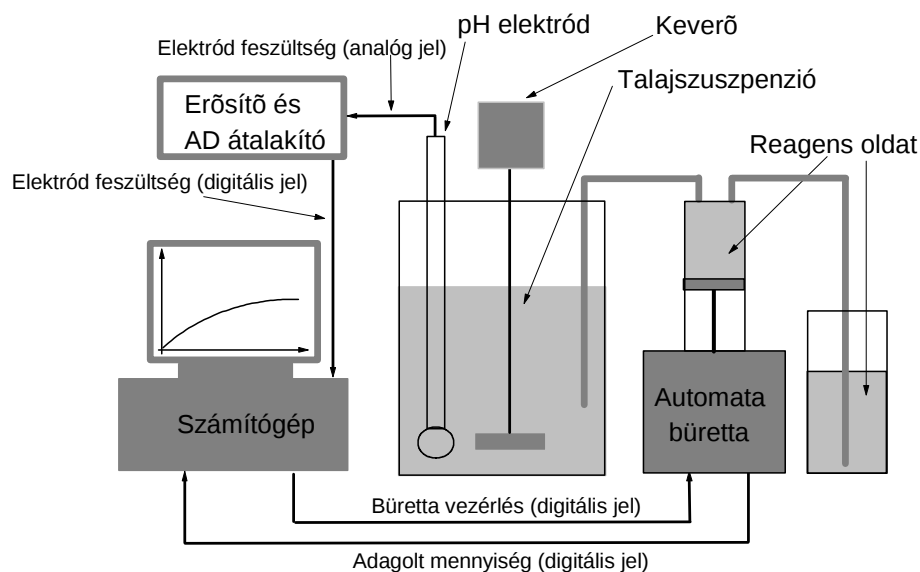
3. 5. pH-sztat titrálás automata mérőberendezéssel

A pH-sztat titrálást a CZINKOTA et al. (2002a, 2002b); FILEP – CSUBÁK (1989); CSUBÁK (1994) által leírt elv, illetve berendezés felhasználásával valósítottuk meg.

A mérést 1:40 talaj:1 mol/dm³ KCl-oldat arányú szuszpenzióban végeztük, állandóan keverés mellett. A talajszuszpenzió pH-ját pH-szelektív elektród segítségével folyamatosan mértük. A talajszuszpenziót KCl-oldattal készítettük, mivel desztillált vizes szuszpenzióban nem biztosítható az állandó ionerősség. Az elektród által szolgáltatott jelet másodpercenként erősítés és digitalizálás után számítógép dolgozta fel, amit előzetes kalibrálás alapján pH-értékre számított át. A mérőberendezést Radelkis OP-0808P pH-elektrodot, Schott Titronic 96 típusú automata bürettát, ALTAIR BT AAD2816S típusú erősítő és AD átalakító egységet, I486 PC-t, felhasználva állítottuk össze. A berendezés vázlata a 3-2. ábrán látható.

Méréseink során legalább 8 órás időintervallumot alkalmaztunk. A titrálásokat pH = 8,2, illetve pH = 3 értékeken végeztük, a pH beállításához 0,1 mol/dm³ NaOH-ot, illetve HCl-at használtunk. A pH = 8,2-es érték kiválasztását az indokolta, hogy savanyú talajok javításánál a talajba jutó mészzsemcsék oldódása közben, közvetlen környezetükben ilyen pH-érték alakul ki (PEARSON – ADAMS 1967). Továbbá a hidrolitikus aciditás meghatározásakor is ilyen pH-ra beállított Ca-acetátot alkalmazunk kivonószerként (KAPPEN, 1929). A pH > 3, de savanyú kémhatáson történő vizsgálat nem mindegyik talaj esetében volt kivitelezhető, azok erősen savanyú kezdeti kémhatása miatt.

A pH = 8,2-re történő titrálást néhány minta estében a KINNIBURGH et al. (1996) által tervezett, úgynevezett Wallingford titráló-berendezéssel megismételtük. Ez a berendezés lehetővé teszi, hogy a titrálásokat állandó, tetszőleges hőmérsékleten, N₂ védőgázban végezzük el. Az állandó hőmérsékletet a titrálóedényt tartalmazó tartály falában áramló szabályozott hőmérsékletű víz biztosította. A titrálás előtt a szuszpenziót N₂-gázzal átbuborékolattuk, illetve a titrálás során a titrálóedényt légmentesen lezártuk és a N₂-gázt folyamatos áramoltattuk át a rendszeren (KOOPAL et al. 1994, KINNIBURGH - MILNE 1993). A vizsgálathoz az eddig is alkalmazott 1:40 talaj:1 mol/dm³ KCl-oldat arányt alkalmaztuk. A titrálás 0,1 mol/dm³ NaOH oldattal történt.



3-2. ábra. Az automata titráló-berendezés elvi vázlata (CZINKOTA et al., 2002a)

A két műszer közötti alapvető különbség, hogy a CZINKOTA et al. (2002a) által összeállított berendezés közvetlenül a pH-értéket méri, míg a Wallingford titráló berendezés egy lúgadat szuszpenzióba adagolását követően akkor adagolt újra, ha a szuszpenzió vezetőképességének *változása* egy előre meghatározott értékre csökkent és a vezetőképességnek megfelelő pH a 8,2-es határérték alatt volt. Ezzel csökkenthető a valószínűsége annak, hogy egyszerre akkora lúgmennyiség kerül adagolásra, ami a határ-pH túllépését eredményezi, de így a kitűzött pH elérésének ideje is hosszabb.

A dolgozatban szereplő rövidítések:

T_{pot} – potenciális kationcsere kapacitás

Al_{pot} – pH = 8,1-en kicserélhető Al^{3+}

T_{eff} – effektív kationcsere kapacitás

Ca_{eff} – a talaj pH-értékén kicserélhető Ca^{2+}

Al_{eff} – a talaj pH-értékén kicserélhető Al^{3+}

ldv – lúgos titrálás, desztillált vizes szuszpenzióban

lkcl - lúgos titrálás, 1 mol/dm³ KCl -oldat szuszpenzióban

sdv – savas titrálás, desztillált vizes szuszpenzióban

skcl - savas titrálás, 1 mol/dm³ KCl -oldat szuszpenzióban

K - egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás

Q - a pH-változás sebességét jellemző konstans

$H_{\text{pH}3}$ – pH = 3 állapot eléréséhez szükséges sav mennyisége

$OH_{\text{pH}8,2}$ - pH = 8,2 állapot eléréséhez szükséges lúg mennyisége

A - a talaj titrálási görbéje és a vak görbe alatti terület különbsége

A2 - a pH-változás görbéje alatti terület nagysága

β - a titrálási görbék differenciálja

*, ** és ***: szignifikáns 5, 1 és 0,1 %-os hibavalószínűségen

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉS

4. 1. A talajminták néhány fizikai és kémiai jellemzője

A vizsgált, Magyarország területéről származó minták kémhatása a gyengén és erősen savanyú, a textúracsoport a homok és az agyag, a humusztartalom a kis és a közepes tartomány között változott (4-1. és 4-2. táblázat).

A kicserélhető kationok mérésére szolgáló módszer szisztematikus hibával terhelt. A számított S-érték néhány kevésbé kötött talaj esetében meghaladta a T-értéket. Ezért a kicserélhető kationok mennyiségét az effektív T-értékkel egyenlőnek véve arányosan csökkentettük a kicserélt ionok koncentrációját. A kationcsere kapacitás és a kicserélhető kationok mennyiséget mutató adatok a 4-2. táblázatban szerepelnek.

4-1. táblázat. A talajminták néhány fizikai és kémiai jellemzője.

Minta Sorszám	Származási hely	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	K _A	Li%	Hu%	Y ₁ (meé/100g)
1 ^a	Újfehértó	6,38	5,56	25	5	0,75	2,05
2 ^a	Rakamaz	5,33	3,88	25	6	0,67	2,40
3	Szakoly	6,28	4,75	25	7	0,64	1,85
4 ^a	Nyírgelse	5,30	4,20	28	8	0,82	2,03
5 ^a	Balkány	6,14	4,71	25	9	0,75	1,70
6	Hajdúsámson	4,80	3,71	25	11	0,88	2,39
7 ^a	Somogyárd	5,60	4,50	27	20	1,30	1,75
8	Vaja	5,62	4,11	25	20	1,16	3,20
9 ^a	Gödöllő	5,90	5,00	23	22	1,00	1,37
10 ^a	Tanakajd 6	6,05	5,01	34	23	1,74	2,56
11 ^a	Nyíregyháza 1	6,04	4,49	28	25	1,23	3,17
12 ^a	Nyíregyháza 2	6,08	4,62	26	27	1,55	3,10
13 ^a	Kocsord	6,03	4,33	34	34	1,12	2,85
14	Bodrogolaszi	5,80	4,75	37	40	1,20	2,36
15 ^a	Tanakajd 7	5,52	4,51	56	44	1,78	7,55
16 ^a	Penyige	5,76	4,20	39	47	1,66	4,00
17	Tanakajd 4	4,41	3,54	43	48	2,98	6,14
18 ^a	Tanakajd 1	5,23	3,94	38	54	1,37	4,34
19 ^a	Tanakajd 3	4,33	3,41	48	55	0,91	10,18
20 ^a	Tanakajd 5	4,52	3,56	38	57	0,94	8,28
21 ^a	Tanakajd 2	5,15	3,75	55	60	3,54	6,14
22 ^a	Ragály	4,50	3,20	42	61	2,60	9,20
23 ^a	Kérsemjén	6,18	4,60	50	63	1,92	3,10
24 ^a	Gagyvendégi	5,50	4,20	46	68	3,10	5,80
25 ^a	Putnok	5,50	4,00	50	69	1,90	3,40

a: A mintából 1 mol/dm³ KCl elektrolitban is készült titrálási görbe

Elsőként a talajtulajdonságok egymással való kapcsolatát vizsgáltuk meg. A humusztartalom és leiszapolható rész mennyisége szoros kapcsolatban volt:

$$\text{Li}\% = 21,5 \cdot \text{Hu}\% + 0,02$$

$$R^2 = 0,65^{***}$$

Ez azt mutatta, hogy azok a talajok, melyeknek <0,02 mm frakciója nagyobb, azoknak a humusztartalma is magasabb. Ezért a két tulajdonságot elméletileg kezelhetjük egységesen „kolloidtartalomként” is.

4-2. táblázat. A vizsgált talajok kationcsere kapacitása és a talaj pH értékén kicserélhető kationok mennyisége (meé/100g)

Minta	Kicserélhető kation								T _{eff}	T _{pot}
	effektív						potenciális			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺		
1	0,02	0,07	0,46	0,07	0,02	<kh	0,04	0,71	0,64	1,78
2	0,01	0,03	0,22	0,04	0,03	0,07	0,07	0,73	0,40	2,06
3	0,01	0,13	1,06	0,14	0,07	<kh	0,08	0,19	1,41	2,16
4	<kh	0,07	1,32	0,17	0,15	<kh	0,12	0,31	1,71	1,93
5	0,03	0,14	4,04	0,34	0,16	0,02	0,07	0,34	4,73	5,63
6	0,01	0,13	0,67	0,14	0,15	0,20	0,13	0,61	1,30	2,69
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0,03	0,20	2,10	0,46	0,29	0,23	0,23	0,47	3,31	6,06
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,03	0,22	2,72	0,50	0,24	<kh	0,19	0,27	3,71	6,01
11	0,03	0,20	7,96	1,11	0,53	<kh	0,24	0,30	9,83	12,17
12	0,03	0,40	6,98	1,26	0,47	<kh	0,26	0,25	9,14	12,93
13	0,01	0,29	7,50	2,17	0,38	<kh	0,16	0,15	10,35	12,81
14	0,12	0,73	8,51	1,57	0,60	<kh	0,21	0,00	11,53	13,44
15	0,08	0,10	9,56	2,85	0,19	<kh	0,04	0,62	12,79	17,68
16	0,05	0,36	7,22	2,36	0,30	0,14	0,08	0,45	10,42	15,54
17	0,08	0,06	0,58	0,22	0,59	1,80	0,25	1,38	3,32	6,78
18	0,09	0,07	2,87	0,82	0,50	0,44	0,12	0,63	4,79	8,32
19	0,08	0,17	0,46	0,69	0,77	5,57	0,18	2,77	7,74	15,69
20	0,03	0,15	1,04	0,73	0,85	2,41	0,20	1,62	5,21	12,15
21	<kh	0,19	11,47	4,30	0,59	1,19	0,15	0,61	17,75	26,00
22	0,01	0,12	2,28	1,22	0,93	3,60	0,41	2,05	8,17	14,26
23	0,09	0,41	15,52	3,77	0,65	<kh	0,24	0,00	20,44	24,23
24	0,06	0,27	9,73	2,15	<kh	0,07	0,96	0,28	12,29	18,06
25	0,09	1,08	14,14	3,54	0,45	0,16	0,11	0,43	19,45	26,17

<kh: kimutathatósági határ alatt, -: nem mért érték

A humusztartalom, valamint a leiszapolható rész szignifikáns kapcsolatot mutatott a talaj kationcsere képességével (4-3. táblázat).

A talajok T-értékével kapcsolatban az alábbi megállapítások tehetők. A pH = 8,1 értéken mért kationcsere kapacitás (T_{pot}) 1,24-szorosa a talaj pH-ján mért T-értéknek (T_{eff}) (R² = 0,94***). Ezt az magyarázza, hogy a talajok eredeti savanyú kémhatásán a humusz és az agyagfrakció változó töltései protonált állapotban vannak, így nem vesznek részt a kationcserében. Ha a pH értéket megemeljük (pH = 8,1-re), akkor a 2-3. ábrán látható funkciós csoportok deprotonálódnak, töltésük negatív lesz, így alkalmassá válnak kationok megkötésére. A kicserélhető bázisok mennyisége azonban megegyező

volt a két mérési módszer esetében: a 8,1-es pH értéken mért S-érték a talaj pH-értékén mértnek 0,98-szorosa ($R^2 = 0,99^{***}$). Az egyes kicserélhető kationokat külön-külön vizsgálva azt láttuk, hogy a pH = 8,1-re puffertelt BaCl_2 - TEA, illetve nem puffertelt BaCl_2 kivonószerezrel mért mennyiségek gyakorlatilag megegyeztek. Kivételt képezett az Al^{3+} és a Mn^{2+} . Az ezekre vonatkozó eredmények azt mutatták, hogy 8,1-es pH értéken mennyiségük kevesebb, mint a felére csökkent a talaj eredeti kémhatásán mért koncentrációhoz képest. A mangán esetében ezt az magyarázhatja, hogy a pH megemelkedésével a kicserélt Mn^{2+} -ionok oldhatatlan MnO_2 -dá alakulnak. Az alumínium esetében szintén ez a folyamat állhat a jelenség hátterében, csak itt $\text{Al}(\text{OH})_3$ képződik a kicserélhető Al^{3+} -ból (FILEP - FÜLEKY, 1999).

4-3. táblázat. A potenciális és az effektív kationcsere képesség kapcsolata a humusztartalommal és a leiszapolható résszel.

Regressziós egyenlet	R^2
$T_{\text{eff}} = 4,09 \cdot \text{Hu\%} + 1,47$	0,31 ^{***}
$T_{\text{pot}} = 6,25 \cdot \text{Hu\%} + 1,33$	0,44 ^{***}
$T_{\text{eff}} = 0,20 \cdot \text{Li\%} + 0,61$	0,55 ^{***}
$T_{\text{pot}} = 0,29 \cdot \text{Li\%} + 0,92$	0,71 ^{***}

A potenciális és az effektív kationcsere kapacitás különbsége a talaj változó töltéseihez kötött savanyúságot okozó ionok mennyiségét mutatja. Mivel a vizsgált talajok savanyú kémhatásúak, a változó töltésű kationkötő helyek protonált állapotban voltak. Ezért a potenciális és effektív kationcsere kapacitás különbsége a változó töltésekhez kötött H^+ mellett a talajban lévő változó töltések mennyiségét is megmutatta. A potenciális és effektív kationcsere kapacitás különbsége arányban állt a talaj hidrolitikus aciditásával. A kapcsolatot a következő regressziós egyenes írja le:

$$(T_{\text{pot}} - T_{\text{eff}}) = 0,77 \cdot y_1 + 0,37 \quad (R^2 = 0,66^{***})$$

A két kationcsere kapacitás különbsége tehát a hidrolitikus aciditás 77%-át adta. Ez egyben azt is jelenti, hogy a hidrolitikus aciditás kb. 23%-a az állandó töltésekhez kötődött a vizsgált talajokon. A változó töltések protonált állapotából következik, hogy a kicserélhető bázisok csak az állandó töltésekhez kötődhetnek. Ezért az S-érték (főként kicserélhető Ca^{2+}) és az effektív T-érték az állandó töltések mennyiségét mutatja a vizsgált talajokban.

A 4-3. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a T-értéknek a humusztartalommal kevésbé szoros a kapcsolata, mint a leiszapolható résszel. A humusztartalom és a leiszapolható rész a potenciális T-értékkel mutatott szorosabb összefüggést, ami azt jelenti, hogy a talaj szervesanyaga mellett az agyag és iszapfrakció is jelentős változó töltéssel rendelkezett. Ezt támasztotta alá az is, hogy a potenciális és effektív kationcsere képesség különbsége a humusztartalommal és a leiszapolható résszel is szignifikáns korrelációban volt:

$$(T_{\text{pot}} - T_{\text{eff}}) = 1,05 \cdot \text{Hu}\% + 0,05 \cdot \text{Li}\% - 0,17 \quad (R^2 = 0,81^{***})$$

Így mintáink esetében nem mondható ki, hogy a pH-függő töltések mennyisége elsősorban egyértelműen a humusztartalomtól függött (MC LEAN et al. 1965).

A 4-3. táblázat egyenleteiben a leiszapolható rész és a T-érték közötti regressziós egyenletek tengelymetszet értékei közelebb estek 0-hoz, ami azt mutatta, hogy a kationcsere képességhez az agyag + iszap frakció jelentősebb mértékben járult hozzá, mint a humusztartalom.

A kolloidtartalom mellett a talaj pH-értéke is több tulajdonsággal kapcsolatban volt. Az irodalmi adatoknak megfelelően (FILEP - FÜLEKY, 1999; ADAMS et al., 2000) a kicserélhető Al^{3+} koncentrációja a talaj pH-értékének növekedésével exponenciálisan csökkent. A kicserélhető Mn^{2+} esetében is hasonló tendencia látható a pH-érték függvényében, mivel a mangán oldhatósága pH-függő (4-1. ábra) (FÜLEKY, 1999). A többi kation mennyisége nem mutatott összefüggést a pH-val. A pH-val a legszorosabb korrelációban a kicserélhető Al^{3+} tartalom és a hidrolitikus aciditás állt. Lineáris kapcsolatot feltételezve a korrelációs együttható $-0,74^{**}$ volt a kicserélhető Al^{3+} tartalom, illetve $-0,78^{**}$ az y_1 esetében. A kationcsere-értékek és a talaj pH-ja között sem tapasztaltunk korrelációt.

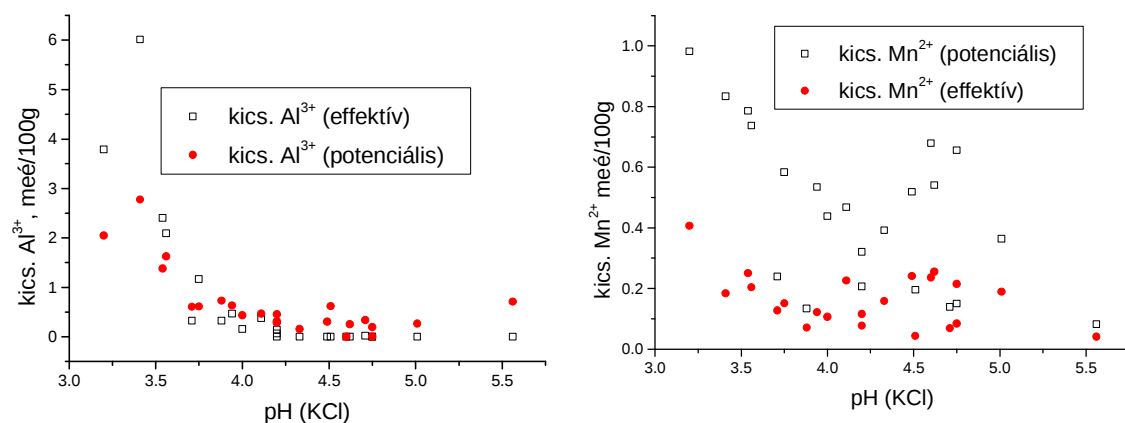
Az elméleti megfontolásoknak megfelelően a talajminták bázistelítettsége (V%) a pH növekedésével emelkedett (4-2. ábra). Ez egyezik a REUSS (1983) által kimutatott pozitív összefüggéssel. SKYLLBERG (1999) és ROSS et al. (1997) viszont szerves anyagban gazdag savanyú talajoknál nem egyértelmű, vagy negatív korrelációt talált a pH és a bázistelítettség között.

A talaj pH-ja és a talajtulajdonságok közötti kapcsolatot elemezve megállapítható, hogy a vizsgált talajok pH (KCl)-ja gyenge korrelációt mutatott a humusztartalommal és a leiszapolható rész mennyiségével:

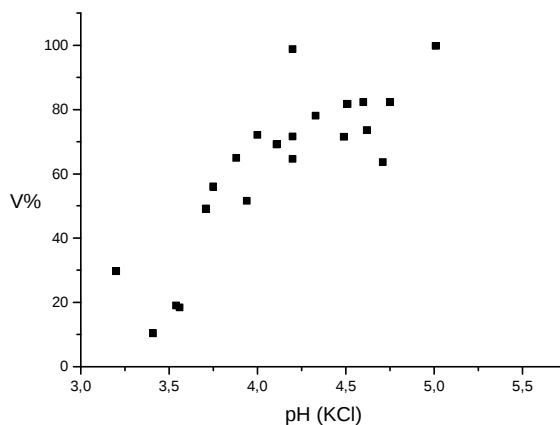
$$\text{pH (KCl)} = -0,32 \cdot \text{Hu\%} + 4,83 \quad R^2 = 0,24^*$$

$$\text{pH (KCl)} = -0,01 \cdot \text{Li\%} + 4,72 \quad R^2 = 0,25^*$$

Mintakollekcióinkban azokban a talajokban, ahol a pH magasabb volt, a humusztartalom és a leiszapolható rész kisebb volt. Tehát a vizsgálatban szereplő talajok esetében ezek a paraméterek nem voltak teljesen függetlenek egymástól.



4-1. ábra. A kicserélhető Al^{3+} és Mn^{2+} mennyisége a pH függvényében.



4-2. ábra. A pH és a potenciális kationcsere-képesség alapján számított bázistelítettség kapcsolata.

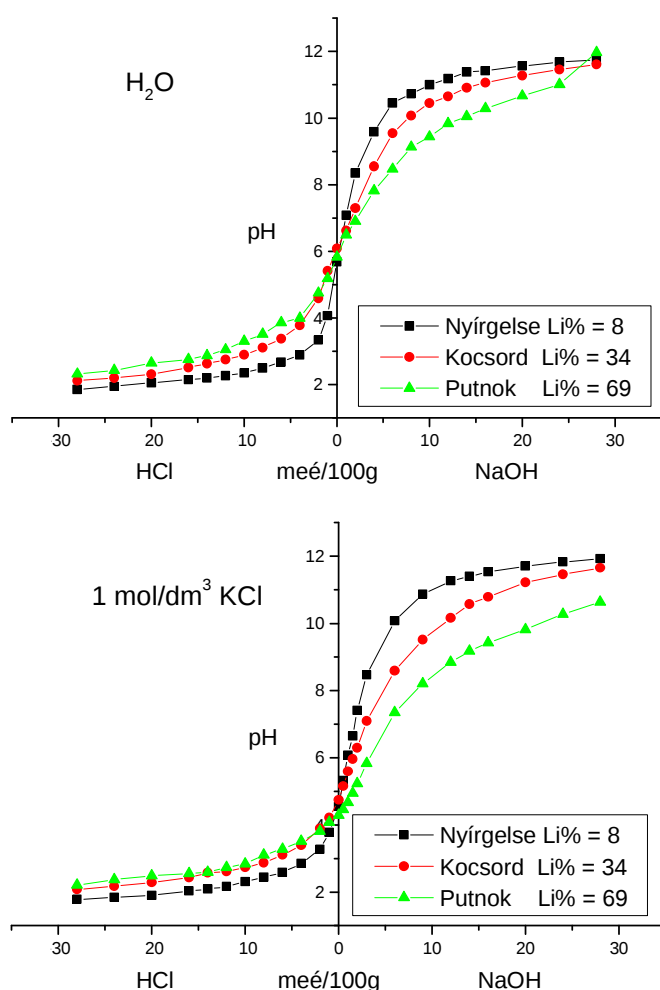
Az y_1 a kicserélhető Al^{3+} -tartalomhoz hasonlóan fordított arányban állt a talaj pH értékével, de a kolloidtartalom mennyiségével párhuzamosan növekedett.

A talajtulajdonságok összefüggéseinek vizsgálata során kimutattuk, hogy a meghatározott talajtulajdonságok között korreláció áll fenn, nem tekinthetők egymástól függetlennek.

4. 2. A pufferképesség mérése potenciometrikus titrálási görbék alapján

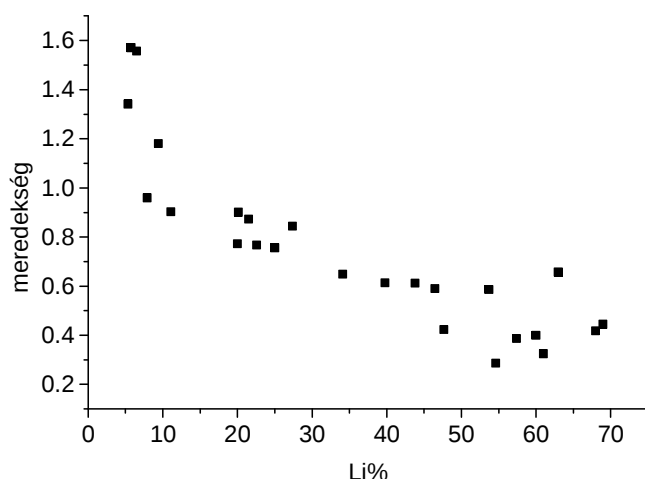
4. 2. 1. A titrálási görbék általános jellemzése

A talajok sav-bázis titrálási görbéinek alakja minden talaj esetében hasonló volt. A kezdeti meredek, kis pufferképességet jelentő szakaszt egy további, nagyobb pufferképességet mutató, ellaposodó rész követte. A 4-3. ábra három, eltérő fizikai féleségű talaj görbéit mutatja be. (A vizsgált talajok titrálási görbéi a függelékben találhatóak.)



4-3. ábra. Különböző textúrájú talajok titrálási görbéi desztillált vízben, illetve $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ oldatban

A görbék alapján látható, hogy a kevésbé kötött talajok már kis sav- és lúgterhelésekre is nagy pH-változással reagáltak. A bemutatott három talaj titrálási görbéinek mindegyike pH = 6 érték körül mutatta a legnagyobb meredekséget. Ezen a szakaszon a legnagyobb a pH változása, azaz legkisebb a pufferképesség. Ennek igazolására a MAGDOFF és BARTLETT (1985) által alkalmazott módszert használtuk, mely szerint a talajok titrálási görbéinek középső meredek ($4 < \text{pH} < 9$) szakaszára illesztett regressziós egyenes meredekségét ábrázoltuk a talajok leiszapolható részének függvényében (4-4. ábra). A vizsgált pH-tartományban a meredekség a kötöttséggel csökken, azaz egyre kisebb volt az egységnyi sav-, vagy lúgterhelésre eső pH-változás, tehát nőtt a pufferképesség.



4-4. ábra. A talajok titrálási görbéinek $4 < \text{pH} < 9$ szakaszára illesztett regressziós egyenes meredeksége a leiszapolható rész (Li%) függvényében

Megvizsgáltuk a 25 talajszuszpenzió különböző sav- és lúgadatag hatására kialakult pH-értékének variációs koefficienseit. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált talajok főleg bázis-pufferképességük tekintetében különböznek egymástól. A talajok között a legnagyobb különbségek 4-6 meé H^+ vagy OH^- / 100g terhelésnél adódtak.

4. 2. 2. A sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterek

Ebben a fejezetben a titrálási görbék alapján kiszámítható, a talajok sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterek talajtulajdonságokhoz való viszonyát elemezzük.

4. 2. 2. 1. A titrálási görbék leíró függvények

A talajok pufferkapacitását vizsgálhatjuk a titrálási görbére történő függvényillesztéssel (3. 4. 1. fejezet, 1. egyenlet). A Q és K függvény-paraméterek meghatározásával számszerűen jellemezhetjük a titrálási görbe adott szakaszára nézve a talaj sav-bázis pufferképességet és érzékenységet. A K az egységnyi tömegű bázis, vagy sav által előidézett kezdeti pH-változást mutatja ($\Delta\text{pH} / 1 \text{ meé H}^+$ vagy $\text{OH}^-/100\text{g}$), tehát nagyobb értéke nagyobb sav-bázis érzékenységet jelent. A Q pedig a pH-változás tendenciáját jellemző konstans; értéke FILEP (1991) szerint minél közelebb van az 1 egységhez, annál kisebb a talaj sav-bázis pufferelő képessége.

Mint ahogy már a 4. 2. 1. fejezetben említésre került, a titrálási görbék két nagy egységből állnak. A függvény a teljes görbét csak nagy hibával írja le. Ezért a görbék ellaposodó – nagyobb sav és lúgterhelésnél bekövetkező – szakaszát a kezdeti meredek szakasztól elválasztjuk és a két szakaszra külön-külön határozzuk meg a pufferképességet jellemző függvényparamétereket (4-5. ábra).

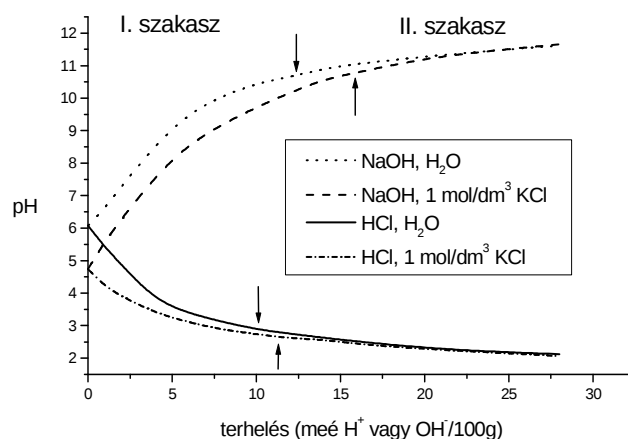
A nagy meredekségű és az ellaposodó szakasz határa kijelölésének szubjektivitásából eredő hibát úgy csökkentettük, hogy a meredek szakasz meghatározásához a titrálási görbe deriváltját használtuk. Ezen a meredek és az ellaposodó görbeszakaszok jobban megkülönböztethető módon válnak el egymástól. A függvény igen pontosan írja le a titrálási görbék kezdeti szakaszát: az R^2 értéke 0,96-0,99 között változik.

A 4-4. táblázat a titrálási görbék két különböző meredekségű szakaszát elválasztó ponthoz tartozó sav és lúgterheléseket, illetve az ehhez a ponthoz tartozó pH-értékeket mutatja. A két szakasz határához tartozó pH eléréséhez szükséges sav- és lúgmennyiség az 1 mol/dm^3 KCl háttér nélküli titrálásnál mindig kevesebb, mint az azzal készültekénél. A határt jelző pH-értéket viszont a háttér-elektrolit nem befolyásolja. Az átlag pH savas

titrálásnál 2,7, lúgos titrálásnál 10,5. A szórás értékeiből látható, hogy a sav- és lúgadag nagysága viszonylag széles tartományban változik, míg a határ-pH minden talaj esetében hasonló. Ezt magyarázhatja, hogy maguknak a vizsgált talajoknak is hasonlóan szűk tartományba esik a pH-ja.

A talajtulajdonságok és a megnövekedett pufferképességet jelentő szakasz kezdetét mutató pH-érték, illetve sav- és lúgterhelés kapcsolatát lineáris regresszióval vizsgálva a következő megállapításokra jutottunk.

A szakaszhatár eléréséhez szükséges lúg-, illetve savmennyiség a nagyobb humusztartalmú és kötöttségű talajoknál szignifikánsan magasabb. A talaj pH értéke szintén meghatározza a szakaszhatár eléréséhez szükséges sav és lúg mennyiségét. Savanyúbb talajok esetében több lúg és kevesebb sav kell a nagyobb pufferképességet mutató szakasz eléréséhez.



4-5. ábra. A titrálási görbe két szakaszának kijelölése. A nyilak a szakaszhatárt mutatják, a lefelé mutatóak a vizes szuszpenzió görbéire vonatkoznak. (minta: Kocsord)

A két szakasz határán mérhető pH-érték és a talajtulajdonságok viszonyát vizsgálva megállapítottuk, hogy a lúgkezelésnél a határ pH-érték a humusztartalommal, illetve a leiszapolható résszel fordított, a talaj-pH értékével egyenes arányban állt. A savkezelésnél viszont a kolloidtartalommal nem, a talaj pH értékével viszont egyenes arányosság állt fenn a háttér-elektrolitban felvett görbéknél. Természetesen a két görbeszakasz határát jellemző értékeknél nem szabad figyelmen kívül hagyni a szakasz kijelölésének szubjektivitását, továbbá azt, hogy több mérési pontból álló titrálási görbéket nem csak kettő, de több szakaszra is felbonthatunk.

4-4. táblázat. A titrálási görbe két szakaszát elválasztó ponthoz tartozó sav- és lúgterhelés valamint pH-értékek.

Minta	Titrálás típusa							
	HCl		NaOH		HCl		NaOH	
	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl
	H ⁺ meé/100g		OH ⁻ meé/100g		pH			
Újfehértó	9	10	8	12	2,5	2,4	11,1	11,2
Rakamaz	8	8	10	12	2,5	2,5	11,2	11,2
Szakoly	8		8		2,7		11,2	
Nyírgelse	6	8	8	12	2,7	2,4	10,7	11,3
Balkány	10	10	10	14	2,6	2,6	11,2	11,5
Hajdúsámson	6		10		2,7		10,7	
Somogyárd	10	8	16	12	2,6	2,7	11,1	10,7
Vaja	6		12		3,1		11,1	
Gödöllő	14	8	12	12	2,3	2,5	11,0	11,0
Tanakajd 6	8	8	14	16	2,8	2,5	11,5	11,3
Nyíregyháza 1	8	14	14	20	3,0	2,5	11,2	11,4
Nyíregyháza 2	10	12	12	16	2,9	2,6	11,0	10,6
Kocsord	10	12	12	16	2,9	2,6	10,7	10,8
Bodrogolaszi	12		12		2,6		10,5	
Tanakajd 7	14	12	12	16	2,7	2,5	10,6	10,5
Penyige	14	12	10	24	2,7	2,5	10,1	10,9
Tanakajd 4	10		16		2,6		10,2	
Tanakajd 1	9	12	12	20	2,7	2,5	10,2	10,5
Tanakajd 3	9	16	16	20	2,8	2,3	9,1	9,0
Tanakajd 5	8	16	14	28	2,8	2,2	9,6	10,7
Tanakajd 2	12	14	12	20	2,9	2,5	9,2	9,9
Ragály	12	16	20	20	2,5	2,3	10,2	9,6
Kérsemjén	6	16	16	12	3,8	2,4	11,0	9,3
Gagyvendégi	10	16	16	20	3,1	2,5	10,3	10,3
Putnok	16	16	14	16	2,76	2,55	10,05	9,42
Átlag	9,8	12,2	12,5	17	2,8	2,5	10,5	10,5
Szórás	2,7	3	3	4,4	0,27	0,12	0,6	0,7

A vizsgált talajminták titrálási görbéinek meredek és ellaposodó szakaszára vonatkozó paraméter értékeket a 4-5. táblázat mutatja.

A K paraméter értelmezése a következő FILEP (1991) szerint: egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás ($\Delta\text{pH} / 1 \text{ meé H}^+ / 100\text{g}$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$). Azaz ez elméletileg nem más, mint reciproka a talaj pufferképességének – ahogyan azt VAN SLYKE (1922) definiálta ($\beta = \text{dm}_b / \text{dpH} = -\text{dm}_s / \text{dpH}$; mértékegysége: meé OH^- vagy $\text{H}^+ / 100\text{g}$ talaj/pH), – a kezdeti, $m_b = 0$ ill. $m_s = 0$ pontban. Így a K paraméter alkalmas a sav-bázis érzékenység jellemzésére. Értéke minél kisebb, annál nagyobb a talaj natív, eredeti pufferképessége.

4-5. táblázat. A titrálási görbék két szakaszát leíró függvény paraméterei

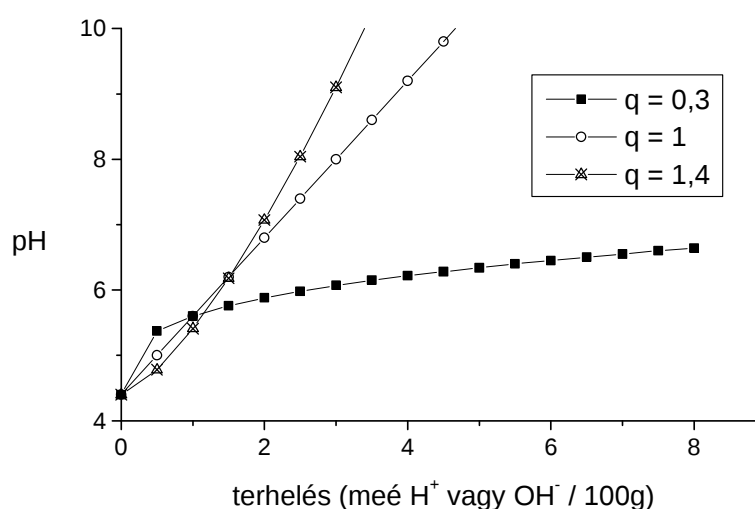
Minta	ELSŐ SZAKASZ									MÁSODIK SZAKASZ							
	Titrálás típusa									Titrálás típusa							
	NaOH				HCl					NaOH				HCl			
	(H ₂ O)		(1 mol/dm ³ KCl)		(H ₂ O)		(1 mol/dm ³ KCl)			(H ₂ O)		(1 mol/dm ³ KCl)		(H ₂ O)		(1 mol/dm ³ KCl)	
	Q	K	Q	K	Q	K	Q	K		Q	K	Q	K	Q	K	Q	K
Újfehértó	0,54	1,59	0,61	1,35	0,45	1,47	0,37	1,37		0,62	0,15	0,68	0,10	0,72	0,07	0,69	0,08
Rakamaz	0,44	2,01	0,61	1,65	0,31	1,63	0,46	0,69		0,54	0,17	0,63	0,14	0,76	0,07	0,69	0,09
Szakoly	0,46	2,06			0,37	1,65				0,54	0,16			0,64	0,11		
Nyírgelse	0,56	1,61	0,55	1,86	0,34	1,61	0,43	0,88		0,50	0,24	0,68	0,10	0,56	0,15	0,59	0,12
Balkány	0,42	2,04	0,49	1,95	0,42	1,65	0,39	1,07		0,68	0,10	0,72	0,08	0,68	0,09	0,89	0,05
Hajdúsámson	0,59	1,48			0,34	1,96				0,65	0,14			0,64	0,10		
Somogyárd	0,54	1,19	0,61	1,36	0,50	1,14	0,45	0,86		1,14	0,03	0,50	0,29	0,75	0,07	0,65	0,11
Vaja	0,58	1,30			0,52	1,08				0,75	0,09			0,56	0,18		
Gödöllő	0,54	1,25	0,66	1,09	0,42	1,42	0,44	1,11		0,85	0,06	0,58	0,21	0,83	0,04	0,62	0,12
Tanakajd 6	0,58	1,23	0,59	1,24	0,56	1,09	0,46	0,94		1,18	0,02	0,55	0,15	0,61	0,14	0,62	0,12
Nyíregyháza 1	0,56	1,20	0,63	1,07	0,55	1,06	0,55	0,54		0,79	0,08	0,82	0,07	0,58	0,17	0,79	0,05
Nyíregyháza 2	0,62	1,09	0,73	0,80	0,47	1,02	0,58	0,58		0,75	0,11	0,70	0,14	0,66	0,12	0,74	0,07
Kocsord	0,65	1,01	0,64	1,08	0,51	1,07	0,52	0,61		0,62	0,17	0,63	0,18	0,70	0,11	0,87	0,05
Bodrogolaszi	0,65	0,91			0,56	0,99				0,54	0,21			0,73	0,09		
Tanakajd 7	0,78	0,76	0,63	1,10	0,58	0,69	0,60	0,47		0,61	0,20	0,88	0,11	0,82	0,06	0,70	0,08
Penyige	0,71	0,87	0,65	0,87	0,47	0,94	0,59	0,45		0,57	0,32	0,23	0,26	0,81	0,06	0,77	0,06
Tanakajd 4	0,61	1,01			0,43	0,95				0,59	0,30			0,64	0,08		
Tanakajd 1	0,72	0,83	0,78	0,68	0,54	0,84	0,58	0,38		0,65	0,21	1,22	0,04	0,64	0,11	0,68	0,07
Tanakajd 3	0,72	0,64	1,43	0,08	0,52	0,59	0,74	0,18		0,71	0,24	1,00	0,19	0,69	0,08	0,85	0,04
Tanakajd 5	0,64	0,87	0,89	0,39	0,49	0,82	0,58	0,32		0,74	0,23			0,64	0,10	0,69	0,06
Tanakajd 2	0,78	0,59	0,75	0,69	0,58	0,56	0,66	0,25		0,76	0,21	0,76	0,13	0,86	0,05	0,83	0,05
Ragály	0,69	0,70	1,14	0,21	0,52	0,64	0,60	0,26		1,14	0,06	0,69	0,25	0,88	0,05	0,84	0,04
Kérsemjén	0,62	0,86	0,74	0,75	0,56	0,87	0,59	0,46		0,69	0,12	0,80	0,21	0,55	0,31	0,85	0,05
Gagyvendégi	0,75	0,58	0,66	0,81	0,58	0,69	0,51	0,57		0,78	0,14	1,09	0,08	0,71	0,12	0,78	0,06
Putnok	0,68	0,72	0,74	0,71	0,51	0,74	0,61	0,35		1,46	0,04	0,98	0,11	1,08	0,03	1,50	0,01

FILEP (1991) a Q paramétert úgy írja le, mint "a pH-változás sebességét jellemző konstans". A függvényből következően a Q azt mutatja meg, hogy a sav-, vagy bázisterhelés 1%-os növelésével hány %-kal változik a pH (mértékegysége: $\Delta\text{pH} / \Delta\%$ meé H^+ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$ talaj). A Q tehát a pufferképesség változásának tendenciáját jellemző paraméter, melynek fontos határértékei a következők (4-6. ábra):

Ha $Q = 1$, akkor a talaj kezdeti pufferképessége nem változik,

Ha $Q < 1$, akkor a pufferképesség nő,

Ha $Q > 1$, akkor a pufferképesség csökken a sav/lúg adagolással.

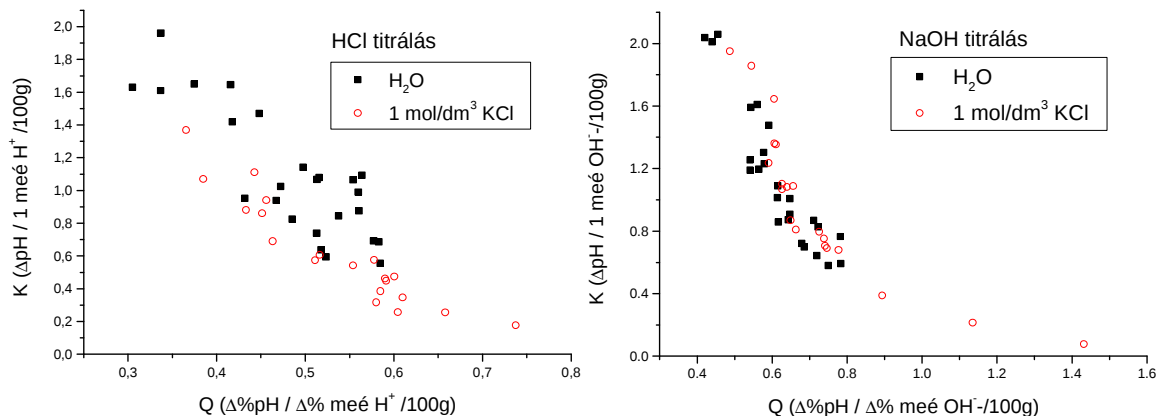


4-6. ábra. Három hipotetikus titrálási görbe a ráillesztett függvénnyel. A kezdeti pH és a kezdeti pH-változás mértéke megegyező ($\text{pH}_0 = 4,4$; $k = 1,2$).

A függvényparaméterek jobb megértéséhez meg kell vizsgálnunk, hogy a vizsgált talajok titrálási görbéinek első szakaszára elvégzett függvényillesztés alapján a K és Q értékek milyen viszonyban, összefüggésben vannak egymással. Ahogyan ez a 4-7. ábrán látható: a Q érték növekedése a K értékének csökkenését vonja maga után. Azaz, ha a talaj kezdeti pufferképessége nagy (a K értéke kicsi), akkor a Q értéke az egyhez tart, azaz a pufferképesség változása egyre kisebb lesz. A nagy sav/lúg pufferoló képességű talajok pufferképessége a sav/lúg adagolás hatására nem változik meg számottevően, míg azok a talajok ahol a pufferelő képesség kicsiny, már kis mennyiségű sav/lúg hatására veszítenek pufferkapacitásukból. Ez a függvénykapcsolat azt is jelenti, hogy a függvény kezdeti sav-bázis érzékenységet jellemző értékéből (K) következtetni lehet a

talaj pufferképességének változási tendenciájára. A K és Q paraméterek között hatványos összefüggést feltételezve a következő regressziós egyenleteket kapjuk:

NaOH titrálás (H ₂ O)	$K = 0,37 \cdot Q^{-2,1}$	$R^2 = 0,87***$
NaOH titrálás (KCl)	$K = 0,28 \cdot Q^{-3}$	$R^2 = 0,97***$
HCl titrálás (H ₂ O)	$K = 0,33 \cdot Q^{-1,5}$	$R^2 = 0,63***$
HCl titrálás (KCl)	$K = 0,09 \cdot Q^{-2,8}$	$R^2 = 0,89***$



4-7. ábra. A titrálási görbe 1. szakaszára vonatkozó egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás (K) és pH-változás tendenciáját jellemző konstans (Q) kapcsolata a különböző titrálások esetén (deszt. víz, vagy 1 mol/dm³ KCl háttér)

A K-Q függvénykapcsolat további következménye, hogy létezik egy K határérték, ami fölött a pufferképesség változási tendenciája növekvő, ennél az értéknél nem változik, alatta pedig csökkenő. Mindez egyszerűen levezethető a regressziós egyenletekből. Például a desztillált víz háttérű NaOH titrálásnál,

ha $K > 0,37$, akkor $Q < 1$,

ha $K = 0,37$, akkor $Q = 1$,

ha $K < 0,37$, akkor $Q > 1$.

A titrálási görbék 2. szakaszán tapasztalt K és Q értékek esetében is hasonló összefüggés áll fenn.

A kezdeti pH-változás (K) és a változás tendenciája (Q) között tapasztalt összefüggés háttérének megismerése érdekében megvizsgáltuk a két függvényparaméter és a talajtulajdonságok kapcsolatát. A regressziós egyenletek alapján azt tapasztaltuk, hogy a növekvő humusztartalommal és leiszapolható rész mennyiséggel a kezdeti pH-változás egyre kisebb, a pufferképesség változásának tendenciája viszont egyre

meredekebb emelkedést mutat. Azaz nagy koloidtartalom esetén a pufferképesség egyre kevésbé változik a titrálás során: nagy sav-, illetve lúgterhelésnél is hasonló meredekségű a titrálási görbe. A kezdeti pH-változásnak (K) és a változás tendenciájának (Q) kapcsolata a humusztartalommal hatványfüggvény, a leiszapolható rész mennyiségével hatvány- és lineáris függvény szerint változik (1 mol/dm³ KCl háttér):

$Q \text{ (sav)} = 0,28 \cdot \text{Li}\%^{0,18}$	$R^2 = 0,70^{***}$
$K \text{ (sav)} = -0,011 \cdot \text{Li}\% + 1,07$	$R^2 = 0,67^{***}$
$Q \text{ (lúg)} = 0,39 \cdot \text{Li}\%^{0,17}$	$R^2 = 0,36^{**}$
$K \text{ (lúg)} = -0,018 \cdot \text{Li}\% + 1,68$	$R^2 = 0,69^{***}$
$Q \text{ (sav)} = 0,47 \cdot \text{Hu}\%^{0,27}$	$R^2 = 0,57^{***}$
$K \text{ (sav)} = 0,77 \cdot \text{Hu}\%^{-0,75}$	$R^2 = 0,56^{***}$
$Q \text{ (lúg)} = 0,61 \cdot \text{Hu}\%^{0,23}$	$R^2 = 0,39^{**}$
$K \text{ (lúg)} = 1,27 \cdot \text{Hu}\%^{-0,75}$	$R^2 = 0,52^{***}$

Látható, hogy a kezdeti pH-változás nagysága (K) fordított arányban áll a talaj koloidtartalmával. Ez érthető is, hiszen a nagyobb felületen lejátszódó kationcsere-reakciók a talajhoz adott sav, illetve lúg pH-módosító hatását jobban képesek tompítani, így a pH változása kisebb. A Q értékének a koloidtartalommal való kapcsolatára a K segítségével adhatunk magyarázatot. Ehhez az 4-3. ábrán bemutatott Nyírgelse és Kocsord minták NaOH-dal való titrálásának (1 mol/dm³ KCl háttér) példáját használjuk fel. A homok (Nyírgelse) talaj kezdeti pH változása 1,86, a vályogé (Kocsord) 1,08. A kis koloidtartalmú talaj tehát már kisebb lúgterhelés hatására is nagyobb pH-változással reagál és viszonylag kis terhelésnél eléri az ellaposodó szakasz kezdetét jelentő pH = ~11 értéket; a változás tendenciáját mutató konstans (Q) értéke 0,55. A vályogtalaj viszont nagyobb terhelések hatására is kisebb pH-változást mutat, mint a homoktalaj, ezért a Q értéke (Q = 0,64) magasabb.

Általánosan fogalmazva a kis pufferképességű talajoknál a kezdeti nagy mértékű pH-változás után a pufferképesség hamar kimerül, így a titrálási görbe, már viszonylag kis terhelés után ellaposodik és így éri el a megnövekedett pufferképesség (2. szakasz) határát. A nagy pufferképességű talajok viszont a titrálás teljes első szakaszában, még a nagyobb terheléseknél is közel állandó pufferképességet mutatnak, így a titrálási görbe meredeksége kevésbé változik a nagy sav-, illetve lúgadagok alkalmazása esetén.

A 2. szakaszra vonatkozó kezdeti pH-változással és a változás tendenciájával a talajtulajdonságok nem mutattak kapcsolatot.

A Q és K paraméterek és a talajtulajdonságok kapcsolatát többlépcsős lineáris regresszióval elemeztük (4-6. táblázat). A regressziónál a következő talajtulajdonságokat vettük figyelembe: humusztartalom, leiszapolható rész, y_1 , potenciális és effektív T- érték, kicserélhető Ca^{2+} és Al^{3+} , S-érték.

A kezdeti pH-változást (K) minden esetben a leiszapolható rész határozta meg. A leiszapolható rész 1 egységgel való növekedése az 1 meé H^+ , vagy $\text{OH}^-/100\text{g}$ terhelés által okozott kezdeti pH változást $\sim 0,01$ egységgel mérsékli.

A pH-változás tendenciáját jellemző konstans (Q) egyenes arányosságban van a leiszapolható résszel és savterhelésnél a T-értékkel. Ezért alkalmas lehet a pufferképesség becslésére. Lúgterhelésnél a Li% mellett a kicserélhető Al^{3+} szerepel az egyenletben, ami a savanyító hatású ionok bázis-pufferképességben betöltött szerepét mutatja. Savterhelésnél viszont a potenciális T-érték adódik a legmeghatározóbb tulajdonságnak, ami a változó töltésekhez kapcsolható kationcsere szerepét mutathatja.

Figyelemre méltó, hogy a humusztartalom mindig gyengébb kapcsolatot mutat a K és Q paraméterrel, mint a leiszapolható rész, így a regressziós egyenletekben nem jelenik meg.

4-6. táblázat. A talajtulajdonságok és a titrálási görbe első szakaszát leíró függvény paramétereinek kapcsolatát leíró egyenletek a különböző titrálásoknál.

Titrló oldat	Háttér	Regressziós egyenlet	R^2
NaOH	H_2O	$Q = 0,004\text{Li}\% + 0,49$ $K = -0,02\text{Li}\% + 1,82$	0,66*** 0,83***
	1 mol/dm ³ KCl	$Q = 0,11\text{Al}_{\text{eff}} + 0,002\text{Li}\% + 0,55$ $K = -0,01\text{Li}\% + 1,69$	0,88*** 0,72***
HCl	H_2O	$Q = 0,008T_{\text{pot}} + 0,39$ $K = -0,01\text{Li}\% + 1,65$	0,50*** 0,79***
	1 mol/dm ³ KCl	$Q = 0,008T_{\text{pot}} + 0,42$ $K = -0,01\text{Li}\% + 1,01$	0,67*** 0,65***

A savas és lúgos titrlás K és Q értékeinek összehasonlításából kiderül, hogy a vizsgált talajok savanyodással szembeni ellenálló-képessége (Q) háttér-elektrolit nélkül végzett titrlásoknál kétszer, illetve háttér-elektrolittal végzetteknél háromszor akkora, mint a lúggal szembeni (4-7. táblázat). A regressziós egyenletek szerint, a K értékek alapján 1 mol/dm³ KCl oldatban mérve egységnyi sav felszer, desztillált vízben 0,8-szor akkora kezdeti pH-változást okoz, mint egységnyi lúgmennyiség.

Háttér-elektrolit alkalmazása a savterhelésnél módosította a kezdeti pH-változás nagyságát: háttér-elektrolitban mért érték (K) 70%-a a desztillált vízben mértnek. Mind a savas, mind a lúgos titrálásnál a háttér-elektrolitban a Q érték a desztillált vízben mért érték 85%-a volt. Tehát háttér-elektrolitban mérve a pufferképesség értékei alacsonyabbak.

4-7. táblázat. A sav- és lúgterhelésre bekövetkezett pH-változás (K) és a változás tendenciájának (Q) kapcsolata.

Háttér	Regressziós egyenlet	R ²
H ₂ O	K _{sav} = 0,79 · K _{lúg} + 1,88	0,83***
	Q _{sav} = 0,57 · Q _{lúg} + 0,13	0,48***
1 mol/dm ³ KCl	K _{sav} = 0,51 · K _{lúg} + 0,11	0,60***
	Q _{sav} = 0,32 · Q _{lúg} + 0,30	0,53***

A görbék két részét összevetve megállapítható, hogy a két görbeszakasz által mutatott pufferképesség-értékek egymástól függetlenek, tehát a görbe kezdeti szakaszát jellemző értékek nem hordoznak semmilyen információt az ellaposodó szakaszon tapasztalható értékekre vonatkozóan. A FILEP (1991) által javasolt módszerrel történő pufferképesség-bebecslés a titrálási görbék 2,5-10,5-ös pH tartományán belül ad értékelhető eredményt.

Főbb megállapításaink a következők:

- A FILEP (1991) által javasolt függvény K (egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás ($\Delta\text{pH} / 1 \text{ meé } \text{H}^+ / 100\text{g}$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$)) és Q (1%-os sav-, vagy bázisterhelés növelés hatására bekövetkezett %-os pH változás ($\Delta\%\text{pH} / \Delta\% \text{ meé } \text{H}^+$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$ talaj)) paramétere negatív korreláció szerint, feltehetően hatványosan összefügg.

- Ezen összefüggés miatt feltehetően már az egyik paraméter is elégséges a talaj pufferképességének leírásához. A mértékegység egyszerűbb kezelhetősége miatt a K paraméter lehet alkalmasabb.

- A kezdeti pH-változás nagysága (K) fordított, míg a változás tendenciáját jellemző konstans (Q) egyenes arányban áll a talaj kolloidtartalmával.

4. 2. 2. pH-sztat állapot eléréséhez szükséges sav és lúg mennyisége és kapcsolata a talajparaméterekkel

A pufferképesség megadható egy kijelölt pH-állapot eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyiségeként. Esetünkben ez az 1:20 arányú talajszuszpenzió pH-értékének 3-ra való csökkentéséhez, vagy 8,2-re növeléséhez szükséges lúg-, vagy savadagot jelenti meé/100g talaj egységben. Ezeket az értékeket a 4-8. táblázat mutatja be. Minél magasabb az adott pH eléréséhez szükséges sav-, vagy lúgmennyiség, a talaj pufferképessége annál nagyobb.

4-8. táblázat. pH állapot eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyisége 1:20 arányú desztillált vizes, illetve 1 mol/dm³ KCl oldatos talaj-szuszenzióban (meé/100g).

Minta	pH = 8,2		pH = 3	
	H ₂ O	1 mol/dm ³ KCl	H ₂ O	1 mol/dm ³ KCl
Újfehértó	1,5	2,6	4,8	4,6
Rakamaz	1,6	3,7	3,8	3,4
Szakoly	1,3		5,5	
Nyírgelse	1,9	2,8	3,5	3,3
Balkány	1,4	2,9	6,0	5,4
Hajdúsámson	3,0		4,1	
Somogyárd	3,0	4,0	6,1	5,6
Vaja	2,8		7,2	
Gödöllő	2,0	3,4	6,9	4,4
Tanakajd 6	2,7	4,1	6,5	4,0
Nyíregyháza 1	2,7	5,9	7,6	7,1
Nyíregyháza 2	2,5	6,1	9,0	7,8
Kocsord	3,4	5,2	9,0	6,9
Bodrogolaszi	3,1		8,9	
Tanakajd 7	3,8	5,4	10,7	6,2
Penyige	3,9	8,8	10,0	5,7
Tanakajd 4	7,4		5,3	
Tanakajd 1	4,9	9,1	6,6	5,0
Tanakajd 3	11,9	16,1	5,9	4,8
Tanakajd 5	8,3	13,3	6,0	3,9
Tanakajd 2	8,0	10,3	10,1	5,6
Ragály	9,3	13,9	5,9	3,8
Kérsemjén	3,2	6,5	11,8	8,0
Gagyvendégi	5,8	7,8	11,6	9,2
Putnok	5,2	9,0	12,6	8,8

Az adott pH-állapot eléréséhez szükséges sav és lúg mennyiségének kapcsolatát a talajparaméterekkel többlépcsős lineáris regresszióval vizsgáltuk (4-9. táblázat). A regressziónál a következő talajtulajdonságokat vettük figyelembe: Hu%, Li%, y₁, potenciális és effektív T-érték, kicserélhető Ca²⁺ és Al³⁺, S-érték. Lúgterheléssel

szemben a leiszapolható rész, a humusztartalom, valamint a kicserélhető Al^{3+} mennyisége határozta meg leginkább a pufferképességet. Ez egyezést jelent az AITKEN et al. (1990a) által leírtakkal. A leiszapolható rész és a humusztartalom esetében, a 2-3. ábra alapján valószínűleg a kolloidok változó töltései játszanak szerepet a puffereelésben. A nagyobb Al-tartalom pedig egyrészt az Al-hoz kapcsolható puffer-reakciók révén, másrészt a pH-val való szoros negatív korrelációja miatt mutathat kapcsolatot a bázis-pufferképességgel: az alacsonyabb pH-értékű talaj több NaOH-ot igényel a pH = 8,2 eléréséhez. Savas titrálásnál viszont a kicserélhető bázisok mennyisége, illetve a kicserélhető Ca^{2+} volt a legfontosabb talaj-jellemző a pufferképesség szempontjából. Mivel a kicserélhető bázisok csak a permanens töltésekhez kötődnek a vizsgált talajokban – hiszen a változó töltések protonált állapotban vannak – ezért az S-értékkel való korreláció ezekhez a kötőhelyekhez kapcsolódó puffer-reakciókat mutatja, ami egybevág a 2-3. ábrán látható eredménnyel.

4-9. táblázat. A talajtulajdonságok és a pH = 3 és pH = 8,2 eléréséhez szükséges sav ($\text{H}_{\text{pH}3}$) és lúgmennyiség ($\text{OH}_{\text{pH}8,2}$) kapcsolatát leíró egyenletek a különböző titrálásoknál.

Háttér	Regressziós egyenlet	R^2
H₂O	$\text{OH}_{\text{pH}8,2} = 0,9\text{Hu}\% + 1,15\text{Al}_{\text{eff}} + 0,03\text{Li}\% + 0,67$	0,96***
	$\text{H}_{\text{pH}3} = 0,27\text{S}_{\text{pot}} + 0,05\text{Li}\% - 0,67\text{Al}_{\text{eff}} + 3,9$	0,93***
1 mol/dm³ KCl	$\text{OH}_{\text{pH}8,2} = 0,08\text{Li}\% + 1,68\text{Al}_{\text{eff}} + 2,6$	0,91***
	$\text{H}_{\text{pH}3} = 0,33\text{Ca}_{\text{pot}} + 3,55$	0,69***

Az összes mintát vizsgálva megállapíthatjuk, hogy pH = 3 és pH = 8,2 érték eléréséhez szükséges sav- és lúgmennyiség által számított sav- és lúgtompító képesség – szemben a sav- és lúgterhelésre számított Q és K paraméternél tapasztaltakkal - nem korrelál egymással.

Az 1 mol/dm³ KCl háttér alkalmazásával végzett titrálásoknál a pH = 8,2 eléréséhez 1,3-szor annyi NaOH szükséges, mint desztillált vízben ($R^2 = 0,92^{***}$). A pH = 3-ra titráláshoz fele annyi HCl is elég, ha 1 mol/dm³ KCl háttérrel alkalmazunk ($R^2 = 0,75^{***}$).

4. 2. 2. 3. A pufferképesség és a talajtulajdonságok kapcsolata különböző sav- és lúgterhelési szinteken és pH-értékeken

A talajok puffer rendszerei más-más pH tartományban működnek (2-3. ábra), azaz a különböző sav- és lúgterhelések pufferelésében más talajalkotók vesznek részt. Ezeknek a kapcsolatoknak a számszerűsítése érdekében ebben a fejezetben részletesen – néhány terhelési szintnél, illetve pH-értéken – elemeztük a vizsgált talajtulajdonságok és a tompítóképesség viszonyát. A különböző terhelési szintek függvényében való vizsgálatot a titrálási görbe alatti terület integrálja és a vak görbéje alatti terület különbségéből számított értékkel (A) és a pH-változás görbe alatti területtel (A2) végeztük el. A puffer-rendszerek pH-tartományok szerinti elemzését pedig a β és a talajtulajdonságok viszonyát elemezve mutattuk be.

Tájékoztatásul a 4-10. és 4-11. táblázat bemutatja az egyes számítási módokkal kapott puffer- és érzékenységi értékeket. Az A, és az A2 értékek közül a 12 meé/100g sav-, és lúgterhelésre vonatkozókat használtuk fel. Ennek az értéknek a kiválasztását az indokolta, hogy a K és Q értékek számításához felhasznált görbeszakaszok átlagosan ilyen hosszúságúak. A teljes titrálást bemutató táblázatokat a függelékben közöljük.

A terhelés növekedésével a titrálási görbe és a pH-változás görbéje alatti terület nőtt. A két szélső terhelési szinten (1 és 28 meé H^+ v. OH^- /100g) mért terület között egy nagyságrendnyi különbség volt (Függelék 2, 6, 10, 14. táblázat). A β -értékek között is nagyságrendi eltérések adódhatnak az egyes pH értékeken. A β -érték és a talajtulajdonságok kapcsolatát 0,5 pH egységenként értékeltük ki.

A pufferképesség, és a talajparaméterek kapcsolatának jellemzéséhez többlépcsős lineáris regressziót használtunk. A regresszióhoz a vizsgált talajparaméterek közül a következőket használtuk fel: a pH, a humusztartalom, a leiszapolható rész, az y_1 , a potenciális és effektív T-érték, a kicserélhető effektív Ca^{2+} és Al^{3+} mennyisége és az S-érték. A talaj pH értékének felvétele a regressziós prediktorok közé elméletileg nem lenne indokolt, mivel a talaj kémhatása már következménye egyéb tulajdonságainak, illetve magának a pufferképességnek a számítása is közvetve ebből történik. Gyakorlati szempontból viszont fontos lehet, hogy ebből az egyszerűen mérhető tulajdonságból hogyan következtethetünk, egyáltalán következtethetünk-e a talaj sav-bázis

pufferképességre. A kapott eredmények értelmezésekor nem szabad szem elől téveszteni, hogy a regresszióhoz használt változók nem függetlenek egymástól.

4-10. táblázat. A titrálási görbe alatti terület (A), a pH-változás görbéje alatti terület (A2), illetve a titrálási görbék deriváltja (β ; {meé OH^- /100g talaj/ ΔpH }) a NaOH-dal történő titrálás esetében desztillált vízben és 1 mol/dm³ KCl oldatban. (Az A és A2 értékek a 12 meé OH^- /100g terhelésig tartó görbére vonatkoznak)

Minta	Háttéroladat					
	H ₂ O			1 mol/dm ³ KCl		
	A	β (pH=3)	A2	A	β (pH=3)	A2
Újfehértó	11,6	0,97	45,1	18,8	1,37	47,4
Rakamaz	13,3	1,15	49,1	24,4	1,23	55,8
Szakoly	8,9	0,75	49,9			
Nyírgelse	15,9	1,16	47,1	20,2	1,28	57,4
Balkány	11,2	0,89	48,0	19,1	1,28	53,9
Hajdúsámson	21,6	1,40	47,4			
Somogyárd	22,0	1,62	36,6	27,8	1,88	46,0
Vaja	19,7	1,54	41,9			
Gödöllő	16,8	1,28	37,9	23,2	1,65	40,4
Tanakajd 6	21,0	1,56	39,8	26,4	1,72	41,4
Nyíregyháza 1	20,5	1,67	38,0	36,9	2,44	37,5
Nyíregyháza 2	20,0	1,59	37,6	38,2	2,71	34,9
Kocsord	24,7	1,77	36,9	34,6	2,42	40,7
Bodrogolaszi	24,0	1,98	33,3			
Tanakajd 7	26,4	1,70	37,9	37,4	2,51	40,6
Penyige	28,1	2,07	35,1	47,7	3,64	31,4
Tanakajd 4	42,2	2,98	34,8			
Tanakajd 1	32,8	2,53	34,8	51,2	3,07	32,9
Tanakajd 3	54,8	3,86	26,3	76,5	3,82	12,8
Tanakajd 5	43,4	3,31	31,3	68,0	3,41	19,5
Tanakajd 2	42,1	4,10	28,0	55,3	4,13	30,4
Ragály	47,2	4,41	27,2	70,0	3,56	18,8
Kérsemjén	24,7	2,08	30,2	40,2	3,64	33,3
Gagyvendégi	36,9	2,84	25,8	45,1	4,65	30,6
Putnok	33,8	3,10	28,1	48,9	4,58	32,6

Az A és az A2 számértéke attól függően változik, hogy a titrálási görbe melyik szakaszát vesszük alapul a számításhoz. A különböző hosszúságú szakaszok alatti területeket külön-külön vizsgálva bemutatathatjuk, hogy az egyes sav- és lúgterhelési szinteknél mely talajtulajdonságok határozzák meg a pufferképességet.

4-11. táblázat. A titrálási görbe alatti terület (A), a pH-változás görbéje alatti terület (A2), illetve a titrálási görbék deriváltja (β ; {meé H^+ /100g talaj/ $\Delta 1pH$ }) a HCl-val történő titrálás esetében desztillált vízben és 1 mol/dm³ KCl oldatban. (Az A és A2 értékek a 12 meé H^+ /100g terhelésig tartó görbére vonatkoznak)

Minta	Háttéroladat					
	H ₂ O			1 mol/dm ³ KCl		
	A	β (pH=3)	A2	A	β (pH=3)	A2
Újfehértó	4,67	5,54	36,1	3,94	5,38	29,3
Rakamaz	2,01	5,08	30,8	1,27	5,63	17,3
Szakoly	5,76	6,50	35,1			
Nyírgelse	1,49	5,09	31,4	0,79	4,73	20,9
Balkány	7,61	6,06	38,5	4,90	7,38	23,6
Hajdúsámson	3,30	5,00	37,6			
Somogyárd	7,28	6,29	30,9	4,85	7,85	21,2
Vaja	7,35	9,22	28,1			
Gödöllő	8,72	6,20	34,3	3,25	5,11	26,7
Tanakajd 6	8,42	6,48	32,2	2,29	4,76	23,2
Nyíregyháza 1	9,30	8,08	31,0	6,83	8,41	17,0
Nyíregyháza 2	9,93	9,90	26,6	8,02	8,96	18,7
Kocsord	11,4	9,64	29,5	6,54	9,18	17,3
Bodrogolaszi	12,9	7,02	30,7			
Tanakajd 7	12,5	9,41	23,0	5,72	7,76	16,1
Penyige	11,5	10,00	24,6	4,63	7,85	14,9
Tanakajd 4	4,34	7,01	22,9			
Tanakajd 1	6,51	7,14	24,5	3,02	7,71	12,7
Tanakajd 3	4,45	8,43	16,8	2,55	9,73	7,9
Tanakajd 5	5,17	8,16	21,4	1,59	7,69	10,3
Tanakajd 2	10,2	11,76	18,1	3,78	9,48	9,8
Ragály	4,94	6,92	18,2	1,61	9,29	8,7
Kérsején	13,9	9,91	25,7	8,50	8,33	15,2
Gagyvendégi	12,8	12,19	21,8	8,60	9,62	16,3
Putnok	14,1	10,55	21,1	7,50	9,75	11,8

4. 2. 2. 3. 1. Puffer-rendszerek szerepe a különböző sav- és lúgterhelési szinteken

-A – A titrálási görbe alatti terület és a vak görbe alatti terület különbségének kapcsolata a talaj tulajdonságaival

A többváltozós lépésenkénti lineáris regresszió alapján kapott, a pufferképesség és a tulajdonságok kapcsolatát jellemző regressziós egyenleteket a 4-12. és 4-13. táblázat mutatja be. Az egyenletekben a talajtulajdonságok sorrendjét a pufferképességgel való korreláció erőssége határozta meg; a szorosabb kapcsolatban lévő paraméter szerepel előrébb. A terhelés növekedésével változnak a talajtulajdonságokhoz tartozó szorzószámok. Ez azt jelenti, hogy különböző terheléseknél az adott paraméter más-más mértékben határozza meg a pufferképességet, illetve különböző nagyságú eltérés

mutatkozhat a talajok pufferképessége között. Azaz például 2-4 meé OH⁻ /100g terhelési tartományban (1 mol/dm³ KCl háttér) a leiszapolható rész mennyiségének egy egységnyi változására a pufferképességet mutató terület 0,07-szeresére nőtt, de 16-20 meé OH⁻ /100g értéknél ez a változás már 0,11-es értéket mutatott.

4-12. táblázat. A talajtulajdonságok és a pufferképesség (A) kapcsolatát leíró egyenletek különböző lúgterhelési tartományokban.

Terhelési tartomány meéOH ⁻ /100g	Regressziós egyenlet	R ²
Háttér: H₂O		
0-1	A = -0,6pH + 0,3Hu% + 5,8	0,89***
1-2	A = 0,1y ₁ + 0,02Li% - 0,5pH + 5,5	0,88***
2-4	A = 0,06Li% - 1,5pH + 12	0,91***
4-6	A = 0,5Hu% + 0,05Li% - 0,9pH + 0,4Al _{eff} + 6,3	0,97***
6-8	A = 0,5Hu% + 0,6Al _{eff} + 0,05Li% - 0,6pH + 4	0,97***
8-10	A = 0,6Hu% + 0,5Al _{eff} + 0,04Li% - 0,5pH + 3	0,98***
10-12	A = 0,5Hu% + 0,5Al _{eff} + 0,04Li% - 0,5pH + 3	0,97***
12-14	A = 0,4Hu% - 0,5pH + 0,03Li% + 0,4Al _{eff} + 3	0,96***
14-16	A = 0,4Hu% + 0,6Al _{eff} + 0,03Li% - 0,3	0,94***
16-20	A = 0,6Hu% + 0,9Al _{eff} + 0,05Li% - 0,5	0,91***
20-24	A = 0,06Li% - 1,3pH + 7	0,86***
24-28	A = 0,5Hu% - 0,9pH + 0,04Li% + 6	0,79***
Háttér: 1 mol/dm³ KCl		
0-1	A = -0,9pH + 0,008Li% + 7,2	0,90***
1-2	A = -0,9pH + 0,02Li% + 8,1	0,87***
2-4	A = 0,07Li% + 1,1Al _{eff} + 5,5	0,88***
4-6	A = 0,08Li% + 1,4Al _{eff} + 3,4	0,89***
6-8	A = 0,08Li% + 1,4Al _{eff} + 2	0,90***
8-10	A = 0,08Li% + 1,2Al _{eff} + 1,1	0,92***
10-12	A = 0,08Li% + 0,9Al _{eff} + 0,6	0,94***
12-14	A = 0,07Li% + 0,7Al _{eff} + 0,3	0,95***
14-16	A = 0,06Li% + 0,6Al _{eff} + 0,1	0,95***
16-20	A = 0,11Li% + 1Al _{eff} - 0,14	0,95***
20-24	A = 0,09Li% + 0,75Al _{eff} - 0,4	0,94***
24-28	A = 0,08Li% + 0,6Al _{eff} - 0,38	0,91***

A 4-12. és 4-13. táblázat adatai alapján látható, hogy a különböző sav- és lúgterhelések hatására más-más talajtulajdonságok befolyásolták a talaj pufferképességét. A 0-1 meé H⁺ v. OH⁻ /100g terhelés alkalmazásakor a pufferképesség elsősorban a talaj pH-értékével mutatott kapcsolatot. Ezt az magyarázza, hogy ilyen kis terhelésnél még főként a talaj eredeti pH-értéke határozza meg a kezelés hatására kialakult pH-t. Ha a regressziónál a pH-t nem vesszük figyelembe, akkor a talaj pufferképességével ebben a tartományban a hidrolitikus aciditás korrelál legjobban. A 4 meé/100g feletti terheléseknél a pH azonban teljesen elveszítette jelentőségét, vagy

hátterbe szorult. Helyette lúgterhelésnél a humusztartalom és a leiszapolható rész, illetve a kicserélhető Al^{3+} koncentrációja határozta meg a talaj pufferképességét. Savterhelésnél a kicserélhető bázisok – elsősorban a Ca^{2+} - kerültek előtérbe, mint a pufferképességet meghatározó tényezők. 12 meé H^+ /100 g terhelés felett a kationcsere képesség korrelált legjobban a sav-pufferképességgel. Lényegében tehát azt tapasztaltuk, amit a pH-sztat állapot eléréséhez szükséges sav és lúg mennyiségénél (4. 2. 2. 2. fejezet). Lúgterheléssel szemben a kolloidtartalom és a savanyúságot okozó ionok, savterheléssel szemben pedig az állandó töltések jelentik a legfontosabb puffertényezőt.

Háttér-elektrolitban végzett titrálás esetében az effektív, desztillált vízben való titrálás alkalmával pedig a potenciális T-érték adott jobb korrelációt. Háttér-elektrolitban tehát az állandó töltésekhez kötődő kationcsere határozta meg inkább a savterhelés hatására kialakult pH-t.

4-13. táblázat. A talajtulajdonságok és a pufferképesség (A) kapcsolatát leíró egyenletek különböző savterhelési szinteken.

Terhelési tartományok meé H^+ /100g	Regressziós egyenlet	R^2
Háttér: H_2O		
0-1	$A = 0,6\text{pH} - 2,4$	0,55***
1-2	$A = 0,06\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,35\text{pH} - 1,02$	0,69***
2-4	$A = 0,17\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,99$	0,73***
4-6	$A = 0,12\text{S}_{\text{eff}} + 0,5$	0,85***
6-8	$A = 0,09\text{S}_{\text{eff}} + 0,006\text{Li}\% + 0,16$	0,93***
8-10	$A = 0,07\text{S}_{\text{eff}} + 0,006\text{Li}\% + 0,13$	0,81***
10-12	$A = 0,06\text{S}_{\text{eff}} + 0,006\text{Li}\% + 0,05$	0,89***
12-14	$A = 0,05\text{T}_{\text{pot}} - 0,09\text{Al}_{\text{eff}} + 0,09$	0,88***
14-16	$A = 0,04\text{T}_{\text{pot}} + 0,04$	0,83***
16-20	$A = 0,07\text{T}_{\text{pot}} + 0,02$	0,79***
20-24	$A = 0,06\text{T}_{\text{pot}} - 0,05$	0,75***
24-28	$A = 0,06\text{T}_{\text{pot}} - 0,07$	0,69***
Háttér: 1 mol/dm³ KCl		
0-1	$A = 0,39\text{pH} - 1,31$	0,56***
1-2	$A = -0,72\text{Al}_{\text{eff}} + 0,03\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,56$	0,76***
2-4	$A = 0,09\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,49$	0,58***
4-6	$A = 0,09\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,27$	0,72***
6-8	$A = 0,08\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,16$	0,71***
8-10	$A = 0,07\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,09$	0,69***
10-12	$A = 0,06\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,06$	0,66***
12-14	$A = 0,04\text{T}_{\text{eff}} + 0,02$	0,61***
14-16	$A = 0,04\text{T}_{\text{eff}} - 0,02$	0,62***
16-20	$A = 0,07\text{T}_{\text{eff}} - 0,04$	0,63***
20-24	$A = 0,06\text{T}_{\text{eff}} - 0,08$	0,53***
24-28	$A = 0,06\text{T}_{\text{eff}} - 0,16$	0,48***

A regressziós egyenletek nem mutattak jelentős különbségeket annak függvényében, hogy használtunk-e háttér-elektrolitot.

Megvizsgálva, hogy a titrálási görbe alatti és a vak görbe alatti terület különbségeként megadott sav- és a bázis-pufferképesség mutat-e összefüggést, azt táltuk, hogy csak a legkisebb sav-, illetve lúgterhelésnél mért A értékek mutattak szignifikáns pozitív korrelációt.

-A2 – A pH-változás görbéje alatti terület kapcsolata a talaj tulajdonságaival

A regressziós egyenletekben a talaj-pH kivételével minden talajtulajdonság fordított arányban állt az A2 értékével. Az A2 értékkel legalább 14 meé OH^- /100g értékig a leiszapolható rész volt a legszorosabb kapcsolatban (4-14. táblázat). Azaz eddig a terhelésig a talaj kolloidtartalma határozta meg elsősorban a bázis-pufferképességet. 14 meé OH^- /100g terhelés felett viszont a T_{eff} , a kicserélhető Ca^{2+} , 1 mol/dm³ KCl-oldatban viszont a kicserélhető Al^{3+} került előtérbe. Ez utóbbi magyarázható az Al-hidroxid lúgos tartományban zajló puffer-reakcióival (2-3. ábra), a T_{eff} , a kicserélhető Ca^{2+} , viszont valószínűleg csak a kolloidtartalommal való korrelációja miatt szerepel az egyenletekben, mint a bázis-pufferképességet meghatározó paraméter.

Savas titrálásnál is hasonló eredményeket kaptunk mind desztillált vízben, mind 1 mol/dm³ KCl-oldatban. Alacsony terhelésnél a leiszapolható rész (kolloidtartalom) mutatta a legszorosabb kapcsolatot a pH-változás görbéje alatti területtel (4-15. táblázat). Tehát minél nagyobb volt a kolloidtartalom, annál kisebb a savérzékenység az alacsonyabb terhelések esetében. 4-8 meé H^+ /100g terhelés felett viszont a hidrolitikus aciditás (desztillált vízben), vagy a pH és potenciális T-érték (1 mol/dm³ KCl) mutatott meghatározó kapcsolatot az A2 értékével. Ez lényegében ugyanazt jelenti, hiszen az y_1 a talaj pH-értékét és kolloidtartalmát egyaránt jellemezheti. A pH és y_1 értékével való kapcsolat azzal magyarázható, hogy minél savanyúbb a talaj, a pH logaritmus természete miatt annál kisebb a savterhelés hatására bekövetkező pH-változás.

Ha az azonos sav- illetve lúgterhelésre vonatkozó pH-változási görbe alatti terület-értékek korrelációját vizsgáljuk, akkor azt kapjuk, hogy – az A értékkel ellentétben –16 meé/100g terhelésig is pozitív lineáris kapcsolat van a sav- és bázis-érzékenység között.

Ez jelenti, hogy ilyen terhelésig függetlenül attól, hogy savat, vagy lúgot adunk a talajhoz, a pH-változás eltérő irányú de értéke hasonló lesz.

4-14. táblázat. A talajtulajdonságok és a pH-változás görbéje alatti terület (A2) kapcsolatát leíró egyenletek különböző lúgterhelési szinteken.

Terhelési tartományok meéOH/100g	Regressziós egyenlet	R ²
Háttér: H₂O		
0-1	A2 = -0,007Li%+0,66	0,69***
1-2	A2 = -0,02Li%+1,98	0,77***
2-4	A2 = -0,06Li%+6,67	0,89***
4-6	A2 = -0,07Li%+8,8	0,93***
6-8	A2 = -0,06Li%+9,9	0,90***
8-10	A2 = -0,05Li%+10,4	0,89***
10-12	A2 = -0,05Li%+10,8	0,86***
12-14	A2 = -0,03Li%-0,06T _{eff} +11,1	0,85***
14-16	A2 = -0,1T _{eff} +11,2	0,77***
16-20	A2 = -0,24T _{eff} +22,9	0,74***
20-24	A2 = -0,29Ca _{eff} +23,8	0,70***
24-28	A2 = -0,2Ca _{eff} -1,06pH+30	0,70***
Háttér: 1 mol/dm³ KCl		
0-1	A2 = -0,007Li%+0,6	0,73***
1-2	A2 = -0,02Li%+1,74	0,72***
2-4	A2 = -0,06Li%+6,4	0,72***
4-6	A2 = -0,06Li%-0,8Al _{eff} +9	0,80***
6-8	A2 = -0,06Li%-0,81Al _{eff} +10,7	0,81***
8-10	A2 = -0,07Li%+11,9	0,75***
10-12	A2 = -0,06Li%+12,6	0,77***
12-14	A2 = -0,06Li%+13	0,78***
14-16	A2 = -0,06Li%-1,5pH-0,52Al _{eff} +20,5	0,92***
16-20	A2 = -0,1Li%-3pH-0,8Al _{eff} +41,7	0,92***
20-24	A2 = -0,09Li%-3pH-0,56Al _{eff} +42,4	0,89***
24-28	A2 = -0,23Ca _{eff} +28,3	0,42***

A pH-változási görbét az eredeti titrálási görbék origóba transzformálásával állítottuk elő. A görbe alatti terület ezzel lecsökkent. Az elvett terület a növekvő lúg- és savadagok függvényében az eredeti görbe alatti területhez képest egyre kisebb. A transzformációval tehát a görbék kezdeti szakaszán módosítjuk leginkább a területet, így az A-val és az A2-vel kapcsolatot mutató talajtulajdonságok között is elvileg itt volt a legnagyobb a különbség. A titrálási görbék transzformálásával tehát bizonyos talajtulajdonságok pufferhatásban betöltött szerepe jobban láthatóvá vált, míg mások háttérbe szorultak. A görbék kezdőpontjának origóba tolásával a titrálás kezdetekor oldatban lévő, a pH-értékkel kapcsolatban lévő talajparaméterek szerepét csökkentettük. A 4. 1. fejezetben említésre került, hogy a pH-val a legszorosabb korrelációban a kicserélhető Al³⁺ tartalom és a hidrolitikus aciditás állt. Így a kisebb lúgterheléseknél

ezeknek a tulajdonságoknak a pH-változás görbéje alatti területtel már nem volt kapcsolata, illetve szerepük lecsökkent. Savas titrálásnál viszont csak desztillált vízben felvett görbék esetében figyelhető meg ezeknek a tulajdonságoknak a háttérbe szorulása a titrálás kezdetén.

4-15. táblázat. A talajtulajdonságok és a pH-változás görbéje alatti terület (A2) kapcsolatát leíró egyenletek különböző savterhelési szinteken.

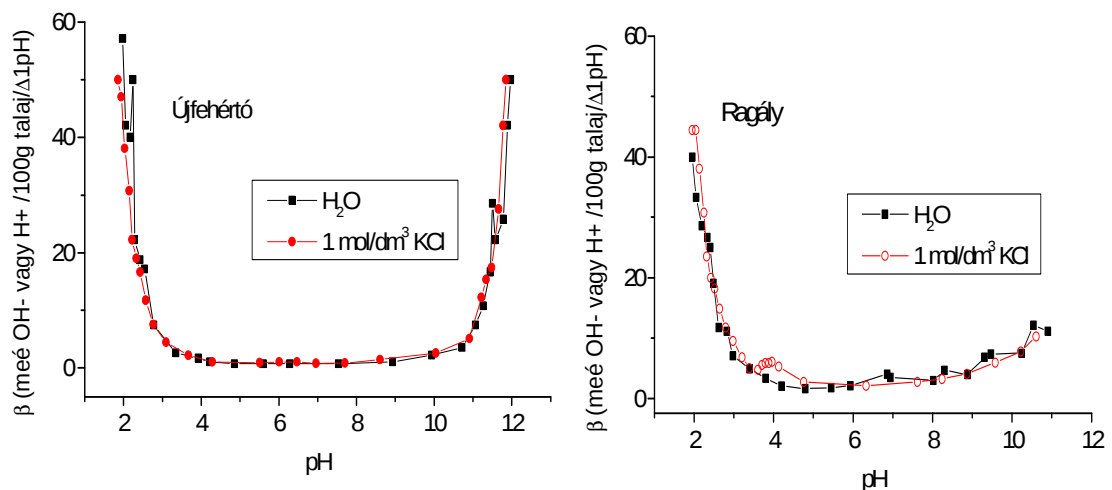
Terhelési tartományok meéH ⁺ /100g	Regressziós egyenlet	R ²
Háttér: H₂O		
0-1	A2 = -0,007Li%+0,72	0,74***
1-2	A2 = -0,02Li%+1,9	0,80***
2-4	A2 = -0,03Li%-0,16y1+5,6	0,88***
4-6	A2 = -0,03Li%-0,22y1+6,8	0,86***
6-8	A2 = -0,03Li%-0,24y1+7,4	0,83***
8-10	A2 = -0,27y1-0,02Li%+7,7	0,79***
10-12	A2 = -0,28y1-0,02Li%+7,9	0,76***
12-14	A2 = -0,3y1-0,01Li%+8,2	0,73***
14-16	A2 = -0,42y1+8,3	0,67***
16-20	A2 = -0,84y1+17	0,66***
20-24	A2 = -0,82y1+17,5	0,65***
24-28	A2 = -0,6y1+1,3pH+9,8	0,72***
Háttér: 1 mol/dm³ KCl		
0-1	A2 = -0,001Li%+0,12pH-0,01Ca _{eff} ⁻ 0,32	0,90***
1-2	A2 = -0,003Li%+0,4pH-0,02Ca _{eff} ⁻ 0,73	0,92***
2-4	A2 = -0,009Li%+1,1pH-0,06Ca _{eff} ⁻ 2,8	0,93***
4-6	A2 = 1,24pH-0,05T _{pot} ⁻ 1,75	0,94***
6-8	A2 = 1,37pH-0,05T _{pot} ⁻ 1,9	0,96***
8-10	A2 = 1,44pH-0,04T _{pot} ⁻ 1,91	0,96***
10-12	A2 = 1,48pH-0,04T _{pot} ⁻ 1,86	0,95***
12-14	A2 = 1,5pH-0,04T _{pot} ⁻ 1,74	0,94***
14-16	A2 = 1,52pH-0,04T _{pot} ⁻ 1,68	0,94***
16-20	A2 = 3,12pH-0,07T _{pot} ⁻ 3,3	0,94***
20-24	A2 = 3,16pH-0,07T _{pot} ⁻ 3,12	0,94***
24-28	A2 = 3,18pH-0,06T _{pot} ⁻ 2,9	0,94***

Összefoglalva megállapíthatjuk tehát, hogy az eltérő sav- és lúgterhelések alkalmazásával meghatározott pufferképesség és érzékenység-értékek mindig más kapcsolatban voltak a talaj tulajdonságaival. Nem csak a korreláció erőssége (R²) változott, hanem a regressziós görbék meredeksége is. A titrálási görbe alatti terület és a vak görbe alatti terület különbsége és a talajtulajdonságok kapcsolata alapján (A) az irodalmi adatoknak megfelelően (AITKEN, 1990a; HARTIKAINEN, 1986; FILEP – RÉDLYNÉ, 1987) a bázis-pufferképességért a talaj kolloidtartalma és a savanyúságot okozó ionok felelősek. A sav-pufferképesség viszont a permanens töltésekhez

kapcsolódó kationcsere reakciókkal hozható kapcsolatba. A pH-változás görbéje alatti terület (A2) és az A érték között fordított arányosság van, így ha ez utóbbi *pufferképességet*, akkor az A2 *érzékenységet* jelent. A pH-változás görbéje alatti terület lúgterhelésnél a talajtulajdonságokkal hasonló összefüggést mutat, mint az A paraméter. Savterhelésnél viszont nem az állandó töltésekhez kapcsolódó kicserélhető bázisok, hanem a savanyúságot okozó ionok, illetve a talaj eredeti pH értéke adják a legszorosabb korrelációt a sav-érzékenységgel. Ez azt jelenti, hogy a pH-változás görbéje alatti területtel jellemzett sav-pufferképesség / érzékenység a vizsgált savanyú talajoknál nem a puffer-reakciókért felelős folyamatokat mutatja, hanem csak azt, hogy a pH további csökkentéséhez szükséges sav mennyiséget legjobban a talaj eredeti pH-ja határozza meg.

4. 2. 2. 3. 2. Puffer-rendszerek szerepe a különböző pH értékeken

A pufferképesség és a talajtulajdonságok viszonyának alakulását a pH függvényében a titrálási görbék differenciálásával kapott β -értékek segítségével értékelhetjük. A β mértékegysége: meé OH⁻ vagy H⁺/100g talaj/1pH-egység változás. A β -értékeket bemutató ábrák a függelékben találhatók. A 4-8. ábrán példaként két különböző fizikai féleségű talaj puffergörbéit mutatjuk be.



4-8. ábra. Egy homok (Újfehértó) és egy agyagos vályogtalaj (Ragály) puffergörbéi desztillált vizes, illetve 1 mol/dm³ KCl oldatos talajszuszpenzióból meghatározva.

A 4-8. ábrán látható, hogy a nagy sav- és lúgterheléseknél a pufferképesség ugrásszerűen megnőtt. Mintánk esetében ez átlagosan a $2,5 < \text{pH} < 10,5$ tartományon kívül jelentkezett.

Az 4-16. táblázatban a többlépcsős lineáris regresszióval kapott egyenletek szerepelnek, melyek a talajtulajdonságok és a pufferképesség (β) kapcsolatát írják le különböző pH-értékeken. Az egyenletekben ebben az esetben is az a talajtulajdonság szerepel előrébb, amelynek a pufferképességgel való korrelációja szorosabb volt.

Erősen savanyú és savanyú tartományban a kationcsere kapacitás határozta meg leginkább a pufferképességet. Szerepe háttér-elektrolit nélküli titrálásnál $\text{pH} = 5,5$ -ig tart, míg 1 mol/dm^3 KCl oldat alkalmazásával csak 4,5-es értékig. A pH emelkedésével a T-értékhez tartozó szorzófaktor folyamatosan csökkent, azaz magasabb pH-értéken a kationcsere kapacitás különbsége a talajok pufferképessége között egyre kisebb eltérést okozott.

A 4-16. táblázat alapján a desztillált vizes titrálásoknál $\text{pH} = 6,2$ -től 8-ig, a háttér-elektrolittal felvett görbék esetében $\text{pH} = 5,5$ -től 8,5-ig a leiszapolható rész adta a legszorosabb korrelációt a talaj sav-bázis pufferképességével. Az 1 mol/dm^3 KCl háttér-elektrolitban felvett görbék esetében ebben a pH-tartományban lényegében a Li% volt az egyetlen talajparaméter, ami a pufferképességgel korrelált. Háttér-elektrolit nélkül felvett görbéknél a $\text{pH} = 6,2$ -től 8-ig terjedő pH-tartományban (ez megfelel a kisebb lúgterheléseknek) a pufferképesség mértékének meghatározásában nagy szerepet játszottak a savanyúságot okozó ionok (kicserélhető Al^{3+} , y_1).

$\text{pH} = 8-8,5$ felett, háttér-elektrolitban a koloidtartalom (leiszapolható rész) volt a pufferképességet leginkább befolyásoló tulajdonság, míg desztillált vízben $\text{pH} = 9,5$ -ig a kicserélhető Ca^{2+} és Al^{3+} is szerepel a regressziós egyenletekben. $10 < \text{pH} < 11$ tartományban a leiszapolható rész befolyásolta legjobban a pufferképesség nagyságát.

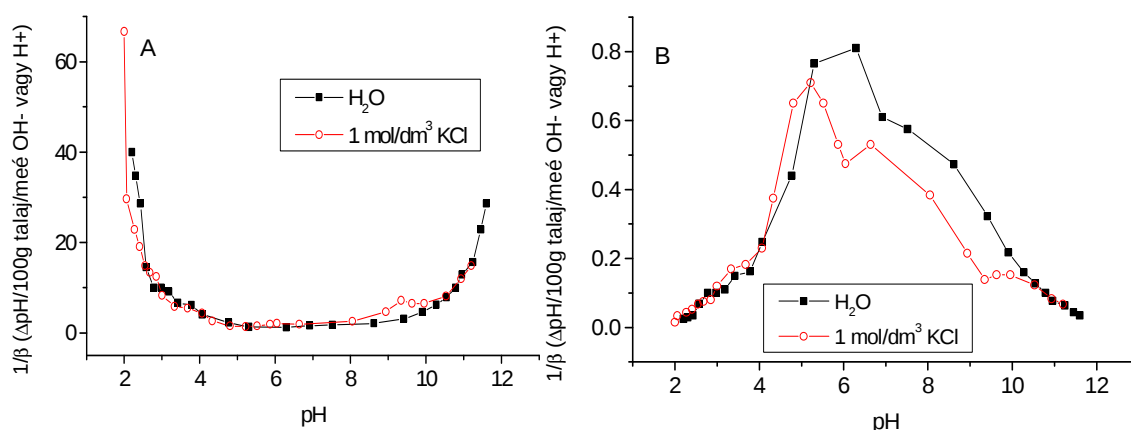
Ezzel gyakorlatilag a β -értékkel kifejezett pufferképesség esetében is igazolva láthatjuk az irodalomban szereplő, a különböző pH-tartományokhoz rendelhető puffer-rendszerek működését. A β esetében azonban ez a pufferképesség konkrét dimenzióval (meé OH^- vagy $\text{H}^+ / 100\text{g talaj}/\Delta\text{pH}$) rendelkező érték.

A titrálási görbék differenciálja (β) a $2,5 < \text{pH} < 10,5$ tartományon belül nagyságrendekkel kisebb értékeket adott, mint azon kívül, a pufferképesség megnövekedését mutató tartományban. Ezért az eredmények jobb kezelhetősége

érdekében ezeknek az értékeknek a reciprokát ($1/\beta$) is használhatjuk. Így a $2,5 < \text{pH} < 10,5$ tartományban az egyes pH-értékeken jelentkező puffer-értékek közötti különbség jobban értékelhető.

4-16. táblázat. A talajtulajdonságok és a pufferképesség (β ; {meé OH^- vagy H^+ /100g talaj/ ΔpH }) kapcsolatát leíró egyenletek különböző pH értékeken.

pH	Regressziós egyenlet	R^2
Háttér: H_2O		
2,5	$\beta = 0,37T_{\text{pot}} + 16,3$	0,47***
3	$\beta = 0,24T_{\text{pot}} + 5,3$	0,72***
3,5	$\beta = 0,2T_{\text{pot}} + 2,11$	0,87***
4	$\beta = 0,15T_{\text{pot}} + 1,09$	0,92***
4,5	$\beta = 0,09T_{\text{pot}} + 0,85$	0,89***
5	$\beta = 0,06T_{\text{pot}} + 0,73$	0,84***
5,5	$\beta = 0,05T_{\text{pot}} + 0,09y_1 + 0,38$	0,89***
6,2	$\beta = 0,01\text{Li}\% + 0,15y_1 + 0,34$	0,95***
6,5	$\beta = 0,03\text{Li}\% + 0,2\text{Al}_{\text{eff}} + 0,56$	0,92***
7	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,37\text{Al}_{\text{eff}} + 0,59$	0,94***
7,5	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,34\text{Al}_{\text{eff}} + 0,63$	0,94***
8	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,28\text{Al}_{\text{eff}} + 0,73$	0,90***
8,5	$\beta = 0,27\text{Hu}\% + 0,43\text{Al}_{\text{eff}} + 0,02\text{Li}\% + 0,61$	0,93***
9	$\beta = 0,52\text{Hu}\% + 0,04\text{Li}\% - 0,09\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,63$	0,94***
9,5	$\beta = 0,76\text{Hu}\% + 0,33\text{Al}_{\text{eff}} + 0,29T_{\text{pot}} - 0,36\text{Ca}_{\text{eff}} + 0,97$	0,94***
10	$\beta = 0,08\text{Li}\% + 1,79$	0,82***
10,5	$\beta = 0,11\text{Li}\% + 2,73$	0,78***
11	$\beta = 0,07\text{Li}\% + 7,6$	0,26*
Háttér: 1 mol/dm³ KCl		
2	$\beta = 1,4T_{\text{eff}} + 31$	0,82***
2,5	$\beta = 0,61T_{\text{pot}} + 12,7$	0,37*
3	$\beta = 0,17T_{\text{pot}} + 5,6$	0,65***
3,5	$\beta = 0,16T_{\text{pot}} + 2,6$	0,80***
4	$\beta = 0,12T_{\text{pot}} + 1,4$	0,86***
4,5	$\beta = 0,08T_{\text{pot}} + 0,08y_1 + 0,82$	0,97***
5	$\beta = 0,55\text{Hu}\% + 0,64$	0,71***
5,5	$\beta = 0,01\text{Li}\% - 0,17\text{Al}_{\text{eff}} + 0,87$	0,78***
6	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,89$	0,76***
6,2	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,83$	0,80***
6,5	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,93$	0,73***
7	$\beta = 0,02\text{Li}\% + 0,90$	0,78***
7,5	$\beta = 0,03\text{Li}\% + 0,92$	0,84***
8	$\beta = 0,03\text{Li}\% + 0,94$	0,90***
8,5	$\beta = 0,05\text{Li}\% + 0,94$	0,92***
9	$\beta = 0,2T_{\text{pot}} - 0,98$	0,86***
9,5	$\beta = 0,05\text{Li}\% + 0,1T_{\text{pot}} + 1,15$	0,89***
10	$\beta = 0,09\text{Li}\% + 1,77$	0,91***
10,5	$\beta = 2,4\text{Hu}\% + 0,15T_{\text{pot}} + 1,4$	0,84***



4-9. ábra. Agyagos vályogtalaj (Kérsémjén) desztillált vízben és $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ oldatban felvett puffergörbéje (A) és annak reciproka (B)

A 4-9. ábrán látható, hogy az $1/\beta$ értékek sokkal érzékenyebben mutatják a $2,5 < pH < 10,5$ tartományban a talajok pufferképességét. Természetesen itt az alacsonyabb értékek jelentik a nagyobb pufferképességet, míg a magas értékek nagyobb érzékenységet jeleznek. Az összes vizsgált talajt bemutató görbék a függelékben találhatóak. Mivel az $1/\beta$ értékek közvetlenül a β értékből számítható, ezért a talajtulajdonságokkal való kapcsolatuk is megegyezik. Csak az egyenletekben szereplő szorzótényezők előjele változik meg.

4. 2. 3. A talajok pufferképesség-értékei és az egyes talajtulajdonságok kapcsolata

A többváltozós lépésenkénti lineáris regresszió használata feltételezi, hogy a talajtulajdonságok és a pufferképesség között mindig lineáris kapcsolat áll fenn. Azonban az összefüggések részletes vizsgálatával láthatóvá vált, hogy ez a feltevés nem mindig igaz. Ezért a regressziónál felhasznált paraméterek és a pufferképesség kapcsolatát külön-külön is áttekintettük. Így analizálhattuk, hogy az egyes talajparaméterek külön-külön milyen kapcsolatban voltak a pufferképességgel a különböző sav- és lúgterheléseknél.

Az esetek egy részében a lineáris helyett hatványfüggvény illesztésével végezve a regressziót, magasabb R^2 -értéket kaptunk. A függvény a következő volt:

$$P = a \cdot x^b$$

/5

Ahol: „P” az adott módon kifejezett pufferképesség számértéke, „x” a vizsgált talajtulajdonság, „a” a talajparaméter egységnyi változására bekövetkező pufferképesség-változás, „b” pedig a változás tendenciáját mutató konstans. A függvény kiválasztása egy erre a célra alkalmas szoftverrel történt, több lehetőség megvizsgálása után. Más – exponenciális - függvények is hasonló R²-értékeket adtak, azonban az összefüggés egyszerűsége miatt ennél a lehetőségnél maradtunk.

A regressziót minden vizsgált terhelési szinten és pH-értéken elvégeztük az adott talajtulajdonság és a pufferképességet, érzékenységet jellemző érték között. A 4-17. táblázat bemutatja, hogy az egyes talajtulajdonságok milyen kapcsolatban (hatvány vagy lineáris viszony; egyenes vagy fordított arányosság) voltak a különböző, sav-bázis pufferképességet és érzékenységet jellemző paraméterekkel. A táblázatban csak azok a kapcsolatok kerültek jelölésre, ahol a pufferképesség-paraméter és a talaj-jellemző közötti korreláció legalább egyszer a titrálás során 0,1%-os hibavalószínűségeen szignifikáns volt.

4-17. táblázat. A sav-bázis pufferképesség-értékei, a sav-bázis érzékenység értékei és a talajparaméterek közötti kapcsolat típusa (lin: lineáris, **hatv**: hatvány, +: egyenes arányosság, -: fordított arányosság /szürke háttér/)

paraméter	titrálás	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Hu%	Li%	y1	T _{pot}	T _{eff}	S _{eff}	Ca _{eff}	Al _{eff}
A	ldv	lin -	lin -	hatv +	hatv +	lin +	hatv +	hatv +			lin +
	lkcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	lin +	hatv +	hatv +			lin +
	sdv	lin +	lin +	hatv +	hatv +	lin -	lin +	lin +	lin +	lin +	lin -
	skcl	lin +	lin +			lin -	lin +	lin +	lin +	lin +	lin -
A2	ldv	hatv +	hatv +	hatv -	lin -	hatv -	hatv -	hatv -	lin -	lin -	hatv -
	lkcl	hatv +	hatv +	hatv -	lin -	hatv -	hatv -	hatv -			hatv -
	sdv	lin +	lin +	hatv -	lin -	hatv -	hatv -	hatv -	lin -	lin -	lin -
	skcl	hatv +	lin +	hatv -	lin -	hatv -	hatv -	hatv -			hatv -
Q	ldv	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	lin +	hatv +	lin +	lin +	
	lkcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +				lin +
	sdv			hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	lin +	
	skcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +			lin +
K	ldv			hatv -	hatv -	hatv -	hatv -	hatv -	lin -	lin -	
	lkcl	lin +	lin +	hatv -	lin -	hatv -	lin -	lin -			lin -
	sdv			hatv -	hatv -	hatv -	hatv -	hatv -	lin -	lin -	lin -
	skcl	lin +	lin +	hatv -	lin -	hatv -	lin -	lin -			lin -
OH _{pH8,2}	ldv	lin -	lin -	hatv +	hatv +	lin +	hatv +	hatv +			lin +
	lkcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	lin +	hatv +	hatv +			lin +
H _{pH3}	sdv			hatv +	hatv +		lin +	lin +	lin +	lin +	
	skcl				lin +		lin +	lin +	lin +	lin +	
β	ldv	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +			lin +
	lkcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	lin +	lin +	lin +
	sdv			hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	lin +	lin +	lin +	
	skcl	lin -	lin -	hatv +	hatv +	hatv +	hatv +	lin +	lin +	lin +	lin +

Látható, hogy a sav-bázis pufferképességgel és érzékenységgel a legtöbb esetben a kationcsere kapacitás, a hidrolitikus aciditás, a leiszapolható rész és a humusztartalom volt összefüggésben. A humusztartalom változásával a pufferképesség és érzékenység – a kiszámítás módjától függetlenül – mindig hatványfüggvény szerint változott. A leiszapolható rész esetében szintén gyakoribb a hatványos összefüggés. Mind a humusz, mind az agyag+iszap frakció növekedésével a talaj kolloidtartalma nő. Ezért a hatványos összefüggést az idézheti elő, hogy a tömegszázalékos növekedéséhez képest a puffer-reakciókban részt vevő felület ennél nagyobb arányban nő.

A továbbiakban a humusztartalom, a leiszapolható rész, a T-érték és a hidrolitikus aciditás sav-bázis pufferképességre, érzékenységre gyakorolt hatását elemezzük. Ezt grafikusan szemléltetve tesszük meg. Minden terhelési szinten és pH-értéken az adott talajparaméter és a pufferképesség (érzékenység) jellemző közötti regresszió elvégzése után a terhelés, illetve a pH függvényében ábrázoljuk az adott talajparaméter és a pufferképesség, érzékenység közötti kapcsolatot leíró függvényre vonatkozó determinációs együtthatókat (R^2).

A terhelés függvényében vizsgáltuk a talajtulajdonságok és az A, illetve A2 paraméterek, a pH függvényében a talajtulajdonságok és a β -érték kapcsolatát. Ezzel az adott talajtulajdonság és a pufferképesség, érzékenység kapcsolatát minden vizsgált terhelési szinten és pH-értéken elemezhetjük. A regressziók $R^2 = 0,2$ értéktől tekinthetők szignifikánsnak 0,1% hibavalószínűségen.

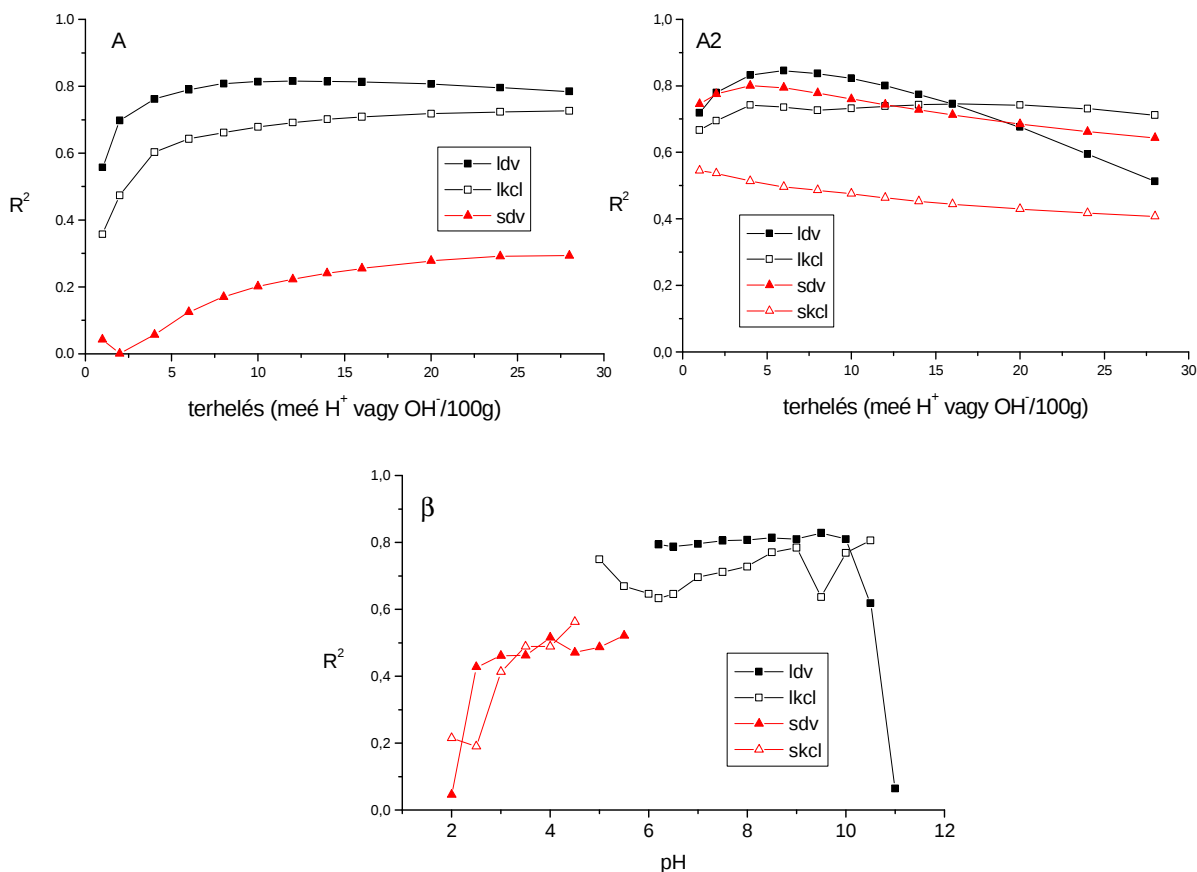
- A kolloidtartalom (Hu% és Li%) és a pufferképesség, érzékenység kapcsolata

A humusztartalomnak és a leiszapolható résznek a sav-bázis pufferképességgel való viszonya gyakorlatilag azonos módon változott, ezért elégséges csak a humusztartalmat részletesebben tárgyalni (4-10. ábra). A humusztartalom és a pufferképesség (A) közötti korreláció a sav- és a lúgterhelés nagyságával egy telítési görbe szerint változott. Minél nagyobb terhelésnek tesszük ki a talajt, a humusztartalom (kolloidok) annál jelentősebb szerepet játszik a pufferelésben. A humusz mennyisége szorosabb kapcsolatban volt a bázis-, mint a sav-pufferképességgel: az R^2 meghaladta a 0,7-es értéket, míg savas titrálásnál nem érte el a 0,3-at, illetve háttér-elektrolitban végzett titrálásnál egyáltalán nem volt korreláció. Ezt a humuszt alkotó molekulák

változó töltései okozhatták. A humuszsavak funkciós csoportjai az adagolt OH^- ionok hatására deprotonálódnak, sav közömbösítésében azonban nem vesznek részt, mivel eleve protonált állapotban vannak a talajok savanyú kémhatása miatt. A leiszapolható rész esetén a savtompítással szemben tapasztalt, szintén viszonylag gyenge korreláció arra utalhat, hogy az agyagfrakció is jelentős mennyiségű változó töltéssel bírt. A talajkolloidok tehát – mint az a 4-12. és 4-16. táblázatok alapján is látható volt – a lúgtompítás szempontjából voltak meghatározóbbak a vizsgált savanyú talajoknál. A humusz mennyisége és a pufferképesség kapcsolatát leíró hatványfüggvény kitevője változott a terheléssel: a 0,2-es értékről 0,9-re nőtt a legkisebb és legnagyobb terhelési szint között mind a savas, mind a lúgos titrálásnál. Tehát nagyobb sav- és lúgterhelésnél a talajok pufferképessége között humusztartalmuk függvényében nagyobb volt a különbség.

A sav-bázis érzékenység (A2) és a humusztartalom kapcsolatát jellemző R^2 értékek a nagyobb terheléseknél csökkentek. A regressziós hatványfüggvény kitevői alapján a terhelés növekedésével a talajok érzékenysége között is egyre nagyobb mértékű különbség lehet humusztartalmuk függvényében. A leiszapolható rész esetében a regressziós egyenes meredeksége a legkisebbtől a legnagyobb terhelésig -0,006-ról ~-0,6-re változott a lúg- és -0,5-re a savterhelés esetében. A legnagyobb terhelés esetében a leiszapolható rész egy egységnyi változása százszor nagyobb eltérést okozott a talajok sav-bázis érzékenysége között, mint 1 meé H^+ vagy OH^- / 100g terhelésnél.

A humusztartalom pH = 6-tól 10-ig (lúgterhelésnél), mint az a változó töltések miatt várható is volt, szoros ($R^2 = 0,8$) kapcsolatban volt a bázis-pufferképességgel (β). A leiszapolható rész pH = 5-től 8-as értékig fokozatosan szorosabb kapcsolatba került a pufferképességgel (β): az R^2 értéke 0,7-ről 0,9-re nőtt. Ez a 2-3. ábra alapján valószínűleg az agyagásványok törésfelületein található Al-OH és Si-OH csoportok deprotonálódásának tulajdonítható. Desztillált vízben pH = 11 értéken sem a humusztartalom sem a leiszapolható rész már semmilyen összefüggést nem mutatott a pufferképességgel. (Ez minden vizsgált talajtulajdonságra igaz.) Savas, $5 < \text{pH} < 2,5$ tartományban a humusztartalom és a leiszapolható rész kapcsolata is fokozatosan gyengült a pufferképességgel. A regressziós függvény hatványkitevője R^2 értékével párhuzamosan nőtt, vagy csökkent.



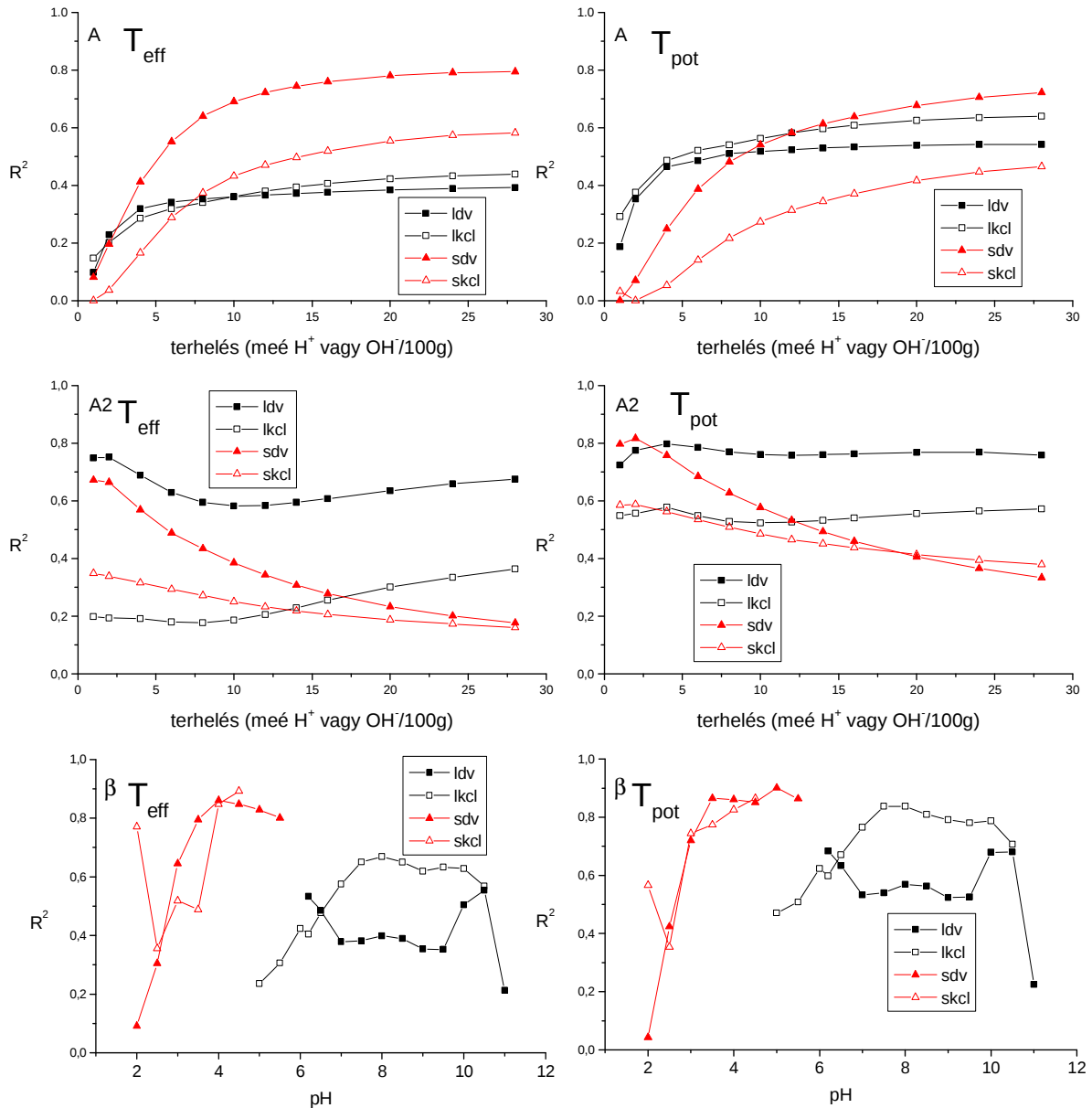
4-10. ábra. A talaj sav-bázis pufferképessége (A, β), illetve érzékenysége (A2) és a humusztartalom közötti korreláció változása a titrálás során a terhelés, valamint a pH függvényében.

- A kationcsere képesség és a pufferképesség, érzékenység kapcsolata

Mind a potenciális, mind az effektív kationcsere képesség egyre szorosabb kapcsolatban volt a pufferképességgel (A) ahogy nőtt a sav-, illetve lúgterhelés mértéke (4-11. ábra). Az R^2 értékek ennél a tulajdonságnál is telítési görbe mentén változtak. Ezek szerint a kisebb terheléseknél a kationcsere folyamatok még nem meghatározóak a titrálási görbe alatti területtel jellemzett pufferelésben (A). Azonban a pH függvényében ábrázolt β -értékek szoros kapcsolatot mutatnak a kationcsere képességgel még a kis terhelésekhez kapcsolódó pH-értékeken is.

Savas titrálásnál az effektív kationcsere képesség szorosabb korrelációt adott a pufferképességgel, mint a potenciális, hiszen savas pH-tartományban a változó töltések protonált állapotban vannak, így a talajba jutó H^+ -ok megkötésében nem játszanak szerepet. Lúgterhelésnél azonban a T_{pot} korrelációja volt szorosabb a pufferképességgel, mivel lúgos pH-tartományban már a változó töltésekről felszabaduló H^+ ionok is részt

vesznek a OH^- ionok közömbösítésében. A regressziós függvény hatványkitevői is a T_{eff} esetében voltak magasabbak a savas, és T_{pot} esetében a lúgos terhelésnél, minden terhelési szinten. Savterhelésnél a T -érték a háttér-elektrolit nélküli titrálásoknál mutatott szorosabb korrelációt a pufferképességgel. Lúgterhelésnél viszont nem jelentkezett nagy különbség a háttér-elektrolit alkalmazásából következően.



4-11. ábra. A talaj sav-bázis pufferképessége (A, β), illetve érzékenysége (A2) és a kationcsere képesség közötti korreláció változása a titrálás során a terhelés, valamint a pH függvényében.

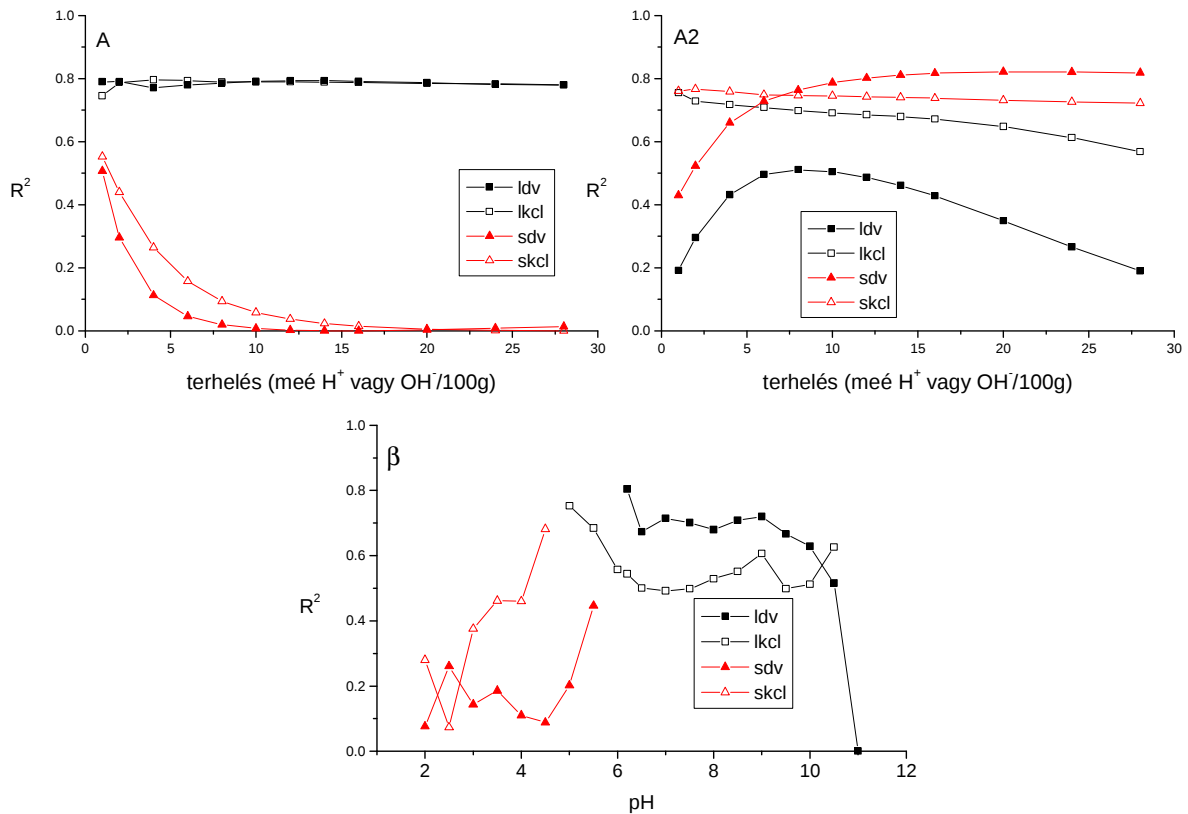
A sav és lúgérzékenységgel (A2), azaz a terhelések hatására kialakult pH-változással a potenciális T-érték mutatott szorosabb kapcsolatot. A terhelés növekedésével a kationcsere képesség egyre kevésbé határozta meg a savérzékenységet. A potenciális T-érték a bázis-érzékenységgel minden terhelésnél lényegében állandó erősségű korrelációban volt. Az effektív T-érték viszont 10 meé OH⁻/100g terhelésig csökkenő, majd ezt követően erősödő korrelációt mutatott. Háttér-elektrolit alkalmazásával a korreláció mindig szorosabb volt.

A kationcsere képesség (mind a potenciális, mind az effektív) bázis-pufferképességgel (β) való korrelációja a pH függvényében ingadozásokat mutat. Háttér-elektrolitban pH = 7-8-ig erősödő, desztillált vízben gyengülő kapcsolatot mutat a T-érték a pufferképességgel. Az effektív T-érték lúgos pH-tartományban mindig kevésbé szoros korrelációban volt a pufferképességgel, mint a potenciális, ami mutatja, hogy a talajkolloidok változó töltéseinek szerepe a bázis-pufferelésben jelentős. Savas titrálásnál pH = 5,5-től 4-ig a kationcsere képesség állandó erősségű ($R^2 = \sim 0,8$) összefüggésben állt a talaj tompítóképeségével. Ennél alacsonyabb pH-n a korreláció folyamatosan gyengült. A hatványkitevők és a meredekség-értékek változása az R^2 értékekéhez hasonló tendenciájú volt. Az R^2 értékek ingadozásának megértéséhez a vizsgált talajok kolloidjainak részletesebb analízise adhatna magyarázatot.

- A hidrolitikus aciditás és a pufferképesség, érzékenység kapcsolata

A 4-12. ábra szerint a hidrolitikus aciditás (y_1) gyakorlatilag minden lúgterhelési szinten ugyanolyan befolyással ($R^2 = 0,8$) volt a pufferképességre (A). A savterhelésnél azonban más tendencia érvényesült: az 1 meé H⁺/100g terhelési szinttől ($R^2 = 0,6$) korrelációja a pufferképességgel folyamatos csökkenést mutatott. A kezdeti összefüggés is valószínűleg csak annak volt köszönhető, hogy alacsony terhelésnél még olyan kis mértékű a pH eltérése a talaj eredeti pH-értékétől, hogy a kettő korrelál egymással. Az y_1 pedig kapcsolatban volt a talaj pH-értékével (ld. 4. 1. fejezet). A talajból felszabadítható savanyúság (a különböző Al-formák és a H⁺) csak a talajba kerülő OH⁻ ionokkal lép reakcióba, ezért csak lúgterhelésnél mutat erős – pozitív – összefüggést a pufferképességgel. A terhelés növekedésével a regressziós egyenes meredeksége $\sim 0,15$ -ről ~ 9 -re változott, azaz a nagyobb terheléseknél egyre nagyobb az eltérés a talajok bázis-pufferképessége között az y_1 függvényében. Tehát a hidrolitikus aciditás

növekedése a lúgtompító-képesség növekedését okozta, a savtompító képességre pedig gyakorlatilag nem volt befolyással.



4-12. ábra. A talaj sav-bázis pufferképessége (A, β), illetve érzékenysége (A2) és a hidrolitikus aciditás közötti korreláció változása a titrálás során a terhelés, valamint a pH függvényében.

Az pH-változási görbe alatti terület (A2) és az y_1 kapcsolata a humusztartalom és leiszapolható rész esetében tapasztaltakhoz hasonló. Az y_1 eszerint minden terhelési szinten közel egyforma erősségű kapcsolatban van a pH-változással. Ha viszont a titrálást 1 mol/dm^3 KCl háttér-elektrolitban végeztük akkor, kisebb terheléseknél (5 meé / 100g-ig) az y_1 gyengébb korrelációt mutatott az A2-vel. A regressziós függvény hatványkitevője abszolút értékben csökkent a terhelések növekedésével. Az y_1 mindig fordított arányban állt a talaj sav-bázis érzékenységgel.

A bázis-pufferképesség és az y_1 viszonya ugyanúgy változott, mint ahogy azt a humusztartalomnál és a leiszapolható résznél tapasztaltuk. A sav-pufferképesség viszont

háttér-elektrolitban $\text{pH} = 5$ -től 3-ig gyengébb összefüggést mutatott az y_1 értékével, mint desztillált vízben.

A fentiekben kiemelt talajtulajdonságokon kívül a pufferképesség-jellemzőkkel való kapcsolat elemzését minden vizsgált talajparaméterre elvégeztük. Ezek ismeretében a következőket állapíthatjuk meg.

A pufferképességgel (A) való kapcsolat alapján minden titrálás alkalmával - az R^2 értékek változásának tendenciája szerint - két csoportra oszthatók a talajtulajdonságok. A két csoportot alapjában véve ugyanazok a paraméterek alkotják mind a savas, mind a lúgos titrálásoknál. Az egyik csoportba a talaj humusztartalma, leiszapolható része, kationcsere kapacitása (T_{eff} , T_{pot}), S-értéke, kicserélhető Ca^{2+} , Mg^{2+} és Mn^{2+} tartoznak. Ezek a tulajdonságok a növekvő sav-, illetve lúgterhelésekkel egyre szorosabb kapcsolatot mutattak a pufferképességgel. A másik csoportba a talaj pH-értéke és a kicserélhető Al^{3+} mennyisége tartoznak. Ezek a tulajdonságok a kisebb terheléseknél voltak közvetlenebb kapcsolatban a pufferképességgel, ami a titrálás további szakaszában gyengült. Ez a megosztottság azt mutatja, hogy kisebb terheléseknél még a talaj eredeti pH-értéke határozza meg a titrálási görbe alatti terület nagyságát. A pufferképességet ténylegesen meghatározó – a kolloidtartalomhoz köthető – reakciók csak nagyobb terheléseknél érvényesülnek. Egyik csoportba sem sorolható be a talaj hidrolitikus aciditása: lúggal történő titrálásnál kapcsolata a pufferképességgel lényegében változatlanul szoros maradt a titrálás során, míg savkezelés alkalmával a kisebb savadagoknál mutatott szorosabb kapcsolatot a pufferképességgel.

Savas titrálásoknál az S-érték, valamint a kicserélhető Ca^{2+} és Mg^{2+} szerepe lényegesen meghatározóbb volt, mint a lúgos titrálásoknál. Savterhelésnél az effektív T-érték szorosabb korrelációt mutatott a pufferképességgel, mint a lúgos titrálásoknál. Ez is a permanens töltések savas pH-értéken jelentkező puffer-reakcióit mutatja. Lúgterhelésnél a humusztartalom, a leiszapolható rész, és a potenciális T-érték mutatott szorosabb összefüggést a pufferképességgel. Ez a három tulajdonság pedig a változó töltések jelentőségét mutatja a bázis-pufferelésben.

Az A2 értékével a talaj pH-ján kívül minden talajtulajdonság fordított arányban állt. Azok a paraméterek, amelyek az A2-nél a kis savterhelésnél jelentősek, az A-nál a nagy savadagoknál válnak meghatározóvá. A 4-10 – 4-12 ábrákon szemléletesen látszik

a 4. 2. 2. 3. fejezetben már tárgyalt viszony az A és A₂ között. A pH-változás görbéje a pufferképességet a talaj pH-értékének befolyásoló hatása nélkül mutatja.

A β -érték és a talajtulajdonságok kapcsolatát a pH függvényében leíró görbék és a görbe alatti területekkel való kapcsolatot mutató görbék között alapvető különbség, hogy a terhelés függvényében vizsgálva a talajtulajdonságok és a pufferképesség, érzékenység viszonyát, általában tendenciózus változásokat látunk, míg a pH változásával ugrásszerű különbségek lehetnek egy talajtulajdonság és a pufferképesség kapcsolatában. A pufferképességben bekövetkező ugrások hátterének megismeréséhez valószínűleg talajmintáink kationcserében részt vevő funkciók csoportjainak részletesebb analizisére lenne szükség.

4. 2. 4. A potenciometrikus titrálási görbék alapján számított pufferképességet jellemző paraméterek - Összefoglalás

A vizsgált, titrálási görbékből számítható pufferképesség-értékekről összegzőképpen a következőket mondhatjuk el.

A FILEP (1991) által javasolt titrálási görbét leíró függvény paraméterei közül, egyszerűbb mértékegysége miatt az egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás ($K \{ \Delta pH / 1 \text{ meé } H^+ / 100g \text{ vagy } OH^- / 100g \}$) lehet az, amely a pH-változás tendenciáját jellemző konstans (Q) értéket, a kettő között levő összefüggés miatt kiválthatja.

A talajtulajdonságok és a pufferképességet jellemző érték több esetben is hatvány kapcsolatban álltak egymással.

Minden számítási módnál azt tapasztaltuk, hogy a savakkal szemben, illetve savanyú pH-tartományban a pufferképességért az állandó töltésekhez kapcsolódó kationcsere reakciók a felelősek. Ezeket a vizsgált talajparaméterek közül az effektív T-érték, az S-érték és a kicserélhető Ca^{2+} mutatja. Lúgos tartományban és lúgterhelés alkalmazásakor pedig a savanyúságot okozó ionok (kicserélhető Al^{3+} , y_1) mennyiségével nő a bázis-pufferképesség. Ezen kívül lúgterheléssel szemben a változó töltések szerepe meghatározó. Ezek mennyiségéhez vizsgálataink szerint a humusztartalom mellet a talaj agyagfrakciója is hozzájárul.

A 4-17. táblázat alapján a desztillált vizes közeg, illetve a háttér-elektrolit alkalmazása vonatkozásában is tapasztaltunk különbségeket a talajtulajdonságok és a pufferképesség kapcsolatában. 1 mol/dm³ KCl oldatban végezve a titrálásokat azt láttuk, hogy a talaj pH-értéke többször mutatott korrelációt a pufferképességgel és az érzékenységgel. Ugyanez vonatkozik a kicserélhető Al³⁺ tartalomra. Az S-érték viszont a desztillált vizes titrálási görbéknél mutatott több esetben korrelációt.

A sav- és bázis-pufferképesség nagysága a titrálási görbére illesztett függvény paraméterei (Q, K), a titrálási görbe alatti és a vak görbe alatti terület különbségeként megadott sav és a bázis-pufferképesség (A) esetén a legkisebb terhelésnél, a pH-változási görbe alatti terület (A2) esetében 16 meé/100g terhelésig is pozitív lineáris kapcsolatban vannak egymással. Ezeknél a számítási módoknál tehát a sav-pufferképességből következtetni lehet a bázis-pufferképességre és fordítva.

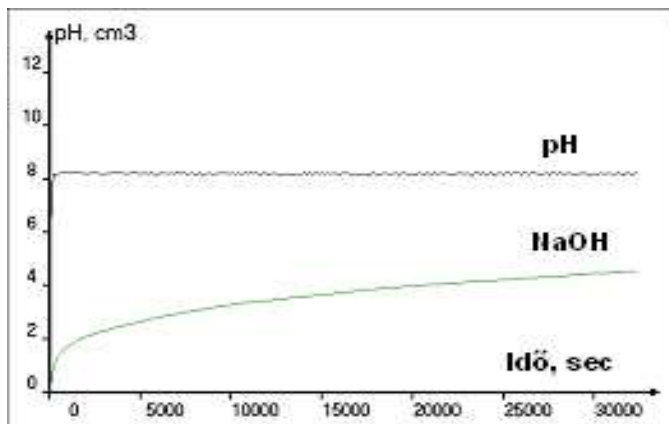
4. 3. A sav-bázis puffer reakciók kinetikai vizsgálata automata mérőberendezéssel

Az eddig bemutatott sav-bázis pufferképességet jellemző paraméterek a talajszuszpenzió sav-, illetve lúgkezelés után 24 órával kialakult pH-éréken alapultak. A sav-bázis puffer-reakciók azonban nagyrészt néhány óra alatt játszódnak le (KINNIBURGH, 1986; SÜSSER, 1987). Ezért ezek megismeréséhez időben rövidebb és részletesebb mérések szükségesek.

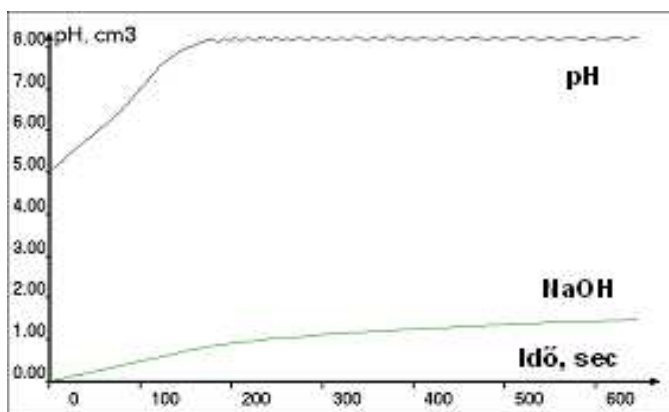
4. 3. 1. A mérés időtartamának hatása a mérés eredményére

Az anyag és módszer fejezetben ismertetett műszer segítségével végzett pH-sztat titrálással megvizsgálhatjuk a talajok puffer-reakcióinak kinetikáját. A műszer által szolgáltatott adatok kiértékelésének módját a pH = 8,2-es titrálás példáján mutatjuk be. A 4-13. ábrán a mérőműszer által rögzített pH-idő és lúgfogyasztás-idő adatpárok láthatók. Nagyításban megfigyelhető, hogy a szuszpenzió pH-ja egy bizonyos felfutási szakasz után érte el a megadott pH-értéket (4-14. ábra).

Ezt követően minden újabb adagolás esetén a pH hirtelen változott, majd fokozatosan tért vissza a határ-pH értékre. Az adagolási ciklusok időtartama a titrálás előrehaladtával nőtt.



4-13. ábra. A berendezés által rögzített adatok (CZINKOTA et al. 2002)



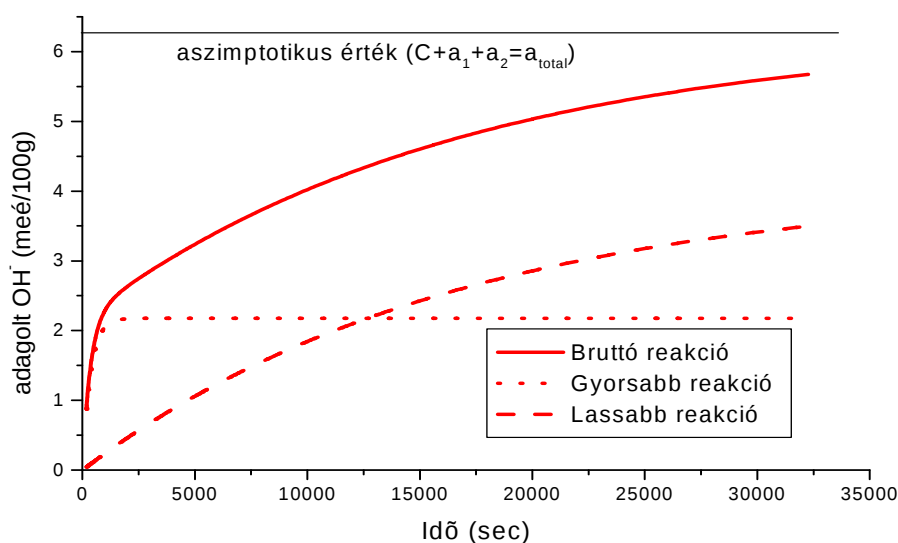
4-14. ábra. A mérési eredmények ábrázolásának nagyított részlete (CZINKOTA et al. 2002)

A 4-13. ábrán látható, hogy az adagolt lúg térfogata közel exponenciális, telítési görbe szerint növekedett az idővel. A görbe matematikai leírására, az első szakaszban látható hirtelen meredekség-változás miatt, FILEP - CSUBÁK (1997) nyomán egy kéttagú, különböző sebességi állandójú, kinetikailag elsőrendű reakció matematikai leírására alkalmas egyenletet használtunk. CZINKOTA et al. (2002) szerint egy gyorsabb (ez valószínűleg az oldott és a talajrészecskék külső felületéről gyorsan deszorbeálódó savanyúság) és egy lassabb (feltehetően a pórusok belsejében történik változás) folyamat játszódott le (4-15. ábra). Az alkalmazott egyenlet a következő:

$$y = C + a_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + a_2 \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \quad /5$$

ahol:

- y az adagolt sav-, vagy lúgoldat mennyisége, meé/100g
C az adott pH eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyisége, meé/100g
t idő, sec
a₁ a gyorsabb folyamathoz tartozó sav-, vagy lúgfogyasztás, meé/100g
a₂ a lassabb folyamat sav-, vagy lúgfogyasztása, meé/100g
k₁ a gyorsabb folyamat sebességi állandója, s⁻¹
k₂ a lassabb folyamat sebességi állandója, s⁻¹.



4-15. ábra. Az illesztett függvény két részre bontása (minta: Kocsord)

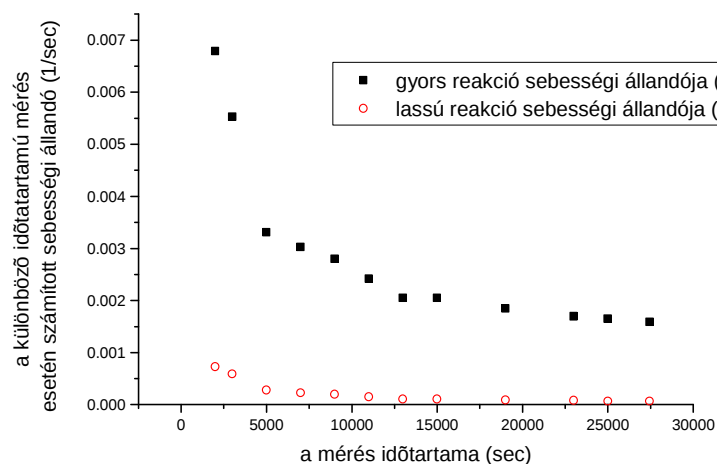
Azt tapasztaltuk, hogy a mérési idő hossza nagyban befolyásolta az illesztett függvény paramétereit. A különböző hosszúságú adatsorokra elvégzett függvényillesztés más-más paramétereket adott ugyanannak a talajnak a vizsgálatánál (4-18. táblázat). Látható, hogy a teljes lúgfogyasztás (aszimptotikus érték = $C + a_1 + a_2$) mindhárom talajnál nőtt a titrálás időtartamának növekedésével.

Minél hosszabb ideig tartott a titrálás, annál nagyobb volt mind a gyors, mind a lassú reakcióban felszabadítható savanyúság mennyisége. Ezzel párhuzamosan a sebességi állandók fokozatos lassulást mutattak. A lúgfogyasztás és a sebességi állandók változásának tendenciáját a 4-16. és 4-17. ábra mutatja. Látható, hogy a mérési idő növelésével a számított paraméterek egy határértékhez közelítettek.

4-18. táblázat. Különböző textúrájú talajok puffer-reakcióinak végtelen időre extrapolált kinetikai paraméterei különböző hosszúságú mérési idők esetén (pH = 8,2-es titrálás).

Jelölések ld.: 5. egyenlet.

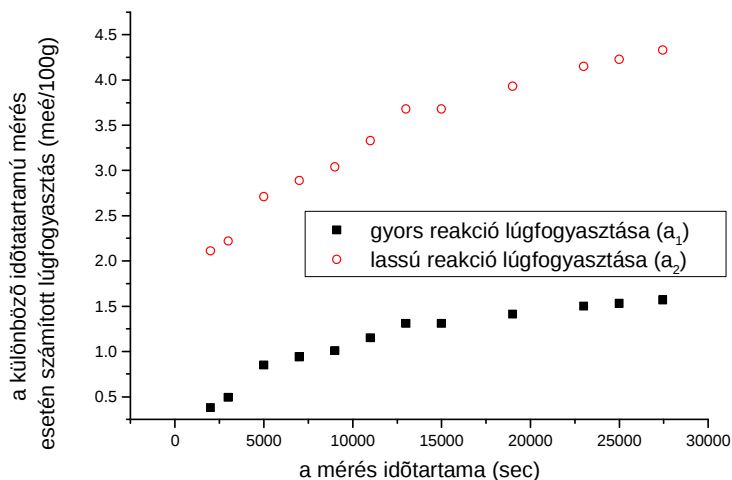
Mérési idő (sec)	C meé/100g	a ₁ meé/100g	k ₁ s ⁻¹	a ₂ meé/100g	k ₂ s ⁻¹	R ²	C+a ₁ +a ₂ meé/100g
Rakamaz (homok)							
2000	1,195	0,16	0,00520	1,44	0,00031	0,9991	2,79
5000		0,13	0,00640	1,25	0,00039	0,9995	2,57
9000		0,34	0,00194	1,40	0,00020	0,9989	2,93
13000		0,66	0,00105	2,22	0,00006	0,9988	4,07
19000		0,71	0,00097	2,81	0,00004	0,9993	4,71
23000		0,77	0,00088	3,98	0,00002	0,9993	5,95
30000		0,81	0,00082	5,50	0,00002	0,9995	7,51
Nyíregyháza I. (homokos vályog)							
2000	1,8	0,51	0,00571	1,95	0,00080	0,9999	4,26
5000		0,72	0,00468	2,15	0,00050	0,9994	4,67
9000		1,29	0,00258	2,49	0,00018	0,9989	5,59
13000		1,39	0,00239	2,93	0,00013	0,9992	6,12
19000		1,60	0,00199	3,59	0,00007	0,9987	6,98
23000		1,61	0,00196	3,63	0,00007	0,9989	7,04
30000		1,63	0,00193	3,68	0,00007	0,9990	7,10
Ragály (agyagos vályog)							
2000	11,76	0,38	0,00679	2,11	0,00073	0,9998	14,26
5000		0,85	0,00331	2,71	0,00028	0,9996	15,33
9000		1,01	0,00280	3,04	0,00020	0,9997	15,81
13000		1,31	0,00205	3,68	0,00011	0,9991	16,75
19000		1,41	0,00185	3,93	0,00009	0,9992	17,10
23000		1,50	0,00170	4,15	0,00008	0,9991	17,41
30000		1,57	0,00159	4,33	0,00007	0,9990	17,66



4-16. ábra. A puffer-reakciók extrapolációval számított sebességi állandóinak értékei különböző hosszúságú mérési idő alkalmazásánál (minta: Ragály)

A paraméterek mérési időtől való függését az magyarázhatja, hogy a reakciók kinetikai paramétereit a talajszemcsék felületén található savanyító ionok deszorpciója

határozza meg. A gyors és a lassú kategóriák felállítása arra szolgál, hogy ezzel az egyszerű modellel leírhatóvá és kezelhetővé tegyük a deszorpció során szerepet játszó sokféle helyzetű és tulajdonságú csoportokon, kötési helyeken található ionok reakcióit. Ahogy nő a mérés időtartama, úgy az illesztésnél a pontosság érdekében egyre több lassabb reakció „sorolódik át” a gyors reakciók közé. Ez okozza a sebességi állandó csökkenését.



4-17. ábra. A puffer-reakciók extrapolációval számított lúgfogyasztásának értékei különböző hosszúságú mérési idő alkalmazásánál (minta: Ragály)

A fentiek alapján a reakció tényleges paramétereit egy talajra vonatkozóan a különböző hosszúságú mérési időtartamok estén kapott paraméterek mérési idő szerint felvett grafikonjára – ahogy az a 4-16. és 4-17. ábrán látható – illesztett exponenciális függvény alapján határoztuk meg.

4. 3. 2. A talajtulajdonságok és a protonátmeneti reakciók kinetikai paramétereinek kapcsolata

A savas és lúgos titrálás adataira illesztett függvény paramétereit a 4-19., és 4-20. táblázat mutatja.

Az egyenlet paramétereit vizsgálva megállapítható, hogy a C érték és a gyors, illetve a lassú reakciók lúg- és savfogyasztása között nem volt összefüggés. Ugyanez igaz a gyors és a lassú reakció közötti viszonyra is. A két pH-

értéken meghatározott függvényparaméterek között szintén nem volt összefüggés. Tehát a puffer-reakciók paraméterei minden tekintetben függetlenek voltak egymástól.

4-19. táblázat. A pH = 3 pH-sztat titrálás paraméterei az egyes talajok esetében. Jelölések ld.: 5. egyenlet.

Minta	C (meé/100g)	a ₁ (meé/100g)	k ₁ (s ⁻¹)	a ₂ (meé/100g)	k ₂ (s ⁻¹)	aszimpt. ért (meé/100g)
Újfehértó	5,79	0,18	0,00160	1,10	0,00016	7,07
Rakamaz	5,08	0,14	0,00286	0,75	0,00021	5,96
Szakoly	4,57	0,15	0,00153	1,22	0,00005	5,94
Nyírgelse	1,36	0,56	0,00136	0,79	0,00008	2,70
Balkány	5,90	0,22	0,00005	0,96	0,00005	7,08
Hajdúsámson	4,54	0,33	0,00167	0,93	0,00013	5,79
Somogyárd	5,04	0,61	0,00046	1,83	0,00007	7,48
Vaja	6,09	0,38	0,00081	1,60	0,00010	8,07
Gödöllő	5,71	0,47	0,00064	2,10	0,00004	8,28
Tanakajd 6	5,02	0,54	0,00037	1,83	0,00003	7,38
Nyíregyháza 1	7,35	0,25	0,00121	2,29	0,00012	9,89
Nyíregyháza 2	7,31	0,54	0,00175	2,43	0,00001	10,28
Kocsord	6,67	0,46	0,00101	1,87	0,00010	8,99
Bodrogolaszi						
Tanakajd 7	6,38	1,13	0,00060	2,73	0,00006	10,23
Penyige	6,10	0,68	0,00076	2,14	0,00006	8,92
Tanakajd 4	5,48	0,16	0,00139	0,68	0,00014	6,31
Tanakajd 1	4,40	0,18	0,00350	1,92	0,00008	6,49
Tanakajd 3	5,11	0,79	0,00047	3,18	0,00002	9,08
Tanakajd 5	4,98	1,35	0,00051	1,74	0,00002	8,07
Tanakajd 2	4,95	0,95	0,00060	5,66	0,00002	11,57
Ragály	4,94	0,63	0,00029	2,10	0,00007	7,66
Kérsemjén	7,81	0,53	0,00089	2,57	0,00008	10,91
Gagyvendégi	5,79	0,74	0,00321	1,95	0,00011	8,48
Putnok	5,16	1,63	0,00037	8,14	0,00001	14,93

A talajtulajdonságok és a puffer-reakciók kapcsolatát korreláció-analízissel vizsgáltuk (4-21. és 4-22. táblázat). A táblázatokból látható, hogy a vizsgált talajparaméterek által reprezentált puffer-rendszerek mind a két titrálásnál szerepet kaptak annak ellenére, hogy a titrálások pH tartománya eltérő volt. A talajok átlagos pH-értéke (KCl) 4,25, így a savas titrálásnál csak 1,25 pH-egység volt az átlagos változás pH = 3-ig, a lúgosnál közel 4 egység 8,2-ig. A pH = 4,25 körüli érték az a tartomány, ahol a talaj szinte minden jelentős puffer-rendszere működik, kivéve természetesen a CaCO₃ – CO₂ – H₂O rendszert – ami ezekben a talajokban nem található meg – a humuszanyagok amino-csoportjainak protoncseréjét és az alumínium-hidroxid pufferhatását, amelyek mind csak pH = 7 felett kapnak szerepet (2-3. ábra).

4-20. táblázat. A pH = 8,2 pH-sztat titrálás paraméterei az egyes talajok esetében. Jelölések ld.: 5. egyenlet.

Minta	C (meé/100g)	a ₁ (meé/100g)	k ₁ (s ⁻¹)	a ₂ (meé/100g)	k ₂ (s ⁻¹)	aszimpt. ért. (meé/100g)
Újfehértó	0,66	0,80	0,00067	5,28	0,00001	6,73
Rakamaz	1,20	1,05	0,00048	5,79	0,00001	8,03
Szakoly	0,44	0,72	0,00165	2,36	0,00004	3,52
Nyírgelse	0,74	0,75	0,00106	3,77	0,00003	5,25
Balkány	0,58	0,44	0,00213	6,98	0,00004	8,00
Hajdúsámson	1,12	0,63	0,00267	4,22	0,00006	5,97
Somogyárd	1,06	1,00	0,00133	15,56	0,00001	17,63
Vaja	1,92	1,11	0,00159	3,25	0,00006	6,28
Gödöllő	0,90	0,61	0,00189	2,32	0,00004	3,83
Tanakajd 6	1,11	0,87	0,00045	2,23	0,00003	4,21
Nyíregyháza 1	1,80	1,65	0,00186	3,66	0,00006	7,11
Nyíregyháza 2	2,63	2,26	0,00083	2,83	0,00007	7,71
Kocsord	1,11	1,12	0,00172	4,53	0,00005	6,76
Bodrogolaszi	1,07	1,15	0,00147	3,77	0,00007	5,99
Tanakajd 7	3,74	3,40	0,00141	3,38	0,00010	10,51
Penyige	3,09	2,30	0,00097	3,70	0,00008	9,09
Tanakajd 4	7,54	1,44	0,00160	3,66	0,00008	12,64
Tanakajd 1	4,61	1,79	0,00134	7,27	0,00006	13,66
Tanakajd 3	13,37	2,69	0,00119	5,25	0,00007	21,31
Tanakajd 5	10,42	2,28	0,00124	4,18	0,00007	16,87
Tanakajd 2	5,18	2,71	0,00050	5,85	0,00007	13,74
Ragály	11,76	1,58	0,00144	4,33	0,00006	17,67
Kérsemjén	2,45	2,05	0,00153	4,16	0,00007	8,66
Gagyvendégi	3,28	2,53	0,00088	4,00	0,00002	9,81
Putnok	4,22	1,88	0,00157	4,31	0,00010	10,40

-Adott pH eléréséhez szükséges sav, vagy lúgmennyiség (C) és a talajtulajdonságok kapcsolata

A C értéke felfogható úgy is, mint arra a leggyorsabb reakcióra vonatkozó maximális érték, amely a vizsgálat kezdetekor olyan gyorsan lejátszódik, hogy a folyamat az adott körülmények között nem tanulmányozható (FÜLEKY et al. 1980).

A pH = 8,2 eléréséhez szükséges lúg (C-érték) a már talajoldatban lévő, 1 mol/dm³ KCl-oldat hatására a gyors csere-reakciókban felszabaduló, az állandó töltésű kötőhelyekről azonnal deszorbeálódó H⁺ és Al³⁺ ionok mennyiségét, valamint az adagolt NaOH-ból származó OH⁻-ionok által deszorbeált H⁺ ionokat mutatja (CZINKOTA et al. 2002). A pH = 8,2 eléréséhez szükséges rövid (átlagosan 8 perc) idő alatt is jelentős lúgfogyasztást produkálhatnak ezek a reakciók. Ezért jelent meg magas korrelációs értékkel a talaj pH-ja (r = -0,8) és kapott jelentős szerepet a kicserélhető Al³⁺ (r = 0,91) és a hidrolitikus aciditás (r = 0,93). A kicserélhető Al³⁺ a lúgos titrálás paraméterei közül csak a C-értékkel mutatott korrelációt. Ez a tulajdonság jelentheti a

legfontosabb puffertényezőt a titrálás kezdetén és rövid néhány perces első szakaszában, a 8,2-es pH eléréséig. Később a gyors reakcióban (a_1) már nem játszott szerepet. Mivel a talajok savanyúak, a kicserélhető Al^{3+} meghatározásakor nem csak a valóban lecserélt kationok mennyiségét mértük, hanem az Al-hidroxo-komplexeket, illetve az oldatban lévő Al^{3+} ionokat is (2-4. ábra). Savanyú talajokban, főleg $pH \leq 5$ értéknél a szilikátrácsokból nagy mennyiségű Al^{3+} oldódhat ki. Ez polimerizálódhat és adszorbeálódhat az agyagkolloidokon, illetve a monomerek (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$) komplexeket képezhetnek a szerves anyagokkal. Ezek nem kicserélhető ionok. Lúgos tartományban pedig már az $Al(OH)_3$ pufferhatása érvényesül, a kationcserének nincs szerepe (FILEP -RÉDLYNÉ, 1987). Ez magyarázhatja a kicserélhető Al^{3+} meghatározó szerepét a $pH = 8,2$ -re történő titrálásnál. A C-érték korrelált még a leiszapolható résszel és humusztartalommal, viszont a velük szoros kapcsolatban lévő T-értékkel nem.

4-21. táblázat. A $pH = 3$ -ra történő titrálás paramétereinek korrelációja (r) a talajparaméterekkel (Pearson korreláció). Jelölések ld.: 5. egyenlet.

paraméterek	C	a_1	k_1	a_2	k_2	$C+a_1+a_2$
pH (H_2O)	0,419*	-0,289	0,011	-0,054	0,011	0,138
Hu%	0,123	0,453*	-0,049	0,437*	-0,229	0,424*
Li%	0,203	0,632**	-0,062	0,595**	-0,381	0,612**
y_1	-0,003	0,476*	-0,151	0,225	-0,252	0,228
T-érték _{eff}	0,460*	0,620**	-0,277	0,773**	-0,448*	0,867**
kics. Ca_{eff}	0,527*	0,454*	-0,153	0,658**	-0,307	0,797**
kics. Al_{eff}	-0,158	0,181	-0,276	0,081	-0,208	0,000
S-érték _{eff}	0,506*	0,495*	-0,177	0,695**	-0,330	0,818**
T-érték _{pot}	0,399	0,710**	-0,295	0,805**	-0,509*	0,871**

4-22. táblázat. A $pH = 8,2$ -re történő titrálás paramétereinek korrelációja (r) a talajparaméterekkel (Pearson korreláció). Jelölések ld.: 5. egyenlet.

paraméterek	C	a_1	k_1	a_2	k_2	$C+a_1+a_2$
pH (H_2O)	-0,803**	-0,315	-0,047	-0,086	-0,301	-0,708**
Hu%	0,725**	0,664**	-0,303	-0,052	0,364	0,581**
Li%	0,656**	0,749**	-0,126	-0,061	0,596**	0,589**
y_1	0,932**	0,730**	-0,164	-0,092	0,468*	0,778**
T-érték _{eff}	0,142	0,636**	-0,037	-0,006	0,581**	0,227
kics. Ca_{eff}	-0,218	0,473*	-0,080	-0,165	0,427*	-0,141
kics. Al_{eff}	0,918**	0,307	-0,025	0,173	0,223	0,853**
S-érték _{eff}	-0,169	0,504*	-0,090	-0,137	0,461*	-0,088
T-érték _{pot}	0,352	0,755**	-0,111	0,031	0,623**	0,430*

A $\text{pH} = 3$ -ra titrálásnál az adagolás megkezdésekor kizárólag a kationcsere-reakcióban az adszorpciós komplexumból felszabaduló bázisok – a regresszió-analízis szerint főleg a Ca^{2+} – mutatott kapcsolatot ($r = 0,53$) az adagolt HCl mennyiségével, hiszen a szuszpenzióban titrálható lúgosság nincs. Ez az állandó töltések savas tartományban megnyilvánuló pufferképességét mutatja. A C értéke $\text{pH} = 3$ -nál a T-értékkel, illetve a pH -val volt még kapcsolatban. A kitűzött pH -érték eléréséhez a savas titrálásnál átlagosan 14 perc szükséges. Tehát – mivel a titráló-berendezés a határ- pH eléréséig ugyanolyan ütemben adagol – átlagosan több sav kellett a $\text{pH} = 3$ eléréséhez, mint lúg a $\text{pH} = 8,2$ -éhez. Ez alatt a hosszabb idő alatt a gyors kationcsere reakciók nagyobb szerephez juthatnak.

Savterhelésnél a C-érték korrelált a kationcsere kapacitással, azonban a kolloidtartalommal nem találtunk összefüggést. Lúgterhelésnél viszont a kolloidtartalom mutatott összefüggést a leggyorsabb puffer-reakciókkal, a T-érték nem. Ennek a különbségnek a hátterében az állhat, hogy a savterhelésnél a kezdeti, leggyorsabb reakcióban főként az állandó töltéseken lejátszódó kationcsere a meghatározó pufferreakció, ezért jelenik meg hangsúlyosan a T-érték, mint a pufferképességet meghatározó tulajdonság. Lúgterhelésnél viszont a talajkolloidok állandó és változó töltéshelyeiről deszorbeálódott H^+ ionok pufferoltak a titrálás kezdetén. További fontos körülmény, hogy lúgos titrálásnál a pH -változása következtében a kationcsere kapacitás folyamatosan változik, ezért nem korrelál a T-érték gyors bázis-puffer reakciók lúgfogyasztásával.

Elvégeztük a C érték, illetve a pH -sztat titrálás során fogyott teljes sav, illetve lúgmennyiség ($C + a_1 + a_2$) valamint a „hagyományos” titrálás során mért, a $\text{pH} = 3$ és $\text{pH} = 8,2$ eléréséhez szükséges sav- és lúgmennyiség (4-8. táblázat) összehasonlítását.

Az összehasonlításhoz az 1 mol/dm^3 KCl háttér-elektrolitban felvett titrálási görbék alapján a $\text{pH} = 3$, illetve 8,2 eléréséhez szükséges sav ($\text{H}_{\text{pH}3}$) és lúg ($\text{OH}_{\text{pH}8,2}$) mennyiségét használtuk (4-23. táblázat). A $\text{H}_{\text{pH}3}$ eléréséhez szükséges H^+ mennyisége kétszerese volt a C értéknél tapasztalt mennyiségnek. A teljes savfogyasztás közel megegyező a pH -sztat és hagyományos titrálás esetében. A C érték és a $\text{H}_{\text{pH}3}$ azt jelenti, hogy a sav-pufferelésben a lejátszódásukhoz több órát igénybe vevő reakciók is jelentős szerepet játszanak: a savfogyasztás akár fele ezekből származhat. Ez a NaOH-dal történő titrálásnál nem jelentkezett. A $\text{pH} = 8,2$ -re titráláshoz szükséges OH^-

mennyisége gyakorlatilag megegyezett a két titrálási mód esetében mind a C értékre, mind a teljes lúgfogyasztásra vonatkozóan.

4-23. táblázat. „Hagyományos” és a pH-sztat titrálással meghatározott pH – sztat állapot eléréséhez szükséges sav és lúgmennyiség viszonya. Jelölések ld.: 5. egyenlet és 4.2.2.2. fejezet.

Regressziós egyenletek	R ²
$C (pH = 3) = 0,46 \cdot H_{pH3} (KCl) + 2,93$	0,36**
$C+a_1+a_2 (pH = 3) = 0,988 \cdot H_{pH3} (KCl) + 2,96$	0,50***
$C (pH = 8,2) = 0,922 \cdot OH_{pH8,2} (KCl) - 2,81$	0,91***
$C+a_1+a_2 (pH = 8,2) = 0,99 \cdot OH_{pH8,2} (KCl) + 3,4$	0,64***

-A gyorsabb folyamathoz tartozó sav-, vagy lúgfogyasztás (a_1) és a talajtulajdonságok kapcsolata

A gyors reakció lúg-, illetve savfogyasztásával már mindkét pH-értéken lényegében ugyanazok a talajtulajdonságok korreláltak: a humusztartalom, a leiszapolható rész, a hidrolitikus aciditás, a T-érték és a kicserélhető bázisok mennyisége. A legszorosabb korrelációt a kationcsere képesség és a Li% mutatta: $r = \sim 0,7$. A potenciális T-érték mindkét pH-értéken szorosabb korrelációt adott. A hidrolitikus aciditás a gyors puffer reakciók a_1 -értékével szorosabb korrelációt adott lúgos, mint savas titrálás esetén. Ez a savanyúságot okozó ionok lúg-pufferelésben betöltött szerepét jelzi. Ennek ellenére a kicserélhető Al^{3+} egyik pH-értéken sem korrelált az a_1 értékével. Az y_1 savas titrálásnál valószínűleg csak azért mutatott szignifikáns kapcsolatot az a_1 -gyel, mert korrelál a leiszapolható résszel és a humusztartalommal is. A gyors puffer-reakcióban minden, a talajokban megtalálható puffer-rendszer részt vett.

- A lassabb folyamathoz tartozó sav-, vagy lúgfogyasztás (a_2) és a talajtulajdonságok kapcsolata

Az a_2 értékei csak a pH = 3-as titrálásnál korreláltak a talajtulajdonságokkal. A lassú reakció savfogyasztásával lényegében ugyanazon paraméterek mutattak összefüggést, mint a gyorséval, csak az y_1 nem szerepelt közöttük. A lúgos titrálás lassú reakciójának lúgfogyasztása nem mutatott összefüggést egyik talajtulajdonsággal sem. Ennek oka a CO_2 -nak a levegőből a szuszpenzióba való beoldódása lehetett (4. 3. 3. fejezet).

-Az aszimptotikus érték ($C+a_1+a_2$) és a talajtulajdonságok kapcsolata

A teljes savfogyasztás, azaz az aszimptotikus érték a $\text{pH} = 3$ titrálás esetében végső soron a T-értékkel ($r = 0,87$ / T_{eff} / ill. $0,81$ / T_{pot} /) és az S-értékkel ($r = 0,82$) mutatta a legszorosabb korrelációt. Alacsonyabb értékekkel jelent meg a $\text{Hu}\%$ ($r = 0,42$) és a $\text{Li}\%$ ($r = 0,61$). Tehát főleg az állandó töltésekhez kötődő kationcsere határozta meg leginkább a sav-pufferképességet.

A $\text{pH} = 8,2$ -es titrálásnál viszont a kicserélhető Al^{3+} ($r = 0,86$) adta a legmagasabb korrelációs együtthatót. Ezen kívül még – alacsonyabb r értékekkel – a talaj humusztartalma, leiszapolható része, hidrolitikus aciditása és pH -értéke mutatott összefüggést a teljes lúgfogyasztással. Ez utóbbi esetében az arányosság fordított volt. Lúgterheléssel szemben a savanyúságot okozó ionok jelentik tehát a legfontosabb puffertényezőket.

-A sebességi állandók (k_1 , k_2) és a talajtulajdonságok kapcsolata

A gyors reakció sebességi állandói (k_1) átlagosan egy nagyságrenddel nagyobbak voltak, mint a lassú reakcióra (k_2) vonatkozók. A gyors reakció sebességi állandója egyik vizsgált talajparaméterrel sem mutatott korrelációt. Vizsgálatunk szerint, tehát a talajtulajdonságok a gyors puffer-reakció sebességét nem befolyásolták.

A $\text{pH} = 3$ -ra titrálásnál a lassú reakció sebességi állandója (k_2) a kationcsere kapacitással fordított arányban állt. Minél nagyobb tehát a talaj T-értéke, annál lassabban zajlanak le ezek a puffer-reakciók. A magasabb T-érték a talaj nagyobb humusz- és agyagtartalmából következik. Ezek nagyobb mennyisége több olyan kationcserében részt vevő felületet jelent, amelyek a talajrészecskék belsejében találhatók. Ezek a diffúziós utat megnövelik, így a reakciót lassítják.

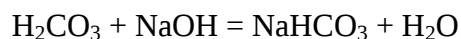
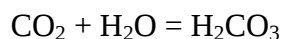
A k_2 a $\text{pH} = 8,2$ -re történő titrálásnál több talajtulajdonsággal is szignifikáns korrelációt mutatott ($\text{Li}\%$, y_1 , T-érték, S-érték). A szignifikáns korrelációs együtthatók mind pozitív előjelűek. Tehát a fenti talajtulajdonságok magasabb értéke gyorsabb reakciót feltételez. Ez ellentétes a savas titrálásnál a T-érték és a k_2 korrelációja vizsgálatánál kapott eredménnyel. Ennek magyarázata a már említett, CO_2 mérést befolyásoló hatása lehet (4. 3. 3. fejezet).

PAGE et al. (1965) eredményeit, miszerint minél nagyobb a talajban az állandó töltések aránya, annál gyorsabban reagált a talaj a hozzáadott lúggal, nem tudtuk igazolni mintáink esetében.

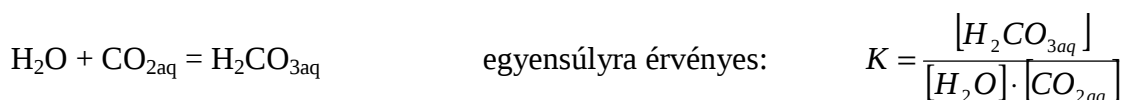
4. 3. 3. A CO₂ mérést befolyásoló szerepe a pH = 8,2-re történő titrálásnál

A CO₂ mérési eredményre gyakorolt hatásának vizsgálatára néhány mintánál a pH = 8,2-re történő titrálást N₂ védőgázban is elvégeztük.

A levegő CO₂ tartalmának hatása az alábbi egyenletekkel jellemezhető:



Vagyis a titrálás során fogyott lúg nem csak a talajsavanyúságból származó hidrogénionokkal, hanem közvetve a légköri CO₂-dal is reagál. Az alábbi levezetés szerint látható, hogy az oldatban keletkező H₂CO_{3aq} mennyisége arányos az oldatba jutó CO_{2aq} mennyiségével:



Híg vizes oldatban a víz koncentrációja állandónak tekinthető. Az egyenletet így átrendezve megkapjuk, hogy az oldatban keletkező H₂CO_{3aq} mennyisége és az oldatba jutó CO_{2aq} mennyisége között egyenes arányosság van.

$$[\text{CO}_{2aq}] = K' \cdot [\text{H}_2\text{CO}_{3aq}]$$

A CO₂ oldatba diffundálási sebessége (v) a két fázis közötti koncentráció különbségével arányos: $v = k \cdot (\text{CO}_{2\text{air}} - \text{CO}_{2aq})$. Ebből következik hogy a CO₂ oldatba diffundálási sebessége, illetve a titrálási eredményt torzító H₂CO₃ keletkezés is arányos egymással (TOLNER et al., 2006).

A N₂ védőgáz titrálásokat az anyag és módszer fejezetben ismertetett, Wallingford titráló-berendezéssel végeztük. A két titrálóberendezés adagolási rendszere az ott leírtak szerint eltér. A Wallingford adagolási sebessége kisebb. Ezért a két berendezés által mért sebességi állandók nem összehasonlíthatók. Ugyanezen okból az illesztett függvény két tagjának lúgfogyasztási paraméterei sem összehasonlíthatók.

Csak a teljes lúgfogyasztás értékei azok, amelyek függetlenek az adagolás sebességétől, így csak ezek elemzése mutatja meg a CO₂ beoldódásból származó hiba nagyságát.

A N₂ védőgázban végzett titrálások eredményei a 4-24. táblázatban láthatók. Az összehasonlíthatóság könnyebbé tétele érdekében a 4-20. táblázat ide vonatkozó értékei újra bemutatásra kerülnek. A N₂ védőgázban és anélkül mért teljes lúgfogyasztás értékei között az alábbi összefüggést találtuk:

$$/C+a_1+a_2 \text{ (N}_2 \text{ nélkül)}/ = 1,53 \cdot /C+a_1+a_2 \text{ (N}_2 \text{ gázban)}/ + 1,48 \quad R^2 = 0,55^{**} \quad /7$$

N₂ nélkül végzett titrálásnál tehát a szuszpenzióba oldódó CO₂ a lúgfogyasztást a 1,5-szeresére is növelheti.

A talajtulajdonságok és a N₂ védőgázban végzett pH = 8,2-re történő titrálás paraméterei és a talajtulajdonságok közötti korreláció-analízis eredményeit a 4-25. táblázat mutatja be. A védőgáz nélkül végzett titrálásnál tapasztalathoz képest fontos különbség, hogy az y₁ és a kicserélhető Al³⁺ mennyisége csak az aszimptotikus értékkel korrelált, a C-értékkel és a gyors reakció lúgfogyasztásával nem. A lassú reakció lúgfogyasztása ebben az esetben sem korrelált egyik talajtulajdonsággal sem. A lassú reakció sebességi állandója (k₂) viszont, bár nem adott szignifikáns korrelációt egyik talajparaméterrel sem, a várakozásoknak megfelelően fordított arányban állt a pH-n és a kicserélhető Al³⁺ mennyiségén kívül minden talajtulajdonsággal. Ezzel igazoltuk a CO₂ mérést befolyásoló hatását lúggal történő titrálásnál.

4-24. táblázat. pH = 8,2 pH-sztat titrálás lúgfogyási értékei N₂ védőgáz alkalmazásával és anélkül (meé OH⁻/100g). Jelölések ld.: 5. egyenlet.

Minta	N ₂ védőgázban				N ₂ nélkül			
	C	a ₁	a ₂	C+a ₁ +a ₂	C	a ₁	a ₂	C+a ₁ +a ₂
Tanakajd 6	1,4	0,20	0,97	2,6	1,1	0,87	2,23	4,2
Rakamaz	1,8	0,30	0,83	2,9	0,7	0,8	5,28	6,7
Hajdúsámson	2,0	0,22	0,58	2,8	0,6	0,44	6,98	8,0
Balkány	2,3	0,05	0,65	3,0	0,7	0,75	3,77	5,3
Tanakajd 7	2,4	0,27	1,38	4,1	3,7	3,40	3,38	10,5
Szakoly	2,6	0,22	0,86	3,7	1,2	1,05	5,79	8,0
Újfehértó	2,9	0,06	1,02	4,0	1,1	0,63	4,22	6,0
Tanakajd 1	3,7	0,30	1,51	5,5	4,6	1,79	7,27	13,7
Vaja	4,0	0,38	2,16	6,5	1,9	1,11	3,25	6,3
Nyíregyháza 2	4,0	0,35	0,84	5,1	2,6	2,26	2,83	7,7
Nyíregyháza 1	4,7	0,18	0,75	5,7	1,8	1,65	3,66	7,1
Putnok	4,9	0,21	0,90	6,0	4,2	1,88	4,31	10,4
Tanakajd 5	5,3	0,38	1,54	7,2	10,4	2,28	4,18	16,9
Penyige	5,9	0,53	0,77	7,2	3,1	2,30	3,70	9,1
Tanakajd 2	6,3	0,28	1,43	8,0	5,2	2,71	5,85	13,7
Ragály	14,6	0,55	2,30	8,7	11,8	1,58	4,33	17,7

4-25. táblázat. Az N₂ védőgázban végzett pH = 8,2-re történő titrálás paramétereinek korrelációja a talajparaméterekkel (Pearson korreláció). Jelölések ld.: 5. egyenlet.

paraméterek	C	a ₁	k ₁	a ₂	k ₂	C+a ₁ +a ₂
pH (H ₂ O)	-0,317	-0,407	-0,146	-0,199	0,087	-0,555*
Hu%	0,522*	0,553*	-0,190	0,173	-0,142	0,775**
Li%	0,796**	0,592*	-0,281	0,378	-0,299	0,931**
y ₁	0,333	0,416	-0,261	0,135	-0,253	0,671**
T-érték _{eff}	0,785**	0,702**	-0,154	0,399	-0,103	0,771**
kics. Ca _{eff}	0,668**	0,603*	-0,111	0,350	-0,078	0,553*
kics. Al _{eff}	0,236	0,220	-0,107	0,155	0,029	0,544*
S-érték _{eff}	0,695**	0,633**	-0,118	0,336	-0,095	0,588*
T-érték _{pot}	0,799**	0,739**	-0,192	0,403	-0,151	0,844**

Összefoglalva tehát: a teljes lúgfogyasztás értéke, azaz a bázis-pufferképesség a hidrolitikus savanyúsággal mutatja a legszorosabb összefüggést. Ez azt jelenti, hogy a lúgos tartományban a savanyúságot okozó ionok a legmeghatározóbb puffertényezők. Savas titrálásnál viszont a kationcsere-képesség az, ami leginkább meghatározza a talaj savtompító-képességét. A sav és bázistompító-képesség e szerint a mérés szerint egymástól független tulajdonságok.

A kicserélhető Al³⁺ csak a lúgos titrálás C-értékével mutat összefüggést. A többi vizsgált, a talajparaméterek által reprezentált puffer-rendszerek mind a két titrálásnál egyaránt működtek, de eltérő súllyal.

Megállapítottuk továbbá, hogy a mérés időtartama és a levegő CO₂ tartalma a mérés eredményét nagymértékben befolyásolja. A mérési idő növelésével exponenciálisan nő a gyors és lassú reakciók lúg- és savfogyasztása, míg a sebességi állandók exponenciálisan csökkennek. A levegő CO₂ tartalma pedig a teljes lúgfogyasztást akár 1.5-szeresére növelheti.

4. 3. 4. A hidrolitikus aciditás mérése pH-sztat titrálással

Az irodalmi áttekintés fejezetben kerültek bemutatásra a talajok potenciális savanyúságának meghatározására alkalmas módszerek. Szabadföldön az egyensúlyi pH kialakulásához, a deszorpció lezajlásához tetszőlegesen hosszú idő áll rendelkezésre. A rendszer pH-ját a talajban hosszú idő alatt kialakult egyensúly fogja meghatározni, ezért

a használt mérési módszerek csak közelítő eredményeket adhatnak a talaj tényleges összes savanyúságának meghatározásához.

Az adott pH-értéken felszabadítható potenciális savanyúság pontos meghatározásához olyan mérési módszerre van szükség, amelynél pontosan a kívánt pH-értéken tartjuk a rendszert, tetszőlegesen hosszú ideig lehet a folyamatokat követni, valamint elég pontos ahhoz, hogy a végtelen időre történő extrapolálás kellően megbízható legyen (CZINKOTA et al., 2002). Ezeket a kritériumokat a pH-sztat titrálásokhoz használt berendezés kielégíti.

A talajok savanyúság-meghatározásának a mérszükséglet kiszámítása szempontjából nagy jelentősége van. Magyarországon és néhány más országban, a savanyú talajok javításához szükséges CaCO_3 mennyiségének számítása a KAPPEN (1929) szerint mért hidrolitikus aciditás (y_1) alapján történik. A mérőberendezéssel mért értékeket ezért az elfogadott módszerrel meghatározott hidrolitikus aciditás értékekkel vetettük össze.

Az y_1 függvényében felvéve a titrálási görbe paramétereit, majd lineáris regressziót végezve, a 4-26. táblázatban látható paraméterekkel rendelkező regressziós egyeneseket kapunk. A legszorosabb kapcsolat a C-értékkel és a teljes lúgfogyasztással állt fenn. A gyors reakcióban felszabaduló savanyúság már kevésbé, a lassúban felszabaduló pedig már egyáltalán nem mutatott kapcsolatot a hidrolitikus savanyúsággal.

4-26. táblázat. A hidrolitikus aciditás (y_1) és a pH = 8,2-es titrálás paramétereinek közötti kapcsolatot leíró regressziós egyenesek paramétereinek. Jelölések ld.: 5. egyenlet

Regressziós egyenlet	R^2
$C = 1,34 \cdot y_1 - 1,97$	0.869***
$a_1 = 0,23 \cdot y_1 + 0,61$	0.532***
$a_2 = -0,09 \cdot y_1 + 5,04$	0.008
$C+a_1+a_2 = 1,48 \cdot y_1 + 3,68$	0.605***

Mivel a C-értékben már szerepel bizonyos mennyiségű, a gyors reakcióban felszabadult savanyúság és az y_1 is – meghatározásának módszeréből fakadóan (1 órás időtartam) - feltehetően főként ezekben a reakciókban felszabadult savanyúság mennyiséget mutatja, ezért az y_1 -gyel való összehasonlításnál a 8,2-es pH eléréséhez szükséges lúgmennyiséget nem kezeltük külön paraméterként.

Ezért a mért titrálási görbékre – az y_1 értékével való jobb összehasonlíthatóság miatt – a következő függvényt illesztettük:

$$y = b_1 \cdot (1 - e^{-c_1 t}) + b_2 \cdot (1 - e^{-c_2 t}) \quad /6$$

ahol:

- y az adagolt lúgoldat mennyisége, meé/100g
- t idő, sec
- b_1 a gyorsabb folyamat lúgfogyasztása, meé/100g
- b_2 a lassabb folyamat lúgfogyasztása, meé/100g
- c_1 a gyorsabb folyamat sebességi állandója, s^{-1}
- c_2 a lassabb folyamat sebességi állandója, s^{-1} .

Az illesztéssel a 4-27. táblázatban látható paramétereket kaptuk. Az ezzel a függvénnyel számított aszimptotikus érték tulajdonképpen megegyezik a 4. 3. 1. fejezet 5. egyenlet alkalmazásánál tapasztalttal. A kétféle függvénnyel meghatározott gyors reakció (a_1 és b_1) között a kapcsolat feltehetően lineáris, az R^2 értéke azonban alacsony: 0,42***. A b_2 értéke a regresszió adatai szerint körülbelül fele az a_2 értékének ($R^2 = 0,79$ ***). A gyors sebességi állandók között nincs összefüggés, míg a lassúk között szignifikáns lineáris kapcsolat van.

Először a pH = 8,2 értéken maximálisan felszabadítható potenciális savanyúság (számított össz. aciditás) értékeit vizsgáljuk az egyszeri extrakciónál felszabadult hidrolitikus aciditással (y_1) összefüggésben, mind az egyes részfolyamatok, mind a bruttó folyamat esetében.

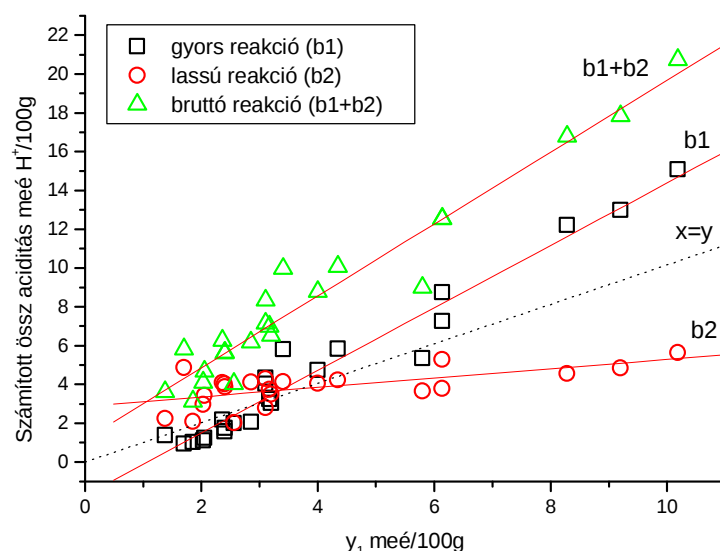
A 4-18. ábrán és a 4-28. táblázatban a regresszió-analízis grafikonja és a paraméterek értékei láthatók. A kapott adatokat a következőképpen értékelhetjük:

Az egyszeri extrakcióval kivonható savanyúság nagyon szoros korrelációban volt a gyorsabb, valamint a bruttó folyamat során felszabaduló számított összes aciditás értékeivel, ezt mutatja a magas (0,96, ill. 0,94) R^2 érték. A meredekségi adatok vizsgálatából kitűnik, hogy az egyszeri extrakciónál kapott aciditás (y_1) értékek 1,61-szeresét mértük a gyorsabb folyamat vizsgálatánál, míg a bruttó folyamatban közel kétszeres értékek adódtak. A lassabb folyamat csak nagyon kis mértékben függ az egyszeri extrakcióval kapott hidrolitikus aciditás értékektől. Ezt támasztja alá a 0,6-es korrelációs koefficiens és a nagyon kicsi meredekség.

4-27. táblázat. A 3. számú egyenlettel paraméterei a pH = 8,2-es titrálási görbékre illesztve. Jelölések ld.: 6. egyenlet.

Minta	b_1 (meé/100g)	c_1 (s ⁻¹)	b_2 (meé/100g)	c_2 (s ⁻¹)	b_1+b_2 (meé/100g)
Újfehértó	1,24	0,00389	3,42	0,00003	4,66
Rakamaz	1,76	0,00297	3,88	0,00003	5,63
Szakoly	1,04	0,00380	2,09	0,00004	3,13
Nyírgelse	1,12	0,00489	2,98	0,00005	4,10
Balkány	0,94	0,00533	4,87	0,00003	5,81
Hajdúsámson	1,59	0,00536	4,04	0,00005	5,62
Somogyárd	1,88	0,00382	9,06	0,00001	10,94
Vaja	3,03	0,00271	3,50	0,00005	6,53
Gödöllő	1,38	0,00533	2,24	0,00005	3,62
Tanakajd 6	2,00	0,00175	2,03	0,00003	4,03
Nyíregyháza 1	3,24	0,00240	3,74	0,00008	6,99
Nyíregyháza 2	4,33	0,00172	2,80	0,00005	7,13
Kocsord	2,07	0,00294	4,11	0,00004	6,18
Bodrogolaszi	2,18	0,00282	4,09	0,00006	6,27
Tanakajd 7	6,16	0,00135	3,64	0,00009	9,80
Penyige	4,74	0,00175	4,04	0,00009	8,78
Tanakajd 4	8,74	0,00147	3,78	0,00005	12,52
Tanakajd 1	5,84	0,00176	4,24	0,00007	10,08
Tanakajd 3	15,08	0,00086	5,64	0,00006	20,72
Tanakajd 5	12,21	0,00102	4,57	0,00005	16,77
Tanakajd 2	7,27	0,00121	5,28	0,00006	12,55
Ragály	12,98	0,00107	4,85	0,00006	17,83
Kérsemjén	4,03	0,00200	4,30	0,00009	8,33
Gagyvendégi	5,35	0,00140	3,66	0,00004	9,00
Putnok	5,81	0,00159	4,15	0,00008	9,96

Ugyanakkor az $x = y$ egyenes alkalmazásával megállapítható, hogy a gyorsabb reakció lúgfogyasztása csak a nagyobb hidrolitikus savanyúsággal rendelkező talajok esetében haladta meg a y_1 értékét. Kevésbé savanyú talajoknál KAPPEN (1929) módszerével több savanyúság szabadul felt, mint a titrálás gyors reakciójában. A bruttó reakcióra vonatkozó értékek azonban minden esetben magasabbak voltak az y_1 -nél. Mindezek alapján megállapítható, hogy az egyensúlyi módszerrel kapott, a bruttó folyamatra vonatkozó eredmények közel kétszeresei az egyszeri extrakcióval kapott aciditás-értékeknek, és ezek az értékek elsősorban a gyorsabb folyamatból adódtak. A 4-18. ábra $x = y$ egyenesének helyzetéből következik, hogy minél savanyúbb talajokat vizsgálunk, annál nagyobb eltérést tapasztalunk a két módszer eredményei között. Vagyis az erősebben savanyú talajok esetén egyre nagyobb, mégpedig gyakorlatilag a mért savanyúság-értékekkel közel megegyező nagyságú hibát követünk el a teljes egyensúlyi aciditás becslésével, az egy extrakció során felszabaduló aciditás értékeinek alapján.



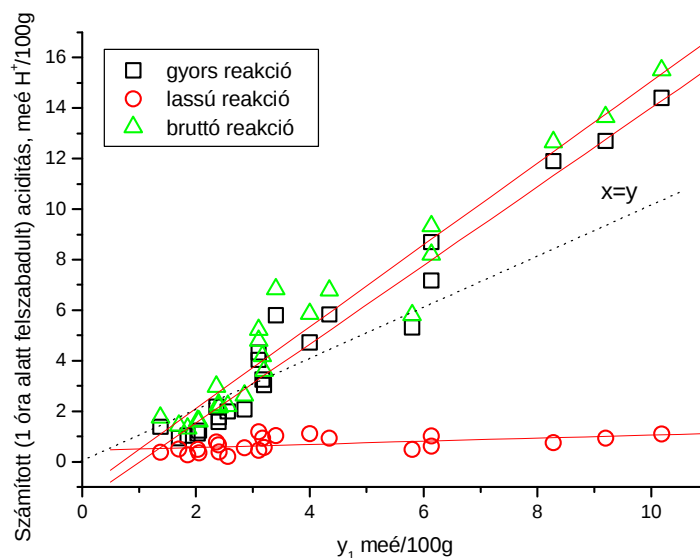
4-18. ábra. A számított összes aciditás a bruttó és a részfolyamatok esetében az egyszeri kivonással felszabadított savanyúságértékek függvényében. Jelölések ld.: 6. egyenlet.

4-28. táblázat. A 4-18. ábrán látható lineáris regresszió paraméterei

	Merekség	Tengelymetszet	R ²
Gyorsabb reakció (b ₁)	1.61	-1.72	0.957***
Lassabb reakció (b ₂)	0.24	2.88	0.399**
Bruttó reakció (b ₁ +b ₂)	1.85	1.16	0.943***

A fenti eltérés okát a következőkben találtuk meg. A talajok hidrolitikus aciditását a gyorsabb folyamat lejátszódásához szükséges idő felének függvényében ábrázolva közel lineáris összefüggést kaptunk (4-19. ábra, 4-29. táblázat).

A regresszió-analízis szerint igen szoros korreláció ($R = 0,94$) volt a savanyúság és a reakció-félideő között. A merekségnek (0,012) jelen esetben csak abból a szempontból van jelentősége, hogy meg tudunk becsülni egy összefüggést a talajban lejátszódó reakció sebessége és az adott jellemző nagysága között. Ez nem jelenti azt, hogy az egyensúlytól távolabbi rendszereken gyorsabban játszódnak le a folyamatok. A reakció félideő ugyanis független a kezdeti állapottól, az egész folyamat alatt állandónak tekinthető. A kapott összefüggés arra világít rá, hogy növekvő savanyúság-értékek esetén a talajalkotók nehezebben hozzáférhető részeiben is nagyobb a H^+ és Al^{3+} ionok mennyisége. A lassabb folyamat esetében ennyire egyértelmű összefüggést nem sikerült találnunk, annak kiderítése további vizsgálatokat igényel.



4-19. ábra. A számított, egy óra alatt felszabadult savanyúság a hidrolitikus aciditás függvényében

4-29. táblázat. A 4-19. ábrán látható lineáris regresszió paraméterei

	Meredekség	Tengelymetszet	R ²
Gyorsabb reakció (b ₁)	1.56	-1.57	0.954***
Lassabb reakció (b ₂)	0.06	0.44	0.257*
Bruttó reakció (b ₁ +b ₂)	1.62	-1.12	0.944***

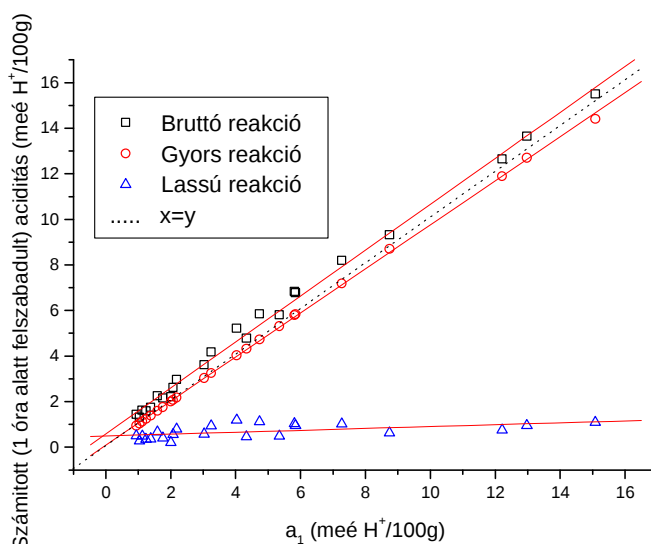
Feltételezésünk alátámasztására megvizsgáltuk a gyors reakció félideje és a humusztartalom, valamint a leiszapolható rész közötti összefüggést (4-30. táblázat). Az R² értéke a humusztartalom esetében 0,79, a leiszapolható rész esetében 0,6. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a talaj humusztartalma és textúrája szignifikánsan befolyásolta a savanyúságot okozó ionok oldatba kerülési sebességét. A kimutatott összefüggés elméletileg is igazolható, hiszen a humuszt felépítő makromolekulák belsejében megkötött és savanyúságot okozó ionok számának növekedésével várható a reakció sebességének csökkenése a diffúziós úthossz növekedése miatt. A talajszerkezet finomságának növekedése szintén ezzel a jelenséggel jár.

4-30. táblázat. A gyors reakció félidejének (RF) kapcsolata a humusztartalommal, a leiszapolható résszel és az hidrolitikus aciditással

Regressziós egyenlet	R ²
y ₁ = 0,012 · RF + 0,36	0,883***
Li% = 0,091 · RF + 2,9	0,606***
Hu% = 0,005 · RF – 0,03	0,790***

A hidrolitikus aciditás-vizsgálatokat is értékelhetjük az illesztésekkel kapott exponenciális telítési függvények segítségével. Ennek érdekében az idő változót (t) egy órás reakció (rázatási) időnek, vagyis 3600 másodpercnek vesszük. A továbbiakban, az így számított, modellezett hidrolitikus aciditás értékeket hasonlítjuk össze az egyszeri extrakcióval kapott értékekkel.

A 4-20. ábrán és a 4-31. táblázatban a regresszió-analízis grafikonja és paraméterek értékei láthatók. A kapott adatokat az előzőekben említettekhez hasonlóan értelmezhetjük.



4-20. ábra. Az egy óra alatt felszabaduló savanyúság a gyorsabb reakcióban felszabaduló teljes savanyúság (a_1) függvényében

4-31. táblázat. A 4-20. ábrán látható lineáris regresszió paraméterei

	Meredekség	Tengelymetszet	R^2
Gyorsabb reakció (b_1)	0,96	0,09	0,998***
Lassabb reakció (b_2)	0,04	0,49	0,315**
Bruttó reakció (b_1+b_2)	1,00	0,58	0,996***

Az egy extrakció után mért aciditás (y_1) nagyon szoros korrelációban volt a gyorsabb és a bruttó folyamat során felszabaduló 1 órára számított aciditás értékeivel, ezt mutatja a közel 1-es R^2 érték. A meredekségi adatok a számított bruttó savanyúság értékekre kapottaknál kisebbek, de még mindig jóval nagyobbak egynél. A lassabb folyamat gyakorlatilag független volt a KAPPEN (1929) módszerével kapott értékektől,

ezt támasztja alá a 0,25-ös R^2 érték és a gyakorlatilag nulla meredekség. Az egy órás időtartam alatt felszabaduló savanyúságban a gyors reakció nagyobb szerepet játszik, mint a teljes folyamatra számított értékek esetében: 1 órára vonatkozóan 6,5, míg a teljes folyamat esetében átlagosan 1,1 a gyors és a lassú reakcióban felszabaduló savanyúság aránya a vizsgált talajoknál. Az 4-20. ábrán az $x = y$ egyenes helyzetéből látható, hogy a kevésbé savanyú talajok esetében 1 óra alatt a gyors reakció gyakorlatilag 100%-ban lejátszódik. A 4-18. és 4-19. ábra is mutatja, hogy minél nagyobb a talaj savanyúsága, annál nagyobb a gyors reakció aránya. Mivel a lassú reakcióban felszabaduló savanyúság minden talaj esetében hasonló volt, ezért a kevésbé savanyú talajoknál aránya a lassú reakcióhoz képest megnőtt. Ezért az ilyen talajoknál az 1 óra alatt felszabadult savanyúságnak akár 50%-a is a lassú reakcióból származhat.

Az 1 órás, modellezett mérés és a y_1 -értékek összehasonlításától azt várhatnánk, hogy a hidrolitikus savanyúság mérésekor ugyanannyi, vagy – mivel a Kappen-módszernél a pH nem állandó – kevesebb savanyúságot mérjünk, mint a titrálóberendezéssel. A kisebb savanyúságú talajokra ez mégsem igaz: a bruttó, egy óra alatt felszabaduló savanyúság nem éri el az egyszeri kivonással kapott értéket (4-19. ábra). Ezt a következő okozhatja: a Ca-acetát egyszeri talajhoz történő hozzáadásakor az oldatban a OH^- -ionok koncentrációja nagyobb, mint a titrálás első órája során, a fokozatos NaOH-adagolásakor. Ez a reakció sebességét megnöveli, így azonos idő alatt több savanyúság szabadul fel. A magasabb OH^- -koncentráció a nagyobb rejtett savanyúságú talajokban a gyors reakcióban történő H^+ -felszabadulás miatt gyorsabban lecsökken. A kevésbé savanyú talajoknál a gyors reakció kisebb lúgfogyasztása miatt tovább magas marad, így a lassú reakció sebessége is megnő, ami a magasabb savanyúságértékekben jelentkezik. Ebben az irányban hat az is, hogy a Ca^{2+} ionok adszorpcióképessége nagyobb, mint a titrálásnál használt Na^+ és K^+ ionoké, így a hidrogénionok oldatbeli fogyasztása mellett jelentősebb a felületi ioncsere szerepe is (TALIBUDEEN, 1972). Ezek figyelembevételével megállapíthatjuk, hogy az egyensúlyi módszerrel kapott paraméterekből 1 órás reakcióidőre számított savanyúság közel másfélszerese az egyszeri extrakció után mérhető értékeknek a 2,5 meé $\text{H}^+/\text{100g}$ y_1 -értéknél több savanyúsággal rendelkező talajok esetében.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom célja a talajok sav-bázis pufferképességének és érzékenységének mérésére alkalmas paraméterek jelentésének, és ezek egymáshoz és a talajtulajdonságokhoz való viszonyának vizsgálata volt. A fentieken túl pH-sztat titrálások segítségével tanulmányoztuk a puffer reakciók kinetikáját és ennek a talajtulajdonságoktól való függését. Vizsgálatainkat 25 db savanyú kémhatású talajjal végeztük.

5. 1. A pufferképességet jellemző paraméterek

A talajok sav-bázis pufferképességét titrálási görbék segítségével tanulmányoztuk. A titrálási görbék alapján öt, a pufferképesség és az érzékenység jellemzésére alkalmas paramétert határoztunk meg:

- Az első módszer a FILEP (1991) által javasolt, a titrálási görbét leíró hatványfüggvény volt.

$$\text{pH}_x = \text{pH}_0 - K (m_b)^Q \text{ és } \text{pH}_x = \text{pH}_0 + K (m_s)^Q$$

Ahol: pH_x a talajszuszpenzió egyensúlyi pH-ja meghatározott mennyiségű (m_b) lúg, vagy (m_s) sav hozzáadása után, pH_0 a szuszpenzió kezdeti pH-ja (a titrálás zéruspontja). K az egységnyi tömegű bázis, vagy sav által előidézett kezdeti pH-változást mutatja ($\Delta\text{pH} / 1 \text{ meé } \text{H}^+ / 100\text{g}$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$), Q pedig a pH-változás tendenciáját jellemző konstans, azaz 1%-os sav-, vagy bázisterhelés növelés hatására bekövetkezett %-os pH változás ($\Delta\% \text{pH} / \Delta\% \text{ meé } \text{H}^+$ vagy $\text{OH}^- / 100\text{g}$ talaj). Vizsgálataink szerint a K és a Q paraméterek közötti összefüggés a vizsgált titrálási görbék esetében hatványfüggvénnyel írható le. Azaz a kezdeti pH-változás nagysága megmutatja a pufferképesség változási tendenciáját.

- Vizsgáltuk az adott pH-állapot ($\text{pH} = 3$ és $\text{pH} = 8,2$) eléréséhez szükséges sav és lúg mennyiségét.

- A pufferképességet több terhelési szinten is tanulmányoztuk a titrálási és a vak titrálási görbe alatti terület különbségének (A) segítségével.

- A pH-változás görbéje alatti terület (A2) segítségével olyan mutatószámot kaptunk, amely a pufferképességet a talaj eredeti pH-értékének befolyásoló hatása nélkül képes jellemezni a sav- és a lúgterhelés függvényében.

- Az ötödik vizsgált paraméter a titrálási görbék differenciálásával számítható VAN SLYKE (1922) szerint:

$$\beta = d m_b / d \text{ pH}, \text{ illetve } -d m_s / d \text{ pH}$$

Ahol: β a pufferképesség (meé OH^- vagy H^+ /100g talaj/1pH-egység változás), m_b az alkalmazott lúg (meé OH^- /100g), m_s pedig az alkalmazott sav (meé H^+ /100g) mennyisége. A β segítségével a pufferképességet a pH függvényében elemezhetjük.

A pufferképességet jellemző paraméterek és a talajtulajdonságok közötti összefüggéseket vizsgálva megállapítottuk, hogy:

1) Savakkal szemben, illetve savanyú pH-tartományban – az irodalmi adatoknak megfelelően – a pufferképességért az állandó töltésekhez kapcsolódó kationcsere reakciók a felelősek. Az állandó töltések mennyiségéről a vizsgált talajparaméterek közül az effektív T-érték, az S-érték és a kicserélhető Ca^{2+} adhat közelítő értéket. Ez azért lehetséges, mert a talajok savanyú kémhatása miatt a változó töltések protonált állapotban vannak, ezért a bázikus kationok csak az állandó töltésekhez kötődhetnek. Így ezek a tulajdonságok kapcsolódnak leginkább a sav-pufferképességhez. Lúgos tartományban és lúgterhelés esetén pedig a savanyúságot okozó ionok (kicserélhető Al^{3+} , y_1) mennyiségével nőtt a bázis-pufferképesség. A lúgterhelés OH^- -ionjai tehát a elsősorban az Al^{3+} hidrolíziséből, illetve a változó töltésekről származó protonokkal reagálnak. Vizsgálataink szerint a humusztartalom mellett a vizsgált talajok agyagfrakciójában is jelentős volt a változó töltések mennyisége. A sav-bázis pufferképességgel és érzékenységgel a legtöbb esetben a kationcsere képesség, a hidrolitikus aciditás, a leiszapolható rész és a humusztartalom mutatott szignifikáns összefüggést. Végző soron tehát, mint várható volt a talajok kolloidtartalma az, ami a pH-tól illetve a talajt ért sav-, vagy lúgterheléstől függetlenül meghatározta a pufferképességet.

2) Megállapítottuk, hogy a talajtulajdonságok és a pufferképességet, ill. érzékenységet jellemző paraméterek között nem mindig lineáris viszony állt fenn. Bizonyos esetekben a kapcsolatukat hatványfüggvénnyel pontosabban lehetett jellemezni. A humusztartalom változásával mindig, a leiszapolható rész mennyiségével

pedig a legtöbb esetben a pufferképesség és az érzékenység hatványfüggvény szerint változott. A hatvány-összefüggés oka az lehet hogy a kolloidtartalom mennyiségi növekedéséhez képest a puffer-reakciókban részt vevő felület ennél nagyobb arányban nőtt.

3) A talajtulajdonságok és a pufferképesség, érzékenység korrelációit elemezve azt találtuk, hogy a pufferképességgel (A) való kapcsolat alapján minden titrálás alkalmával két csoportra oszthatók a talajtulajdonságok. A két csoportot alapjában véve ugyanazok a paraméterek alkotják mind a savas, mind a lúgos titrálásoknál. Az egyik csoportba a talaj humusztartalma, leiszapolható része, kationcsere kapacitása (T_{eff} , T_{pot}), S-értéke, és a kicserélhető Ca^{2+} , Mg^{2+} és Mn^{2+} ionok tartoznak. Ezek a tulajdonságok a sav-, illetve lúgterhelések növekedésével egyre szorosabb kapcsolatot mutattak a pufferképességgel. A másik csoportba a talaj pH-értéke és a kicserélhető Al^{3+} ionok mennyisége tartoztak. Ezek a tulajdonságok a kisebb terheléseknél voltak közvetlenebb kapcsolatban a pufferképességgel, ami a titrálás további szakaszában gyengült. Ez a megosztottság azt mutatja, hogy kisebb terheléseknél még a talaj eredeti pH-értéke határozza meg a titrálási görbe alatti terület nagyságát. A pufferképességet ténylegesen meghatározó – a kolloidtartalomhoz köthető – reakciók csak nagyobb terheléseknél érvényesültek. Egyik csoportba sem volt besorolható a talaj hidrolitikus aciditása. Lúggal történő titrálásnál kapcsolata a pufferképességgel lényegében változatlanul szoros maradt a titrálás során, míg savkezelés alkalmával a kisebb savadagoknál mutatott szorosabb kapcsolatot a pufferképességgel

4) Vizsgáltuk hogy a talajok savakkal szembeni pufferképessége összefügg-e a bázis-pufferképességgel. Megállapítottuk, hogy a Q, illetve a K értékkel jellemzett sav-pufferképesség értékek egyenes arányosságban voltak a lúgterhelésnél kapott értékekkel. A savakkal szembeni ellenálló-képesség akár háromszorosa is volt a lúggal szembeninek, ami valószínűleg a talajok savanyú pH-értékéből adódott. A titrálási görbe alatti és a vak görbe alatti terület különbségeként megadott sav- és bázis-pufferképesség (A) csak a legkisebb (1 meé H^+ vagy OH^- /100g) terhelésnél mutatott összefüggést. Ezt valószínűleg az okozta, hogy kis terhelésnél még nem nagy az eltérés a talaj eredeti pH-értékéhez képest, így a görbe alatti területek hasonló méretűek. A pH-változási görbe alatti területtel (A2) jellemzett sav-pufferképesség viszont 16 meé/100g terhelésig is pozitív lineáris kapcsolatban volt a bázis-pufferképességgel. A pH-változás

görbéjét a puffer-reakciók és nem a talaj eredeti pH-értéke határozták meg. A talajok átlagos pH-értékén minden puffer-rendszer működik, ezért akár sav, akár lúgterhelésnek tesszük ki a talajt a pH változások hasonló mértékűek voltak. Ezeknél a számítási módoknál tehát a sav-pufferképességből következtetni lehetett a bázis-pufferképességre és fordítva.

A paraméterek felhasználhatósága szempontjából a következő megállapítások tehetők:

A FILEP (1991) által javasolt titrálási görbét leíró függvény K és Q paramétereinek összefüggnek, tehát már az egyik ismerete is elégséges a talaj pufferképességének jellemzésére. Egyszerűbb mértékegysége miatt az egységnyi tömegű bázis/sav által előidézett kezdeti pH-változás ($K \{ \Delta pH / 1 \text{ meé } H^+ / 100g \text{ vagy } OH^- / 100g \}$) lehet az, amely a pH-változás tendenciáját jellemző konstans (Q) értéket, a kettő között levő összefüggés miatt kiválthatja.

A titrálási görbék alatti területek a pufferképességet mértékegység nélkül mutatják, ezért csak kvalitatív összehasonlításra adnak módot. Ugyanakkor a puffer-rendszerek működését a terhelés függvényében jól vizsgálhatóvá teszik. A titrálási görbék differenciálásával nyert β értékek a területértékekhez (A , A_2) képest annyiban jelentenek többet, hogy ennek konkrét, jól definiált mértékegysége van (meé OH^- vagy $H^+ / 100g \text{ talaj} / \Delta 1pH$).

Mind az ötféle számítás a megfelelő szoftverek segítségével könnyen elvégezhető. Részletes pufferképesség-elemzésre VAN SLYKE (1922) módszere lehet a legalkalmasabb. A legegyszerűbb egyetlen számértékkel való jellemzésre, a csak néhány pontból álló tendenciagörbére illesztett Filep-féle függvény K (Q) paraméterének meghatározása lehet alkalmas. A több pontból álló, részletesebb titrálási görbék esetében is lehetőséget ad ez a módszer a részletesebb analízisre.

Az eredmények szempontjából nem volt közömbös, hogy a titrálási görbék felvételénél használtunk-e háttér elektrolitot. 1 mol/dm^3 KCl oldatban végezve a titrálásokat azt láttuk, hogy a a kicserélhető Al^{3+} tartalom többször mutatott korrelációt a pufferképességgel és az érzékenységgel, mivel a KCl-ban végzett titrálásoknál a pH-t az elektrolit K^+ -ionjainak kationcsere-reakciói következtében a lecserélt Al^{3+} ionok jelentősen befolyásolták. A humusztartalom, a leiszapolható rész, a hidrolitikus aciditás és a kationcsere képesség esetében viszont nem láthatunk ilyen megoszlást. A K és a Q

paramétereket háttér-elektrolitban mérve a pufferképesség és érzékenység értékei alacsonyabbak. A kijelölt pH állapot eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyiségeként megadott pufferképesség-értékek esetében viszont KCl-ban a lúgtompító képesség nőtt, a savtompító csökkent.

5. 2. A pH-sztat titrálás

A sav-bázis puffer-reakciók időfüggését két elsőrendű kinetikai függvény összegeként írtuk le. A kapott függvény extrapolációjával kiszámítottuk a végtelen időre vonatkozó, az adott pH értéknél maximális sav-, vagy lúgfogyasztás értékét.

A reakciók leírására, FILEP - CSUBÁK (1997) nyomán egy kéttagú, különböző sebességi állandójú, kinetikailag elsőrendű reakció leírására alkalmas egyenletet használtunk. Az alkalmazott egyenlet a következő:

$$y = C + a_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + a_2 \cdot (1 - e^{-k_2 t})$$

ahol:

y	az adagolt sav-, vagy lúgoldat mennyisége, meé/100g
C	az adott pH állapot eléréséhez szükséges sav, vagy lúg mennyisége, meé/100g
t	idő, sec
a ₁	a gyorsabb folyamathoz tartozó sav-, vagy lúgfogyasztás, meé/100g
a ₂	a lassabb folyamat sav-, vagy lúgfogyasztása, meé/100g
k ₁	a gyorsabb folyamat sebességi állandója, s ⁻¹
k ₂	a lassabb folyamat sebességi állandója, s ⁻¹ .

A mérési körülményeknek az eredményre gyakorolt hatását vizsgálva megállapítottuk:

A mérési idő hossza befolyásolta az illesztett függvény paramétereit. Minél hosszabb ideig tartott a titrálás, annál nagyobb volt mind a gyors, mind a lassú reakcióban felszabadítható savanyúság mennyisége. Ezzel párhuzamosan a sebességi állandók fokozatos lassulást mutattak.

A N₂ védőgázban elvégzett, NaOH-dal történt titrálás alapján kimutattuk, hogy az adott kísérleti beállítások mellett – N₂ atmoszféra nélkül – a szuszpenzióba oldódó CO₂ a lúgfogyasztást 1,5-szeresére is növelheti.

A kinetikai paraméterek egymáshoz való viszonyát vizsgálva azt állapíthattuk meg, hogy a gyors és a lassú reakciók sav- és lúgfogyasztás értékei, valamint sebességi állandói függetlenek egymástól. Ugyanez igaz az aszimptotikus értékkel ($C+a_1+a_2$) jellemzett sav- és bázis-pufferképességre is.

A C-értékkel, azaz a leggyorsabb puffer-reakciókkal a pH = 8,2-re történő titrálásnál leginkább a kicserélhető Al^{3+} -ionok és a hidrolitikus aciditás mutatott kapcsolatot. Ez a savanyúságot okozó ionok bázis-pufferképességben betöltött szerepét mutatja. Egyenes arányban volt a kolloidtartalommal is, a T-értékkel azonban nem mutatott korrelációt. A pH = 3-ra titrálásnál viszont a legszorosabb korrelációt a kicserélhető Ca^{2+} és az S-érték mutatta a C paraméterrel. Ezek az összefüggések az állandó töltések savas pH-tartományban megnyilvánuló pufferképességét mutatják.

Savterhelésnél a C-érték korrelált a kationcsere kapacitással, azonban a kolloidtartalommal nem találtunk összefüggést. Lúgterhelésnél viszont a kolloidtartalom mutatott összefüggést a leggyorsabb puffer-reakciókkal, a T-érték nem. Ennek a különbségnek a hátterében az állhat, hogy a savterhelésnél a kezdeti, leggyorsabb reakcióban főként az állandó töltéseken lejátszódó kationcsere a meghatározó pufferreakció, ezért jelenik meg hangsúlyosan a T-érték, mint a pufferképességet meghatározó tulajdonság. Lúgterhelésnél viszont a talajkolloidok állandó és változó töltéshelyeiről deszorbeálódott H^+ ionok pufferoltak a titrálás kezdetén. További fontos körülmény, hogy lúgos titrálásnál a pH-változása következtében a kationcsere kapacitás folyamatosan változik, ezért nem korrelál a T-érték gyors bázis-puffer reakciók lúgfogyasztásával.

A gyors reakció lúg-, illetve savfogyasztásával már savas és lúgos tartományban is lényegében ugyanazok a talajtulajdonságok korreláltak: a humusztartalom, a leiszapolható rész, a hidrolitikus aciditás, a T-érték és a kicserélhető bázisok mennyisége. A gyors puffer-reakcióban minden, a vizsgált talajokban megtalálható puffer-rendszer részt vett.

Az a_2 értékei csak a pH = 3-as titrálásnál korreláltak a talajtulajdonságokkal. A lassú reakció savfogyasztásával lényegében ugyanazon paraméterek mutattak összefüggést, mint a gyorséval. A lúgos titrálás lassú reakciójának lúgfogyasztása nem mutatott összefüggést egyik talajtulajdonsággal sem. Ennek oka a CO_2 -nak a levegőből a szuszpenzióba történő beoldódása lehetett.

A teljes sav-, illetve lúgfogyasztás, azaz az aszimptotikus érték a $\text{pH} = 3$ titrálás esetében végső soron a kationcsere kapacitással, az S -értékkel mutatta a legszorosabb korrelációt. Tehát főleg az állandó töltésekhez kötődő kationcsere, ill. a bázikus kationok mennyisége határozta meg leginkább a sav-pufferképességet. A $\text{pH} = 8,2$ -es titrálásnál viszont a kicserélhető Al^{3+} -ionok adták a legmagasabb korrelációs együtthatót az aszimptotikus értékkel. Ezen kívül még – alacsonyabb r -értékekkel – a talaj humusztartalma, leiszapolható része, hidrolitikus aciditása és pH -értéke mutatott összefüggést a teljes lúgfogyasztással. Lúgterheléssel szemben azok a folyamatok jelentik tehát a legfontosabb puffer-tényezőt, amelyek eredményeként H^+ -ionok jutnak a talajoldatba.

A gyors reakció sebességi állandói (k_1) átlagosan egy nagyságrenddel nagyobbak voltak, mint a lassú reakcióra vonatkozó értékek. Vizsgálataink szerint, a talajtulajdonságok a gyors puffer-reakció sebességét nem befolyásolták. A $\text{pH} = 3$ -ra titrálásnál a lassú reakció sebességi állandója (k_2) a kationcsere kapacitással állt fordított arányban. Minél nagyobb tehát a talaj T -értéke, annál lassabban zajlanak le ezek a puffer-reakciók. Ezt feltehetően a nagyobb kolloidtartalom miatt megnövekedő diffúziós úthossz is okozza. A lúggal történő titrálás lassú reakciójának sebességi állandóját befolyásolta a CO_2 -nak a szuszpenzióba való oldódása.

A $\text{pH} = 8,2$ -re történő titrálás eredményei és a Kappen által javasolt módszerrel mért hidrolitikus aciditás értékeit részletesen is összevetettük. Ennek jelentősége abban áll, hogy ez a talajtulajdonság az egyik alapja a savanyú talajok javításához szükséges mézheménység becslésének. Ehhez a fenti egyenletet annyiban módosítottuk, hogy a $8,2$ -es pH -érték eléréséhez szükséges lúgmennyiséget (C -érték) nem kezeltük külön paraméterként. Így az egyenlet csak a gyors és a lassú reakciót leíró tagokból állt. Megállapítottuk, hogy az egyszeri $\text{pH} = 8,2$ -re pufferolt Ca -acetáttal való extrakció során felszabadítható aciditást igen nagy statisztikai valószínűséggel a gyorsabb deszorpciós folyamat határozta meg, de a teljes folyamat egyensúlyi értékei a Kappen módszerével mért aciditás kétszeresét is elérték. Ennek okát keresve kimutattuk, hogy az aciditás növekedése egyre nagyobb reakció félidőt, vagyis egyre lassabb reakciót eredményez. Azaz a növekvő aciditással a talajalkotók nehezebben hozzáférhető részén is megkötődnek savanyúságot okozó ionok. Azt találtuk, hogy a talaj humusz tartalmának növekedése és kisebb mértékben a leiszapolható rész mennyisége felelősek

a deszorpció lassulásáért. A kísérletek eredményei megerősítették azt, hogy a humuszanyagok makromolekulái, illetve az agyagfrakció belső kötőhelyei miatt kialakuló megnövekedett diffúziós úthossz felelős leginkább a deszorpció sebesség csökkenéséért.

A függvényből az egy órás extrakcióra számított értékeket is összevetettük az egyszeri Ca-acetát extrakció aciditás-értékeivel. Azt tapasztaltuk, hogy az egy óra alatt a pH-sztat titrálás során deszorbeálódó savanyúság 2,5 meé/100g y_1 -értéknél több savanyúsággal rendelkező talajok esetében körülbelül másfélszerese volt az azonos idő alatt Ca-acetáttal eltávolítottak és a különbség a növekvő aciditással egyre nagyobb volt.

SUMMARY

The aim of this work was to investigate the background of parameters describing soil acid-base buffering capacity and its relation to each other and to the soil properties. The relationship between soil properties and the kinetics of buffer reactions was also studied with pH-stat titrations. The soil sample collection contained 25 acidic soils from Hungary.

- Buffer capacity parameters

The soil acid-base buffering capacity was investigated with titration curves. From titration curves five buffer capacity parameters were calculated:

- The first evaluation method was the description of titration curve by a function suggested by FILEP, 1991:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_0 - K (m_b)^Q \text{ and } \text{pH}_x = \text{pH}_0 + K (m_s)^Q$$

Where: pH_x is the equilibrium pH after the addition of given amount of alkali (m_b) or acid (m_s). pH_0 is the pH of the suspension at the beginning of the titration. K is the initial pH change after the addition of one unit alkali or acid ($\Delta\text{pH} / 1 \text{ meq H}^+ / 100\text{g}$ or $\text{OH}^- / 100\text{g}$) and Q is a constant showing the tendency of pH change that is the percentage of pH change caused by 1 % acid or alkali load increment ($\Delta\%\text{pH} / \Delta\% \text{ meq H}^+ \text{ or OH}^- / 100\text{g soil}$). The Q and K parameters obtained on the first part of the titration curve correlated. This regression could be described by a power function. Thus the initial pH change determines the tendency of buffer capacity change.

- The buffer capacity defined as the amount of acid or alkali requirement of soil to reach a given pH value ($\text{pH} = 3$ and $\text{pH} = 8.2$) was also studied.

- The difference between the area under the titration curve and the reference curve (titration without soil) (A) was suitable to investigate the buffer capacity at different acid and alkali loads.

- The area under the curve of pH-change (the initial pH value of the titration was subtracted from each pH value at the different loads) (A_2) is a parameter that shows buffer capacity without the effect of the original soil pH.

- The fifth investigated parameter was calculated according to VAN SLYKE (1922) by deriving titration curves:

$$\beta = d m_b/d \text{ pH, or } -d m_s/d \text{ pH}$$

Where: β is buffering capacity, m_b is the amount of added alkali, m_s is the amount of added acid. This means that β is the pH change caused by the added acid or alkali. Its measure is: meq OH^- or H^+ /100g soil/1 unit pH change. With β values the buffering capacity can be studied on different pH values.

The investigation of the relationship among buffer capacity parameters and soil properties resulted the followings:

1) In case of each buffer capacity parameter – corresponding with literature data – at acidic pH or acid loads the cation exchange reactions on permanent charges were responsible for buffering. The soil samples were acidic therefore the variable charges were protonated. Thus the basic cations were all adsorbed by permanent charges. That is why in the investigated soils the amount of permanent charges can be approximately represented by the actual CEC, the sum of bases or exchangeable Ca^{2+} . That explains the correlation between these parameters and acid buffering capacity. Contrary to alkali loads or at alkali pH the acidic cations (exchangeable Al^{3+} , hydrolytic acidity) were in direct proportionality with base buffering capacity. This could mean that OH^- ions of the alkali loads reacting H^+ , deriving from the Al^{3+} hydrolysis or from variable charges. The results showed that beside organic matter the investigated soil's clay fraction also possessed significant amount of variable charges. In most cases the buffering capacity was in significant correlation with CEC, hydrolytic acidity, clay+silt % and organic matter. Thus eventually the colloid content of the soil was the most important in acid-base buffering capacity irrespectively of soil pH or acid, alkali loads.

2) The investigations showed that the connection between a given soil property and buffer capacity parameter was not always linear. In some cases, a power function gave stronger relations between them. In function of organic matter and - in most cases - clay+silt content the buffering capacity changed by a power function because by the increase of colloid content the surfaces that are involved in buffer reactions increased by higher rate.

3) The assay about the correlation between buffering capacity (A) and soil parameters indicated that soil properties can be divided into two groups according to their relation with buffer capacity. The two groups were the same in both acid or alkali titrations. Organic matter, clay + silt %, CEC, the sum of bases belonged to the same

group. The connection between buffer capacity and these properties became stronger at greater acid and alkali loads. The second group was the pH and exchangeable Al^{3+} . These parameters were in stronger correlation with buffer capacity at smaller loads. This division shows that if acid or alkali loads were small, the original soil pH determined the area under the titration curve, while at larger loads the soil's buffer reactions became more important.

The only exception of this classification was hydrolytic acidity: in case of alkali loads its correlation with buffering capacity did not show any change while at acid buffering it correlated only at small loads with acid buffer capacity.

4) The relation between acid and base buffering capacity was also investigated. They were in correlation only at three buffer capacity calculation methods.

According to our results, acid buffer capacity values described by Q and K parameters were in direct proportion with base buffer capacity values. The acid neutralization capacity was three times higher than base buffer capacity, which was the result of the acidic pH of soil samples.

The acid and base buffer capacity given as the difference between the areas under the titration curve and the reference curve (A) correlated only at the smallest (1 meq H^+ or $\text{OH}^-/100\text{g}$) load, because at small loads the deviation of suspension pH from the original pH was not significant, thus the areas under the titration curve were similar.

In case of the area under the curve of pH-change (A2) acid and base buffering capacity were in direct proportionality up to 16 meq/100g loads. The A2 value depended on the buffer reactions not on the original pH of the soil. At the average pH of the soil samples each buffer system contribute to acid-base buffering. Thus either alkali or acid loads were applied, the degree of pH changes was similar.

To sum up the above, in case of these buffer capacity calculation methods the base and acid neutralization capacity are concluded from each other.

About the utilization of the buffer capacity parameters the following statements can be made:

The equation parameters (K, Q) suggested by FILEP (1991) are related with each other, therefore only one of them could be sufficient to describe buffering capacity of soils. The initial pH change caused by one unit of acid or alkali ($K \{ \Delta\text{pH} / 1 \text{ meq}$

$\text{H}^+/\text{100g}$ or $\text{OH}^-/\text{100g}$) has more simple measure unit, thus it can be the better to characterize buffer capacity.

The areas under titration or pH-change curves (A, A2) show the buffering capacity without measure that is why with these parameters only qualitative comparison of soil's buffering capacity is possible. But these area values are appropriate for investigation of buffer capacity in function of acid or alkali loads. The advantage of β value (the derivate of titration curve) compared to the area parameters is its measure: meq OH^- or $\text{H}^+ / \text{100g soil} / \Delta \text{pH}$. From this point of view it is better parameter than the area values.

All of five measurement methods are readily executable with the appropriate software. For detailed analysis the method of VAN SLYKE (1922) might be the most suitable one. The easiest way to characterise buffering capacity with one number is the determination of K and Q function parameters (FILEP, 1991). But in case of more detailed curves this method would be also appropriate for detailed buffer capacity analysis.

The background (1 M KCl solution or deionised water) solution influenced the results of titrations, thus buffer capacity parameters. In 1 M KCl the exchangeable Al^{3+} correlated more times with buffer capacity parameters than in water. The cause of this phenomenon is the following: in the suspension made of KCl solution the K^+ exchanged Al^{3+} and decreased the pH. The organic matter content, clay+silt %, hydrolytic acidity and CEC did not show such trend. The values of K and Q parameters were lower in KCl solution than in deionised water. In case of the buffer capacity defined as the amount of acid or alkali requirement of soil to reach a given pH value, the base buffering capacity increased, the acid neutralization capacity decreased in KCl solution.

- pH-stat titration

The acid-base buffer reactions were described as the sum of two first order kinetic equations on the basis of data pairs indicating the volume of added alkali or acidic solution and the time. By extrapolating this function, the maximal acid or alkali consumption at a given pH value could be calculated, extrapolated to infinite time.

For the description of the reaction a sum of two first order kinetic equations was used according to FILEP - CSUBÁK (1997). The applied formula was the following:

$$y = C + a_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + a_2 \cdot (1 - e^{-k_2 t})$$

where:

C	amount of base or acid to reach the given pH, meq/100g
y	amount of fed base or acid, meq/100g
t	time, sec
a ₁	base or acid consumption of faster process, meq/100g
a ₂	base or acid consumption of slower process, meq/100g
k ₁	rate constant of faster process, s ⁻¹
k ₂	rate constant of slower process, s ⁻¹

The settings of the measurement had an effect on the results of the titration:

The measurement time influenced the parameter values of the fitted function. The longer the measurement was the greater the base and acid consumption became in both slower and faster processes. Beside this the rate constant showed gradual decrease.

Investigating the conditions of the measurement, the effect of CO₂ content of the air proved to be an important factor. The comparison of the results of alkali titrations in N₂ atmosphere and in air showed that the CO₂ diffusing into the suspension during the measurement could increase the base consumption 1.5 times at present measurement settings.

Investigations of the relationships among kinetic parameters showed that base and acid consumption of fast and slow processes and rate constants were independent. The sum of base and acid consumption values (C+a₁+a₂) were also independent from each other.

The C value (the fastest buffer reactions) at pH = 8.2 titration correlated mostly with exchangeable Al³⁺ and hydrolytic acidity and colloid content of the soil, proving the important role of ions causing acidity in the base buffer capacity. At pH = 3 titration the C value was determined mostly by the sum of exchangeable basic cations and exchangeable Ca²⁺. These relations were based on the buffer reactions of permanent charges at acidic pH value.

The C value at pH = 3 correlated also with CEC but not with colloid content of soils. However in case of alkali titrations the colloid content was in relation with buffer reactions but CEC was not. The background of this difference is that in case of acid

loads the cation exchange on permanent charges is the main buffer reaction. That is why the CEC is the most important parameter in buffering. But in case of alkali titration the fastest base buffer reactions were connected to the H^+ desorbed from variable charges. Further important circumstance is that the CEC value was in permanent change during the alkali titration and thus it did not correlate with base consumption of the fastest buffer reactions.

The acid and base consumption of faster process showed correlations with the same soil parameters: organic matter, clay+silt content, hydrolytic acidity, CEC and the sum of exchangeable basic cations. In faster buffer reactions all of the buffer systems present in the investigated soils were involved.

The a_2 values showed only correlations with the soil properties in case of pH = 3 titrations. These properties were the same as in case of the faster process. The base consumption of slower process did not show any relation with the soil properties. This phenomenon might be caused by the CO_2 diffusing into the suspension during the measurement.

The sum of base or acid consumption (asymptotic value) in case of titration pH = 3 correlated the best with CEC and sum of bases. This means that acid buffering capacity was mainly dependent on the permanent charges. In case of titration pH = 8.2 exchangeable Al^{3+} was in the closest relation with base neutralization capacity. Next to this the soil colloid content and hydrolytic acidity and soil pH was in correlation with sum of base consumption. From these results one can state that opposed to alkali loads the main buffer processes were those that released H^+ to the soil solution.

The rate constant of faster process (k_1) was one order of magnitude higher than that of slower process. According to present results the soil properties did not influence the rate of the faster process. At titration pH = 3 the rate constant of slower process (k_2) was in inverse ratio with CEC. This means that the higher is the CEC the buffer reactions are the slower. The longer diffusion paths as a consequence of higher colloid content cause this phenomenon. The rate constant of slower process at alkali titration was influenced by the CO_2 diffusion into the suspension.

The results of titration to pH = 8.2 were compared to the hydrolytic acidity values measured according to KAPPEN (1929). The hydrolytic acidity is an important parameter in the lime requirement estimation of acidic soils in Hungary and some other

countries. For this comparison the equation above was modified: the C constant was eliminated from the equation. Thus the equation composed only of one slow and one faster part. By comparing the data from this function with those obtained using the Kappen method it was found that the acidity released in a single extraction is determined by the faster desorption process but the equilibrium values of the process may be twice as high as the acidity measured using the Kappen method. Investigating the cause of this difference it was found that an increase in acidity caused longer reaction half times, in other words a slower reaction. This means that at higher acidity values the acidifying ions are adsorbed even on the less accessible parts of soil components. The increase in soil humus content and to lesser extent the clay + silt content were responsible for the slower desorption. The results of this research confirmed that the longer diffusion paths caused by the macromolecules of humus and the inner binding sites of the clay fraction are mainly responsible for the decrease in the desorption rate.

Values calculated from the modified function for one-hour extraction were also compared with the acidity values obtained after single extraction with Ca-acetate. It was found that in soils having HAC_1 values higher than 2.5 meq / 100g soil the acidity titrated in 1 hour at constant pH was 1.5 times greater than that desorbed by calcium acetate over the same length of time. The difference increased with a rise in acidity.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm Filep György professzor úrnak a munka kezdetén és első szakaszában nyújtott segítségét és fontos szakmai tanácsait.

Köszönöm Csubák Máriának és Kátai Jánosnak a dolgozat befejezésben és a dolgozat végleges összeállításában nyújtott segítséget.

Köszönettel tartozom Czinkota Imrének a titráló berendezéssel való mérés lehetővé tételéért és az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti a hasznos tanácsokért és bátorításért Tóth Tibort, Murányi Attilát és Filep Tibort.

Köszönöm Erwin Temminghoffnak a szakmai útmutatást és számos fontos laboratóriumi mérés feltételeinek megteremtését.

Köszönöm a DE ATC Talajtani és Mikrobiológiai Tanszék dolgozóinak munkám elvégzéséhez adott segítségét és aktív közreműködését.

Köszönöm Édesanyámnak a kitartó támogatást.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzájárultak a munka megszületéséhez, de nevük nem került említésre.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- ABRAHAMSEN G. - HORNTVEDT R. - TVEITE B. (1977): Impacts of acid precipitation on coniferous forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollut.* 8. 57-73. p.
- ADAMS M. L. - HAWKE D. J. - NILSSON N. H. S. - POWELL K. J. (2000): The relationship between soil solution pH and Al^{3+} concentrations in a range of South Island (New Zealand) soils. *Aust. J. Soil Res.* 38. 141-153. p.
- AITKEN L. R. - MOODY P. W. - MCKINLEY P. G. (1990)a: Lime requirement of acidic queensland soils I. Relationship between soil properties and pH buffer capacity. *Aust. J. Soil Res.* 28. 695-701. p.
- AITKEN L. R. - MOODY P. W. - MCKINLEY P. G. (1990)b: Lime requirement of acidic Queensland soils. II. Comparison of laboratory methods for predicting lime requirement. *Aust. J. Soil Res.* 28. 703-715. p.
- AITKEN L. R. - MOODY P. W. (1991): Interrelations between soil pH measurements in various electrolytes and soil pH in acidic soils. *Austr. J. Soil Res.* Vol. 29. 483-491. p.
- ARINGHIERI R. - PARDINI G. (1983): Interactions between OH^- ions and soil surfaces: A kinetic study. *Can. J. Soil Sci.* 63. 741-748. p.
- ARINGHIERI R. - PARDINI G. (1985): Protonation of soil particle surfaces: kinetics study. *Can. J. Soil Sci.* 65. 677-686. p.
- BACHE B. W. (1988): Measurements and mechanisms in acid soils. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.* 19. 775-792. p.
- BACHE B. W. (1970): Determination of pH, lime potential and aluminium hydroxide potential of acid soils. *J. Soil Sci.* 21. 28-37. p.
- BAKER J. - HOCKING D. - NYBORG M. (1977): Acidity of open and intercepted precipitation in forests and effects on forest soils in Alberta, Canada. *Water, Air and Soil Pollution.* 7. 449-460. p.
- BARETT E. - BRODIN C. (1955): The acidity of Scandinavian precipitation. *Tellus.* 7. 251-257. p.
- BASCOMB C. (1964): Rapid methods for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non calcareous soils. *J. Soil Sci. Food Agri.* Vol. 15. 821 - 823. p.
- BERGGREN D. - MULDER J. (1995): The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59. 4167-4180. p.
- BLAKE L. - GOULDING K. W. T. - MOTT C. J. B. - JOHNSTON A. E. (1999): Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK. *European J. of Soil Sci.* 50. 401-412. p.
- BLAKE L. - JOHNSTON A. E. - GOULDING K. W. T. (1994): Mobilization of aluminium in soil by acid deposition and its uptake by grass cut for hay-a chemical time bomb. *Soil Use and Management.* 10. 51-55. p.
- BLASKÓ L. (1983): Réti talaj Al -oldható Ca és Mg tartalmának változása tartós műtrágyázás hatására. *Növénytermelés* 32. 539-547. p.
- BALSKÓ L. - ZSIGRAI GY. (1994): Sustainable land use and mineral fertilizers on meadow chernozem soil. *Agrokémia és Talajtan.* 43. 344-356. p.

- BALSKÓ L. – ZSIGRAI GY. (2003): Műtrágyázás talajsavanyodás és meszezés összefüggései az OMTK kísérlethálózat talajain. In: Műtrágyázás talajsavanyodás és meszezés összefüggései az OMTK kísérlethálózat talajain. Szerk.: BALSKÓ L. – ZSIGRAI GY. 7-35. p.
- BLOOM P. R. - MCBRIDE M. B. - WEAVER R. M. (1979): Aluminium organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminium activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43. 488-493. p.
- BLOOM P. R. (1979): Titration of aluminium organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43. 815-817. p.
- BOLAN N. S. – CURTIN D. – ADRIANO D. C. (2005): Acidity. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Vol. 1. Eds. HILLEL D. Elsevier. 11-17. p.
- BREEUSMA A - DE VRIES W. (1984): The relative importance of natural production of H^+ in soil acidification. *Netherlands J. of Agric. Sci.* 32. 161-163. p.
- BREUER H. (1995): *SH Atlasz – Kémia*. Springer Hungarica Kiadó Kft. 470. p.
- BRODIN Y. W. - KUYLENSTIERNA J. C. I. (1992): Acidification and critical loads in Nordic countries: A background *AMBIO*. 21. 332-338. p.
- BRUGGENWERT M. G. M. - HIEMSTRA T. - BOLT G. H. (1991): Proton sinks in soil controlling soil acidification. In: *Soil Acidity*. Eds. ULRICH B. - SUMNER M. E. Springer-Verlag, Berlin. 8-27. p.
- BUZÁS I.-NÉ - CSERNÁTONY CS.-NÉ - HERCEG A. (1986): A magyarországi talajok pH csökkenése. *Agrokémia és Talajtan*. 35. 63-71. p.
- BUZÁS I. - MURÁNYI A - RÉDLYI L.-NÉ (1988): A talaj kémhatásának vizsgálata. In: *Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerek* 2. Szerk. BUZÁS I. Mezőgazdasági Kiadó. 87-102 p.
- COLEMAN N. T. - THOMAS W. G. (1967): The basic chemistry of soil acidity. *Agron. Monogr.* 12. 1-41. p.
- COLEMAN N. T. - THOMAS G. W. (1965): Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 187-190. p.
- COLEMAN N. T. - WEED S. B. - MCCracken R. J. (1959): Cation exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23. 146-149. p.
- CONYERS M. K. - UREN M. C. - HELYAR K. R. (1995): Causes of changes in pH in acidic mineral soils. *Soil Biology and Biochemistry*. 27. 1383-92. p.
- CONYERS N. K. - HELYAR K. R. - POILE G. J. (2000): pH buffering: the chemical response of acidic soils to added alkali. *Soil Sci.* Vol. 165. No. 7. 560-566. p.
- CSUBÁK M. (1994): A talajok sav-bázis pufferképességének értékelése. Kandidátusi értekezés. DATE, Debrecen.
- CZINKOTA I. - FILEP GY. - RÉKÁSI M. - CZANIK P. (2002)a: An Equipment and Software for Improved estimations of Soil Acidity. *Agrokémia és Talajtan*. 51. 63-73. p.
- CZINKOTA I. - FILEP GY. - RÉKÁSI M. - CZANIK P. (2002)b: Equilibrium titration method for soil acidity. In: *Proceedings of the Alps-Adria Scientific Workshop*. p. 38-42. p.
- DANCER W. S. - PETERSEN L. A. - CHESTERS G. (1973): Ammonification and nitrification of N as influenced by soil pH and previous N treatments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37. 67-69. p.
- DAVEY B. G. - CONYERS M. K. (1988): Determining the pH of acidic soils. *Soil Sci.* 146. 141-150. p.

- DE VRIES W. - BREEUWSMA A. (1987): The relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air and Soil Pollution*. 35. 293-310. p.
- DEBRECZENI B.-NÉ. – SÁRDI K. (1999): A tápelemek és a víz szerepe a növények életében. In: *Tápanyag-gazdálkodás*. Szerk.: FÜLEKY GY. Mezőgazda Kiadó. 30-91 p.
- DILZ K. - MULDER E. G. (1962): The effect of soil pH, stable manure fertilizer nitrogen on the growth of red clover and of red clover associations with perennial ryegrass. *Neth. J. Agr. Sci.* 10. 1-22. p.
- DRISCOLL C. T. - BAKER J. P. - BISOGNI J. J. - SCHOFIELD C. L. (1980): Effects of aluminum speciation on fish in dilute waters. *Nature*. 284. 161-164. p.
- EPA. (1983): The acidic deposition phenomenon and its effects: Critical assesment review papers. Washington D.C. Environmental Protection Agency, May 1983. EPA-600/8-83-016B.
- FALKENGREN-GRERUP U. - LINNEMARK N. - TYLER G. (1987): Changes in acidity and cation pools of south Swedish soils between 1949 and 1985. *Chemosphere*. 16. 2239-2245. p.
- FEDERER C. A. - HORNBECK J. (1985): The buffer capacity of forest soils in New England. *Water, Air and Soil Poll.* 26 163-173. p.
- FILEP GY. (1991): A talajok sav-bázis titrálási görbéinek és pufferkapacitásának új értékelési módszere. *Agrokémia és Talajtan* 40. 195-201. p.
- FILEP GY. - RÉDLY L.-NÉ. (1988): A talajsavanyúság formáinak és a sav-bázis pufferoló hatásának értelmezése. *Agrokémia és Talajtan*. 36-37. 79-96. p.
- FILEP GY. - FÜLEKY GY (1999): A talaj kémiai tulajdonságai. In: *Talajtan Szerk. STEFANOVITS P. - FILEP GY. - FÜLEKY GY.* Mezőgazda Kiadó, Budapest, 86-131 p.
- FILEP GY. - RÉDLY L.-NÉ. (1990): A talaj sav/bázis pufferrendszereinek működése és a pufferképesség értékelése. In. *Környezetünk savasodása. Országos konferencia. Balatonfüred.*
- FILEP GY. (1999): Talajtani alapismeretek I. Általános talajtan. Egyetemi jegyzet. DATE MTK. Debrecen. 214 p.
- FILEP GY. - CSILLAG J. - MURÁNYI A. (1990). Al-ionformák mennyiségének számítása savanyú talajok folyadékfázisában. In: *Környezetünk savasodása. Országos konferencia. Balatonfüred.*
- FILEP GY - CSUBÁK M. (1997): A protonátmenettel járó felületi reakciók kinetikája talaj/vizesoldat rendszerekben. *Agrokémia és Talajtan*. 46. 159-170. p.
- FILEP GY. (1999): Talajjavítás. In: *Talajtan Szerk. STEFANOVITS P. - FILEP GY. - FÜLEKY GY.* Mezőgazda Kiadó, Budapest, 347-363. p.
- FILEP GY. - FILEP T. (1999): A potenciális talajsavanyúság formáinak jellemzése. *Agrokémia és Talajtan*. 48. 33-48. p.
- FILEP GY. (1988): *Talajkémia*. Akadémiai Kiadó. Budapest. 292 p.
- FOWLER D. - CAPE J. N. - LEITH I. D. (1985): Acid inputs from the atmosphere in the United kingdom. *Soil Use and Management*. 1. 3-5. p.
- FOY C. D. (1988): Plant adaptation to acid, aluminium toxic soils. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 19. 959-987. p.
- FOY C. D. – BURNS G. R. – BROWN J. C. – FLEMING A. L. (1965): Differential aluminum tolerance of two varieties associated with plant-induced pH changes around their roots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29. 64-67. p.

- FÜLEKY GY (1999): Növényi tápanyagok a talajban. In: Talajtan Szerk. STEFANOVITS P. - FILEP GY. - FÜLEKY GY. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 191-224 p.
- FÜLEKY GY. – TOLNER L. – DÖMSÖDI J. (1989): Kinetics of phosphorus supply measured by anion exchange resin. *Agrokémia és Talajtan*. 29. 273-280. p.
- GASSER J. K. R. (1985): Processes causing losses of calcium from agricultural soils. *Soil Use and Management*. 1. 14-17. p.
- GILLMAN G. P. (1979): A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil. Res.* 17. 129-139. p.
- GOULDING K. W. T. - POULTON, P. R. (1985): Acid deposition at Rothamsted, Saxmundham and Woburn, 1969-82. *Soil Use and Management*. 1. 6-8. p.
- GZYL J. (1999): Soil protection in Central and Eastern Europe. *J. of Geochemical Exploration*. 66. 333-337. p.
- HALSTEAD R. L. – LAPENSEE J. M. - IVANSON K. C. (1963): Mineralization of soil organic phosphorus with particular reference to the effect of lime. *Can. J. Soil Sci.* 43. 97-106. p.
- HARGITAI L. (1988): A talaj szervesanyag-tartalmának meghatározása Tyurin módszerével. In: Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 2. Szerk. BUZÁS I. Mezőgazdasági Kiadó. 152-154. p.
- HARGROVE W. L. - THOMAS G. W. (1982): Titration properties of Al-organic matter. *Soil Sci.* 134. 216-255. p.
- HARGROVE W. L. - THOMAS G. W. (1984): Extraction of aluminium from aluminium-organic matter in relation to tiratable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48. 1458-1460. p.
- HARTIKAINEN H. (1986): Acid- and base-titration behaviour of Finnish mineral soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde*. 149. 522-532. p.
- HELYAR K. R. - CREGAN P. D. - GODYN D. L. (1990): Soil acidity in New South Wales – Current pH values and estimates of acidification rates. *Austr. J. Soil Res.* 28. 523-537. p.
- HODSON M. E. - LANGAN S. J. - LUMSDON D. G. (1998): Comparison of soil sensitivity to acidification based on laboratory-determined short-term acid buffering capacity and the Skokloster classification. *Water, Air and Soil Poll.* 105. 53-62. p.
- HORVÁTH L. - MÉSZÁROS E. (1986): Savas ülepedés Magyarországon. *Időjárás*. 90. 142-149. p.
- HORVÁTH L. (1981): A csapadékvíz kémiai összetétele Magyarországon. *Időjárás*. 85. 201-212. p.
- JACKSON W. A. (1967): Physiological effects of soil acidity. *Agron. Monogr.* 12. 3-124. p.
- JAMES B. R. - RIHA S. R. (1986): pH buffering in forest soil organic horizon: relevance to acid precipitation. *J. Environ. Qual.* 15. 229-234. p.
- JOHNSON D. W. - HENDERSON G. S. - TODD D. E. (1988): Changes in nutrient distribution in forests and soils of Walker Branch Watershed, Tennessee, over an eleven year period. *Biogeochem.* 5. 275-293. p.
- JOZEFACIUK G. - HOFFMANN C. - RENGGER M. - MARSCHNER B. (2000): Effect of extreme acid and alkali treatment on surface properties of soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163. 595-601. p.

- KÁDÁR I (1998): Savanyú talajok meszezésének szükségessége teljeskörű állami támogatással. In: Talajsavanyodási helyzetkép és megoldások. Szerk. SCHMIDT R. – SZAKÁL P. Mosonmagyaróvár.
- KAMPRATH E. J. – SMYTH T. J. (2005): Liming. In: Encyclopedia of soils in the environment. Vol. 2. Szerk. HILLEL D. 542. p.
- KAPPEN H. (1929): Die Bodenazidität. Springer Verlag. Berlin. 363. p.
- KARUCZKA A. - BLASKÓ L. (1993): Talajok savterheléssel szembeni érzékenysége és a potenciálisan toxikus elemek oldékonysága különböző talajokon. In: Országos Környezetvédelmi Konferencia Siófok. I. kötet. 160-169. p.
- KIM J. – CHO S. (2003): A numerical simulation of present and future acid deposition in North East Asia using a comprehensive acid deposition model. Atmospheric Environment. 37. 3375-3383p.
- KINNIBURGH D. G. - MILNE C. J. - VENEMA P. (1996): Design and construction of a personal-computer-based automatic titrator - Reply. Soil Science Society of America Journal. 60. 630. p.
- KINNIBURGH D. G. - MILNE C. J. (1993): Technical Report WD/92/14 - Guide to the Wallingford titrator. British Geological Survey, Keyworth, Nottinghamshire.
- KINNIBURGH D. G. (1986): Towards more detailed methods for qualifying acid susceptibility of rocks and soils. J. Geol. Soc. 143. 679-690. p.
- KIRKBY E. A. (1968): Influence of ammonium and nitrate on the cation-anion balance and nitrogen and carbohydrate metabolism of white mustard plants grown in dilute nutrient solutions. Soil Sci. 105. 133-151. p.
- KISSEL D. E. - GENTZSCH E. P. - THOMAS G. W. (1970): Hydrolysis of non-exchangeable acidity in soils during salt extractions of exchangeable acidity. Soil Science. 111. 293-297. p.
- KOOPAL L. K. - GIATTI A. - VERMEER A. W. P. - SUNKEL J. (1994): Potentiometric suspension titrations. Experimental set-up and data treatment. Department of Physical and Colloid Chemistry, Wageningen Agricultural University, Wageningen.
- KREUTZER H. - REITER R. - SCHIERL R. - GÖTTELEIN A. (1989): Effects of acid irrigation and liming in Norway Spruce stand (*Picea abies* L. Karst). Water Air and Soil Pollution. 48. 111-125. p.
- KRUG E. C. - FRINK C. R. (1983): Acid rain on acid soil: a new perspective. Science. 221. 520-525. p.
- KUYLENSTIERNA J. C. I. - CHADWICK M. J. (1991): Increases in soil acidity in North-western Wales between 1957 and 1990. AMBIO. 20. 118-119. p.
- LAWRENCE G. B. - DAVID M. B. - SHORTLE W. C. (1995): A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils. Nature. London. 378. 162-165. p.
- LIKENS G. E. - BORMANN F. H. (1974): Acid rain: a serious regional environmental problem. Science. 188. 1176-1179. p.
- LIKENS G. E. - DRISCOLL C. T. - BUSO D. C. (1996): Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. Science. 272. 244-246. p.
- LIN C. - COLEMAN N. T. (1960): The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24. 444-446. p.
- LIU K. H. - MANSELL R. S. - RHUE, R. D. (1990): Cation removal during application of acid solutions into air-dry soil columns Soil Sci. Soc. of Am. J. 54. 1747-1753. p.

- MAGDOFF F. R. - BARTLETT R. J. (1985): Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49. 145-148. p.
- MARTIN A. E. - REEVE R. (1958): Chemical studies of podzolic illuvial horizons: 3. Titration curves of organic matter suspensions. *J. Soil Sci.* 9. 89-100. p.
- MATZNER E. - PRENZEL J. (1992): Acid deposition in the German Solling area: effects of soil solution chemistry and Al mobilization. *Water, Air and Soil Pollution*. 61. 221-234. p.
- MCFEE W. W. - KELLY J. M. - BECK R. H. (1977): Acid precipitation effect on soil pH and base saturation on exchange site. *Water Air and Soil Pollution*. 7. 401-408. p.
- MCLEAN E. O. (1965): Aluminium. In: *Methods of Soil Analysis*. 2. Ed.: BLACK, C. *Advances in Agronomy* 9. Am. Soc. Agron. Madison, Wisconsin. 978-998. p.
- MCLEAN E. D. - REICOSKY D. C. - LAKSHMANAN C. (1965): Aluminium in soils. VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminium with permanent charge (KCl) and pH-dependent cation exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29. 374-378. p.
- MERINO A. - MACÍAS F. - GARCÍA-RODEJA E. (2000): Element fluxes and buffer reactions in acidified soils from a humid-temperate region of Southern Europe. *Water, Air and Soil Pollut.* 120. 217-228. p.
- MÉSZÁROS E. (1984): Savas esők Magyarországon. *Magyar Tudomány*. 29. 529-536. p.
- MOWBRAY T. - SCHLESINGER W. H. (1988): The buffer capacity of organic soils of the Bluff Mountain fen, North Carolina. *Soil Sci.* 146. 73-79. p.
- MULDER J. (1988): Impact of acid atmospheric deposition on soils: field monitoring and aluminium chemistry. Ph.D. értekezés. Wageningeni Egyetem.
- MULDER J. - VAN BREEMEN N. - EIJCK H. C. (1989): Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature* 337. 247-249. p.
- MULDER J. - STEIN A. (1994): The solubility of aluminium in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58. 85-94. p.
- MURÁNYI A. (1987): Soil acidification and the soil properties. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*. 344. 123-126. p.
- MURÁNYI A. (1988): Savkezelés hatása a talajsavanyúság különböző formáira. *Agrokémia és Talajtan* 36-37. 65-78 p.
- MURÁNYI A. - RÉDLY M. (1987): The susceptibility of hungarian soils to acidification. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*. 344. 111-122. p.
- MURÁNYI A. - RÉDLY L.-NÉ. (1986): Titrálási görbék felhasználása a talajt érő savterhelések hatásánál összehasonlító jellemzésére. *Agrokémia és Talajtan* 35. 49-59. p.
- NILSSON S. I. - TYLER G. (1995): Acidification-induced chemical changes of forest soils during recent decades-a review. *Ecol. Bull.* 44. 54-64. p.
- ONODA G. Y. JR. - DE BRUYN P. L. (1966): Proton adsorption at the ferric-oxide/aqueous solution interface: 1. A kinetic study of adsorption. *Surf. Sci.* 4. 48-63. p.
- PAGE A. L. - PETERSON F.F. - MARTIN J.P. (1965): Acidic properties of soils as influenced by their mineralogical characteristics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 4. 246-250. p.

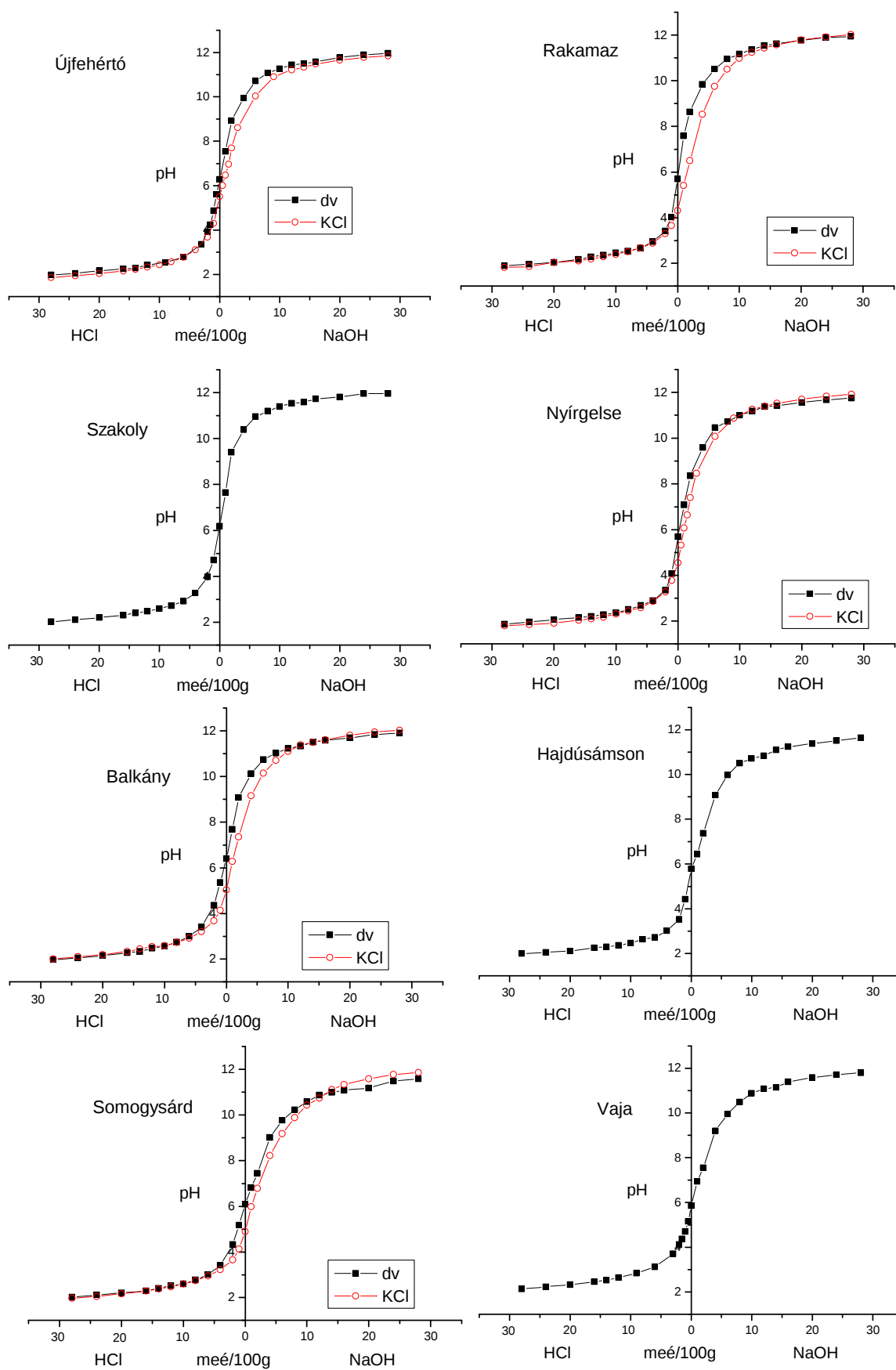
- PEARSON R. W. - ADAMS F. (1967): Soil acidity and liming. American Society of Agronomy, USA. 274p.
- PETERSEN L. (1980): Podzolization: mechanism and possible effects of acid precipitation. In: Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems. Ed. HUTCHINSON T. C. - HAVAS M. Plenum Press, New York. 223. p.
- PONNAMPERUMA F. N. (1972): The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*. 24. 29-96. p.
- PUSZTAI A. (1978): Intenzív műtrágyázás és a környezetszennyezés. *Agrokémia és Talajtan*. 27. 219-228. p.
- PUSZTAI A. (1977): Talajaink elsavanyodása és a meszezés. *Magyar Mezőgazdaság*. 32. 8-9. p.
- RECHINGL J. E. - SPARKS D. L. (1985): Effect of acid rain on the soil environment: A review. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.* 16. 653-680. p.
- REUSS J. O. (1983): Implications of the calcium-aluminium exchange system for the effect of acid precipitations on soils. *J. Environ. Qual.* 12. 591-595. p.
- ROBARGE W. P. - JOHNSON D. W. (1992): The effects of acidic deposition on forested soils. *Advances in Agronomy*. 47. 1-83 p.
- ROSS D. S. - DAVID M. B. - LAWRENCE G. B. - BARTLETT R. J. (1997): Exchangeable hydrogen explains the pH of Spodosol Oa horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60. 1926-1932. p.
- ROSSEL R. A. V. - MCBRATNEY A. B. (2003): Modelling the kinetics of buffer reactions for rapid field predictions of lime requirements. *Geoderma*. 114. 49-63. p.
- ROUILLER J. - GUILLET B. - BRZCKERT S. (1980): Cations acides échangeables et acidités de surface. *Sci. du Sol.* 2. 161-175. p.
- ROWELL D. L. - WILD A. (1985): Causes of soil acidification: a summary. *Soil Use and Management*. 1. 32-33. p.
- RUSSELL E. W. (1973): Soil conditions and plant growth. 10th Ed. Longman, London. 128. p.
- SANDERSON M. G. – COLLINS W. J. – JOHNSON C. E. – DERWENT R. G. (2006): Present and future acid deposition to ecosystems: The effect of climate change. *Atmospheric Environment*. 40, 1275-1283 p.
- SARKADI J. (1975): A műtrágyaigény becslésének módszerei. Mezőgazdasági kiadó, Budapest 250. p.
- SCHALLER G. (1987): pH changes in the rizosphere in relation to the pH-buffering of soils. *Plant and Soil*. 97. 444-449. p.
- SCHNITZER M - SKINNER S. I. M. (1963): Organic-metallic interactions in soils. 2. *Soil Sci.* 96. 181-186. p.
- SCHOEFIELD R. K. (1949): Effect of the pH on the electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1. 1-8. p.
- SCHOFIELD R. K. - TAYLOR A. W. (1955): The measurement of soil pH. *Soil Sci. Soc. Proc.* 164-167. p.
- SHEPARD J. S. - HARGROWE W. L. - THOMAS G. W. (1980): Titration curves of acid montmorillonite and peat. *Agron. Abstr.* 145. p.
- SHORTLE W. C. - SMITH K. T. (1988): Aluminum-induced calcium deficiency syndrome in declining red spruce. *Science*. 240. 1017-1018. p.

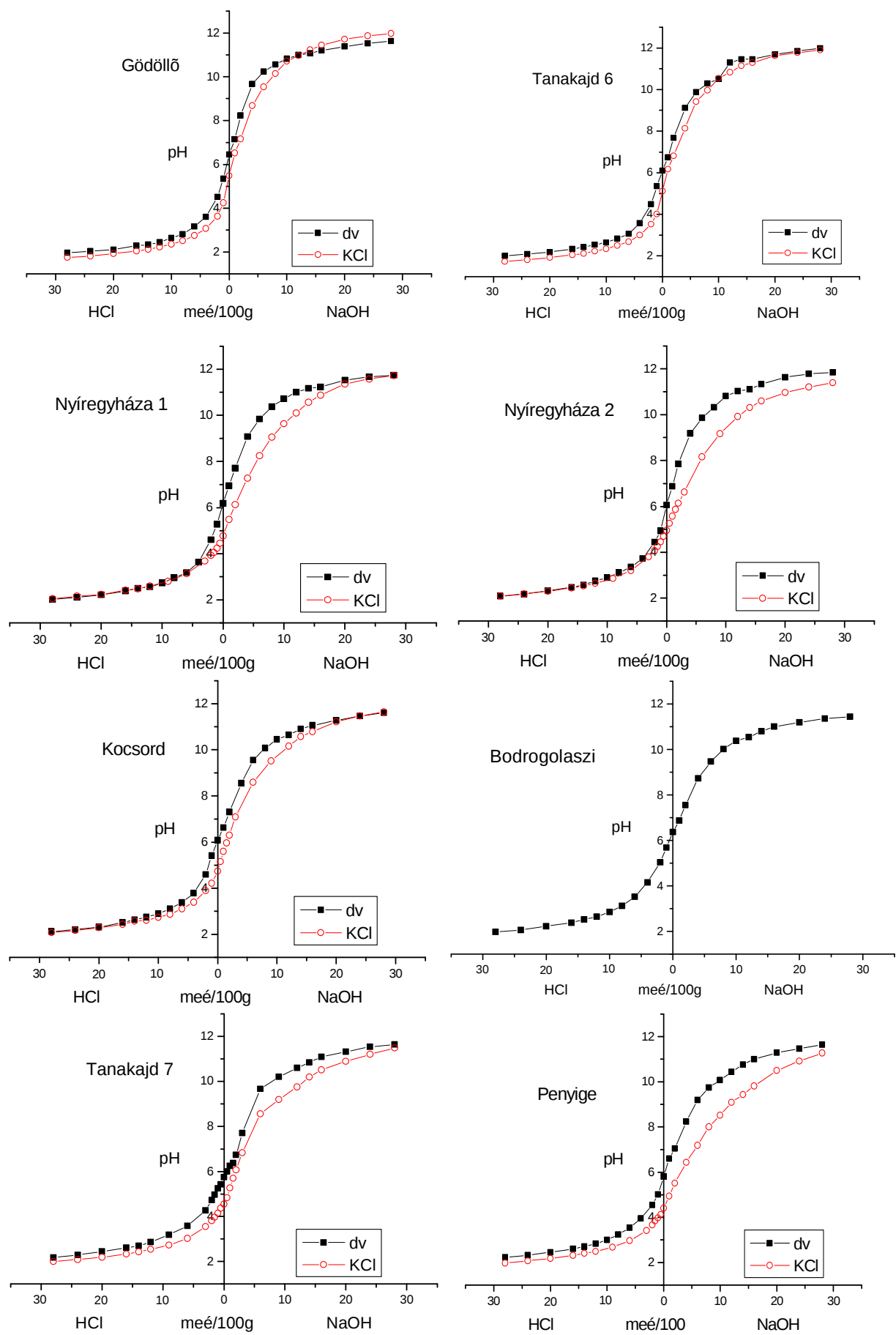
- SINGH B. R. - ABRAHAMSEN G. - STUANES A. (1980): Effect of simulated acid rain on sulphate movement in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 44. 75-80. p.
- SKYLLBERG U. (1996): Small scale pH buffering in organic horizons of two boreal coniferous forest stands. *Plant and Soil*. 179. 99-107. p.
- SKYLLBERG U. (1999): pH and Al solubility in acidic forest soils: A consequence of reactions between organic acidity and aluminium alkalinity. *Eur. J. Soil. Sci.* 50. 95-106. p.
- SKYLLBERG U. - RAULNUD-RASMUSSEN K - BORGGAARD O. K. (2001): pH buffering in acidic forest soils developed under *Picea abies* and *Quercus robur* – effects of soil organic matter, adsorbed cations and soil solution ionic strength. *Biogeochemistry*. 56. 51-74. p.
- SOLBERG S. - ANDREASSEN K. - CLARKE N. - TØRSETH K. –TVEITO O. E. – STRAND G. H. – TOMTER S. (2004): The possible influence of nitrogen and acid deposition on forest growth in Norway. *Forest Ecology and Management*. 192. 241-249.
- STEFANOVITS P. (1963): Magyarország talajai. Mezőgazdasági kiadó. Budapest. 442. p.
- STUMPE J. M. - VLEK P. L.G. (1991): Acidification induced by different nitrogen sources in columns of selected tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55. 145-151. p.
- SÜSSER P. (1987): Art, Menge und Wirkungsweise von Puffersubstanzen in Mineralbodenhorizonten forstlich genutzter Böden des Fichtelgebirges. Dissertation, Lehrstuhl für Bodenkunde der Techn. Univ. München Weihenstephan.
- SVERDRUP H. - WAFVINGE P. (1995): Past and future changes in soil acidity and implications for forest growth under different deposition scenarios. *Ecol. Bull.* 44. 335-351. p.
- SZABOLCS I. - VÁRALLYAY GY. (1978): A talajok termékenységét gátló tényezők Magyarországon. *Agrokémia és Talajtan*. 27. 181-202. p.
- SZALKAI M. – FÜLEKY GY. – KOVÁCS K. – DEBRECZENI B. (1989): Műtrágyázás hatása a talajra és az őszi búza termésére tartamkísérletben. *Agrokémia és Talajtan* 38. 275-279. p.
- TAKAHASHI M. - SAKATA T. - ISHIZUKA K. (2001): Chemical Characteristics and Acid Buffering Capacity of Surface Soils in Japanese Forests. *Water, Air and Soil Pollut.* 130. 727-732. p.
- TALIBUDEEN O. (1972): Exchange of Potassium in Soils in Relation to Other Cations, *Proc 9th Colloq. Int. Potash Inst. Berne*. 97-112. p.
- TAMM C. O. - HALLBÄCKEN L. (1988): Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s. *AMBIO*. 17. 56-61. p.
- TEMMINGHOFF E. (2003): Manual for soil and water analysis. Wageningen University. 130 p.
- THYLL SZ. (1996): A talaj szennyeződése és leromlása, védekezés a káros hatások ellen. In: *Környezetgazdálkodás a mezőgazdaságban*. Szerk. THYLL SZ. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 166 p.
- TOLNER L. - RÉKÁSI M. - VÁGÓ I. - ZSIGRAI GY. - KOVÁCS K. (2006): Effect of settings on the result of a pH-stat titration: soil acidity and estimated lime requirement. 18th World Congress of soil Science CD-ROM.

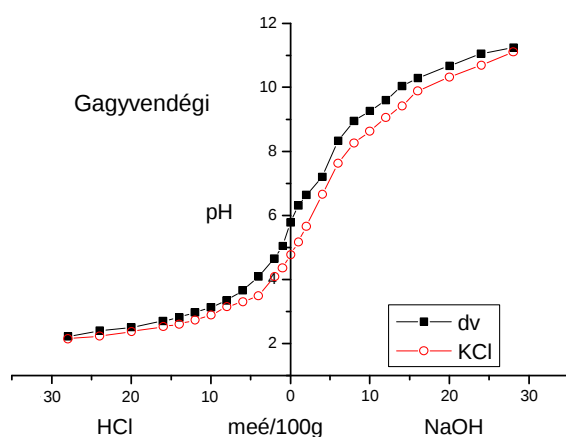
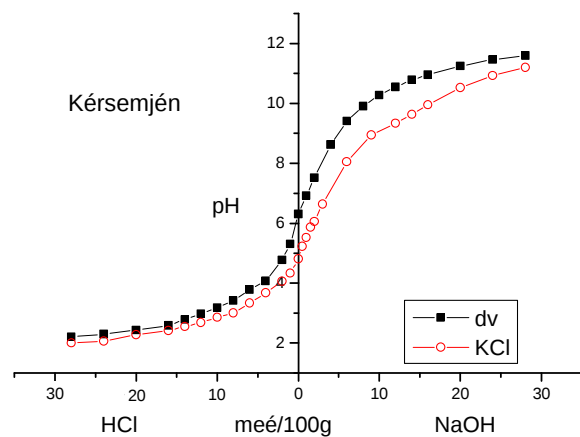
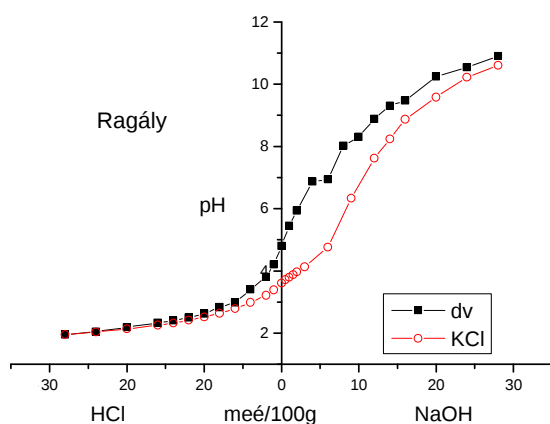
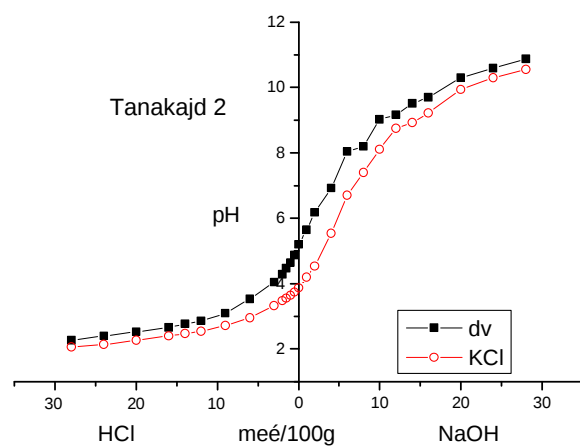
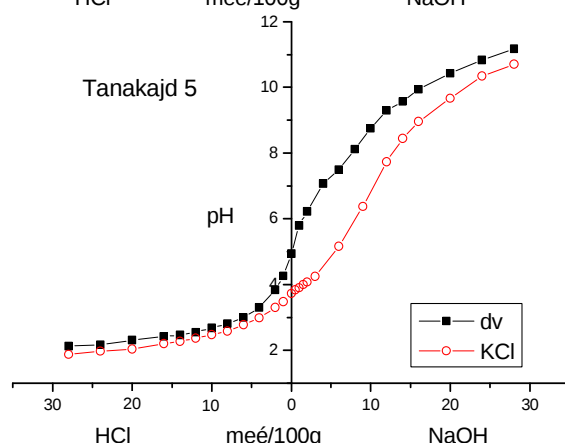
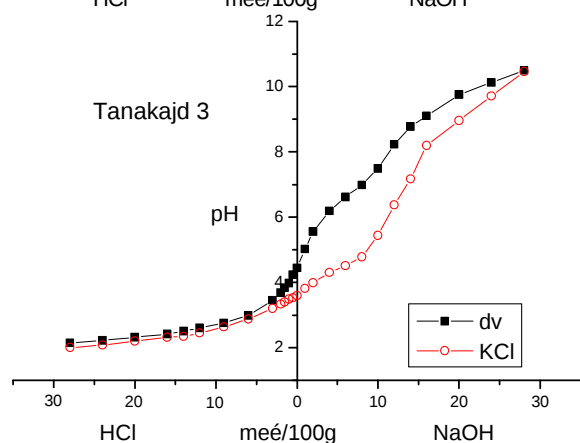
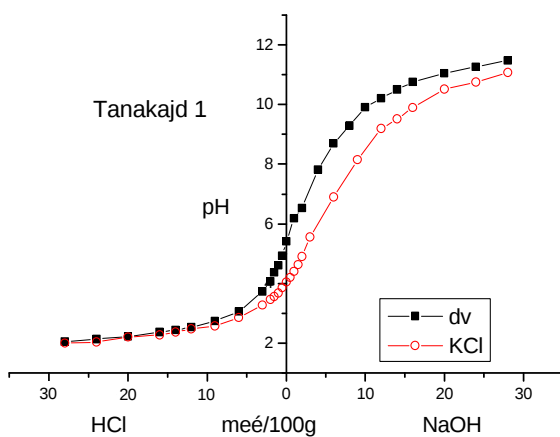
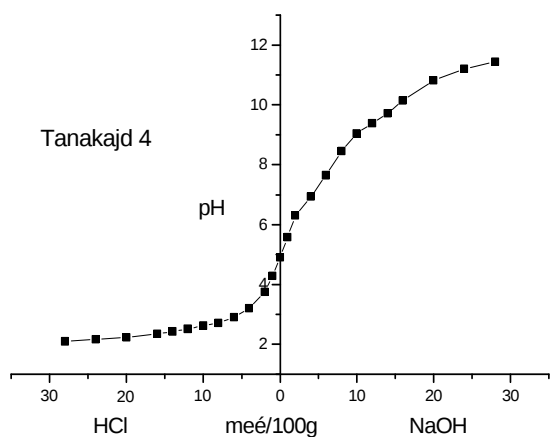
- UEXKÜLL H. R. von - MUTERT E. (1995): Global extent, development and economic impact of acid soils. In: Plant soil interactions at low pH. Eds. DATE R. A. - GRUNDON N. J. - RAYMENT G. E. - PROBERT M. E. Kluwer Academic. 749-752. p.
- ULRICH B. (1981): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 144. 289-305. p.
- VAN BREEMEN N. - DRISCOLL C. T. - MULDER J. (1984): Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature (London) 307. 599-604. p.
- VAN BREEMEN N. (1987): Effect of redox processes on soil acidity. Neth. J. Agric. Sci. 35. 271-279. p.
- VAN BREEMEN N. - MULDER, J. - DRISCOLL, C. T. (1983): Acidification and alkalization of soils. Plant and Soil. 75. 283-308. p.
- VAN SLYKE D. D. (1922): On the measurement of buffer values and on the relationship of buffervalue to the dissociation constant of the buffer and the concentration and reaction of buffer solution. J. Biol Chem. 52. 525-570. p.
- VÁRALLYAY GY. (1993): A talaj leiszapolható részének meghatározása (rövidített mechanikai elemzés). In: Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 1. Szerk. BUZÁS I. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 42-43. p.
- VÁRALLYAY GY. - RÉDLY L.-NÉ - MURÁNYI A. (1986): A légköri savas ülepedés hatása a talajra Magyarországon. Időjárás. 90. 169-180. p.
- VÁRALLYAY GY. - SZÚCS L. - ZILAHY P. - RAJKAI K. - MURÁNYI A. (1985): Soil factors determining the agro-ecological potential of Hungary. Agrokémia és Talajtan. 34. /Suppl./ 90-94. p.
- VÁRALLYAY GY. - SZÚCS L. - MURÁNYI A. - RAJKAI K. - ZILAHY P. (1979): Magyarország termőhelyi adottságait meghatározó talajtani tényezők 1:100.000 méretarányú térképe I. Agrokémia és Talajtan. 28. 363-384. p.
- VÁRALLYAY GY. - SZÚCS L. - MURÁNYI A. - RAJKAI K. - ZILAHY P. (1980): Magyarország termőhelyi adottságait meghatározó talajtani tényezők 1:100.000 méretarányú térképe II. Agrokémia és Talajtan. 29. 35-76. p.
- WELLS C. G. - DAVEY C. B. (1966): Cation-exchange characteristics of forest floor materials. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30. 399-402. p.
- WHITE R. E. (1969): On the measurement of soil pH. J. Aust. Inst. Agric. Sci. 35. 3-14. p.
- ZHAOHUA DAI - YUNXIA LIU - XINGJUN WANG - DIANWU ZHAO (1998): Changes in pH and exchangeable acidity of some forest soils in southern china during the last 32-35 years. Soil Sci. Soc. of Am. J. 108. 377-390. p.
- ZUSEVICS J. A. (1980): Relationships between buffer capacity and some properties of light tropical soils. Commun. Soil Sci. Plant Nutr. 11. 405-416. p.
- VALERA C. L. - ALEXANDER M. (1961): Nutrition and physiology of denitrifying bacteria. Plant Soil. 15. 268-280. p.

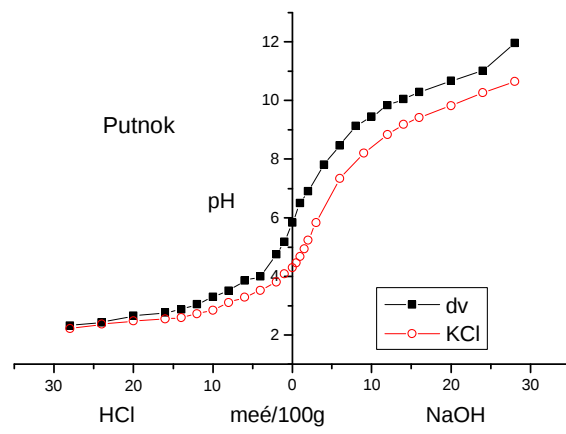
FÜGGELÉK

FÜGGELÉK I. A talajok titrálási görbéi. Sorrend a leiszapolható rész % szerint. dv: titrálás desztillált vízben, KCl: titrálás 1 mol/dm³ oldatban

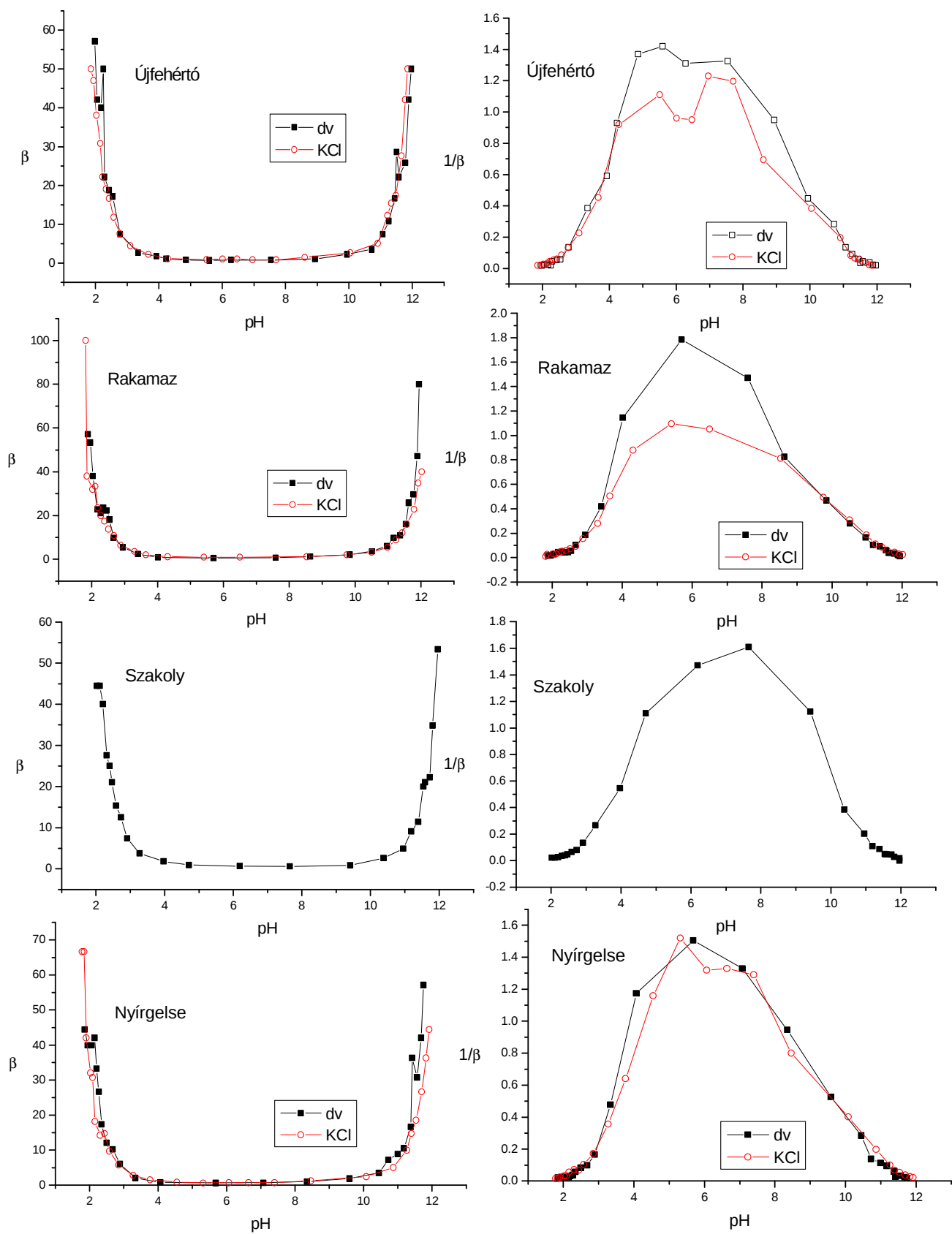


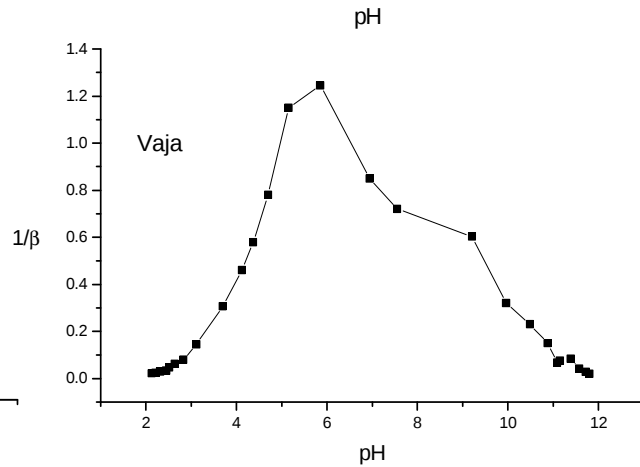
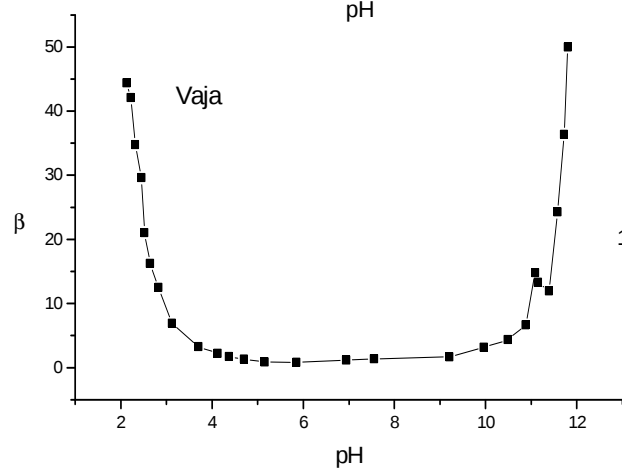
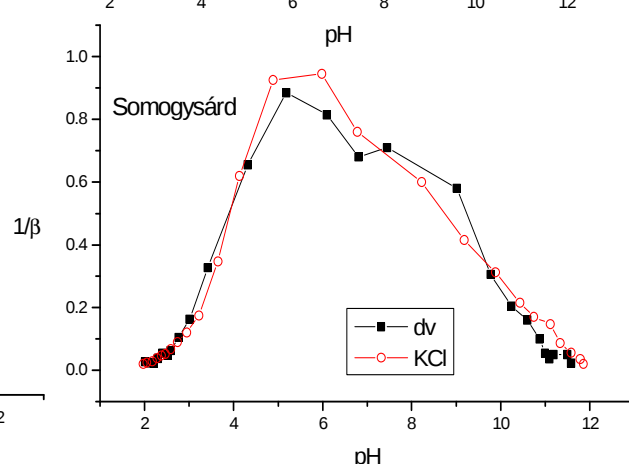
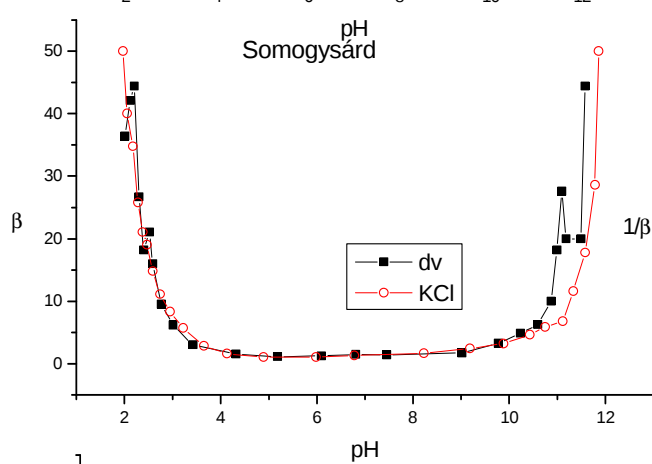
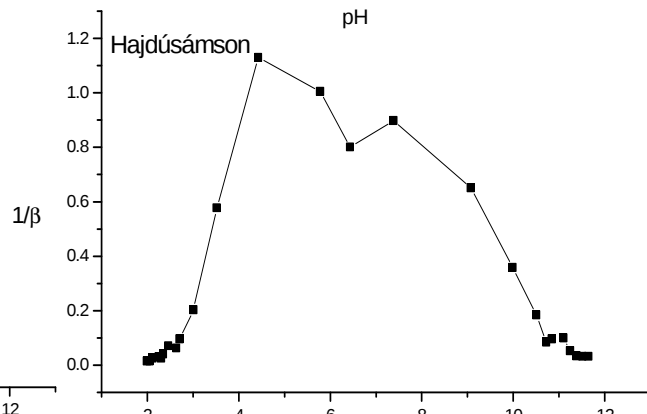
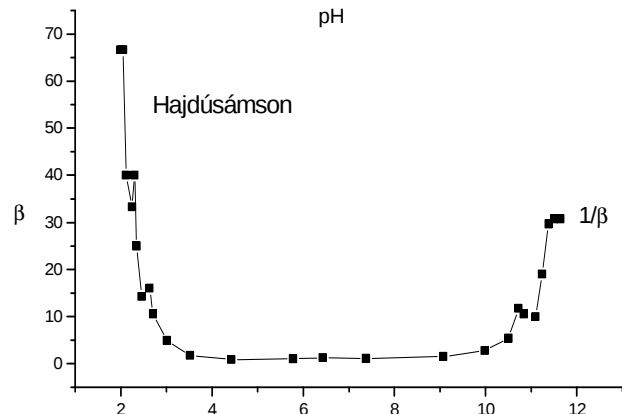
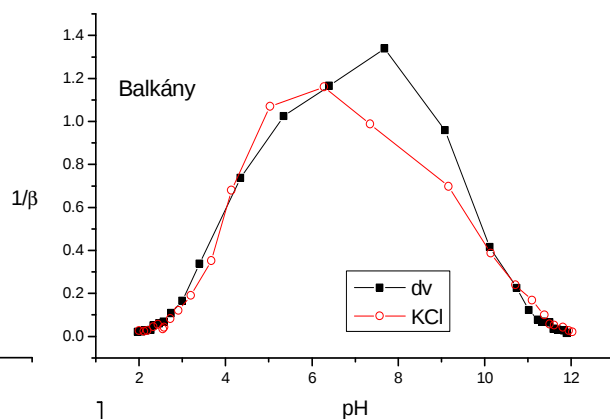
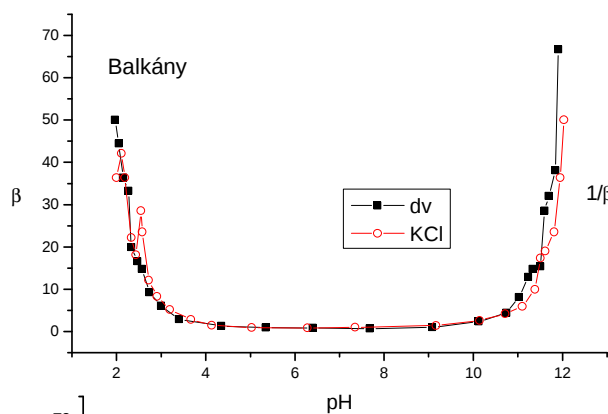


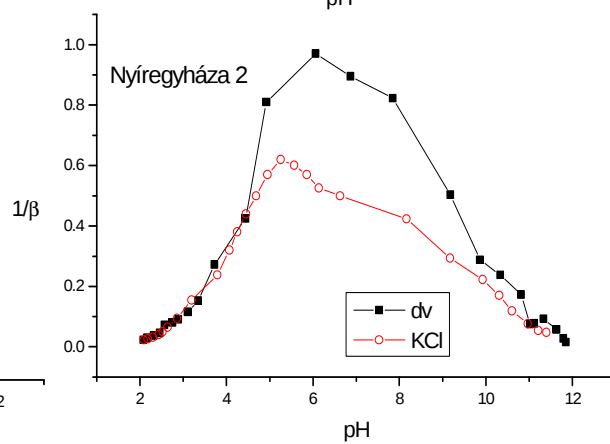
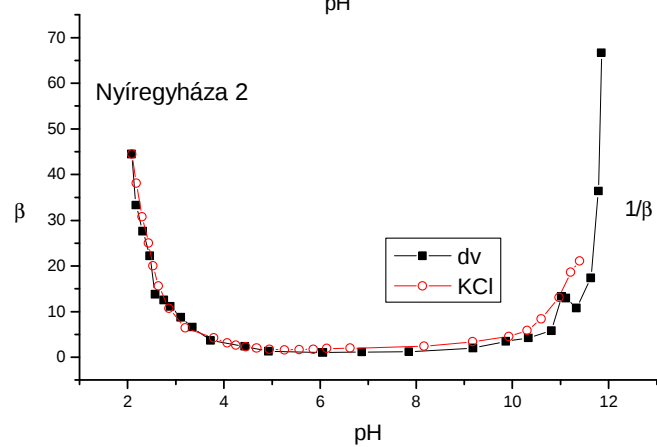
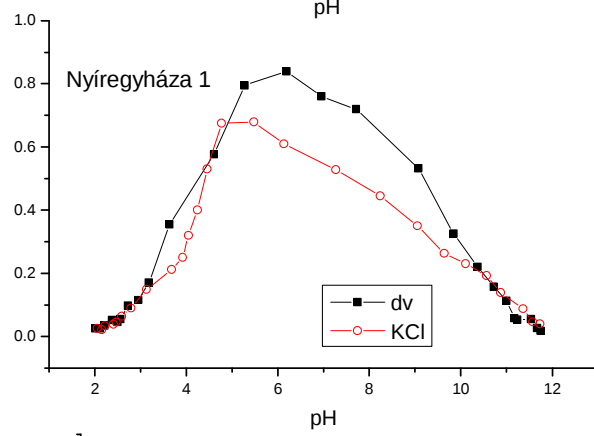
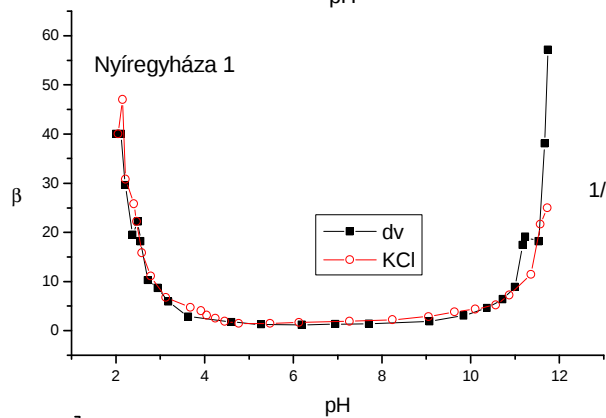
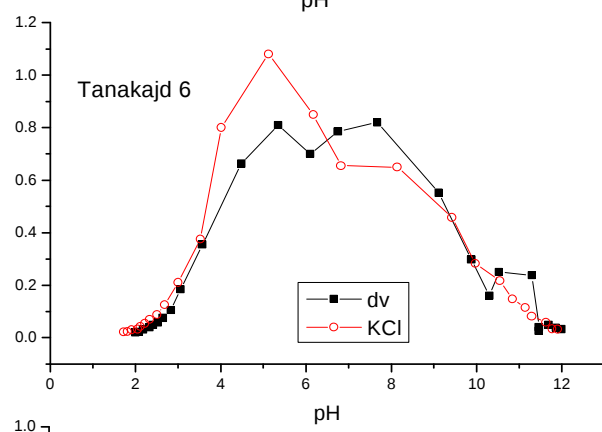
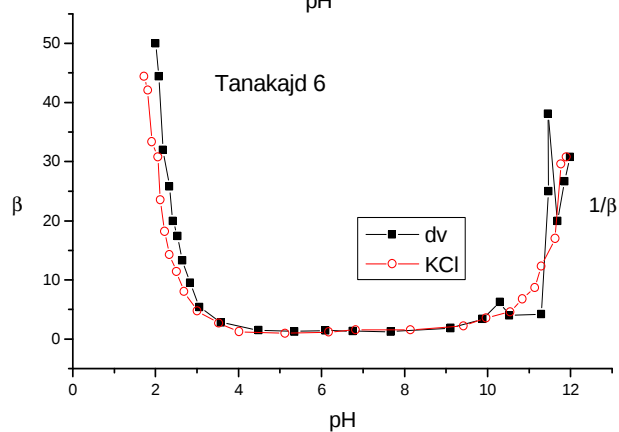
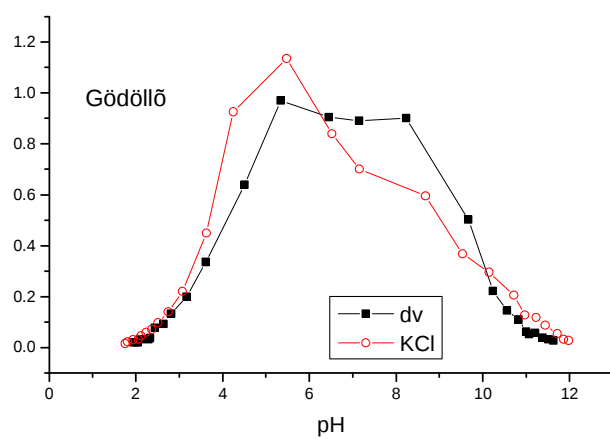
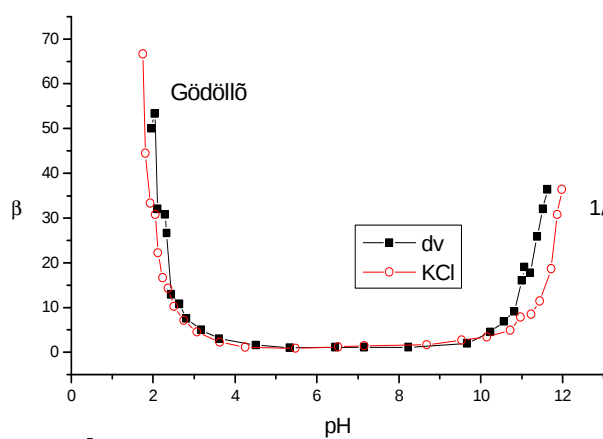


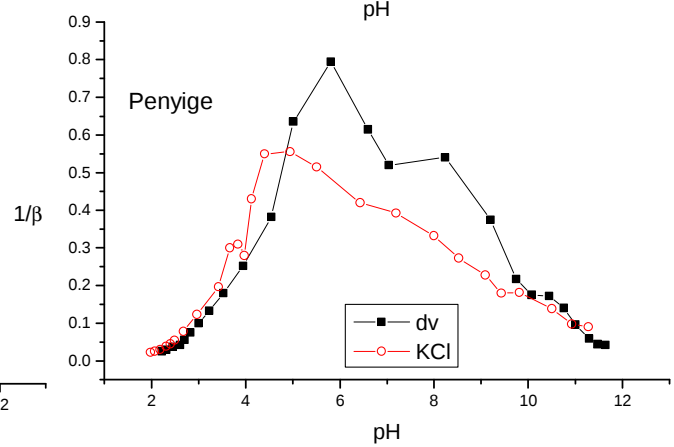
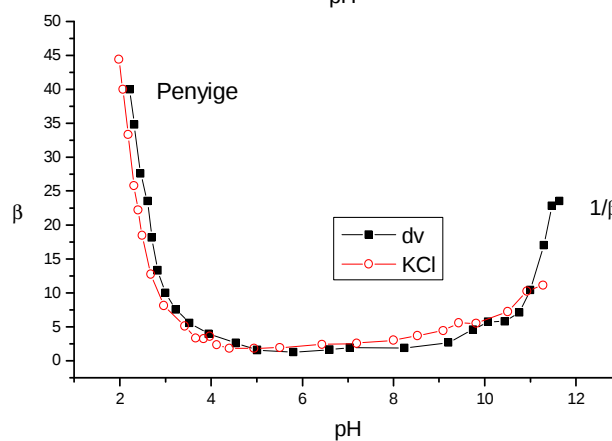
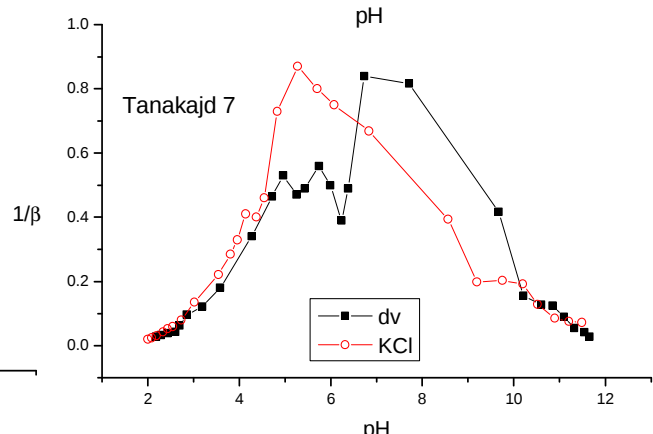
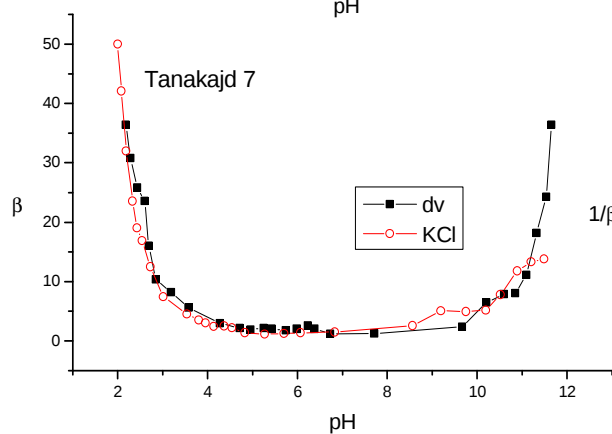
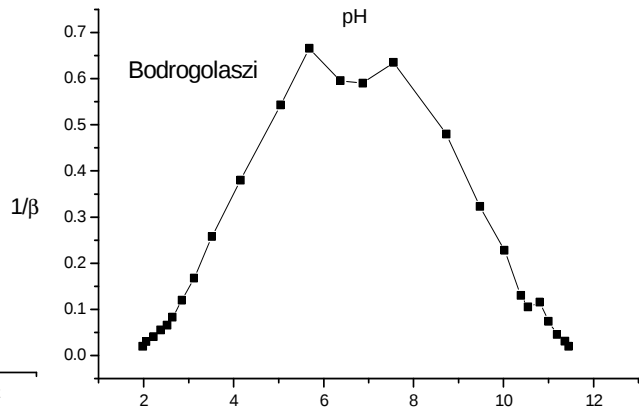
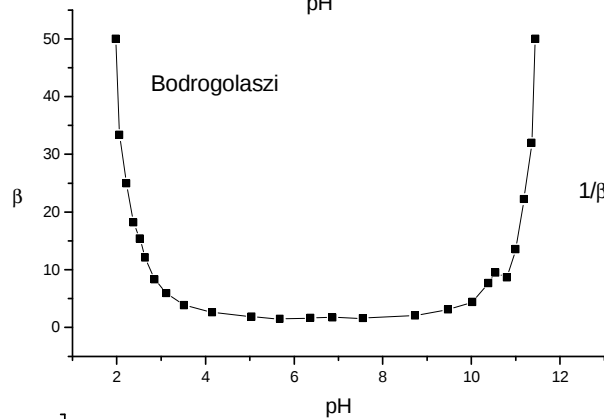
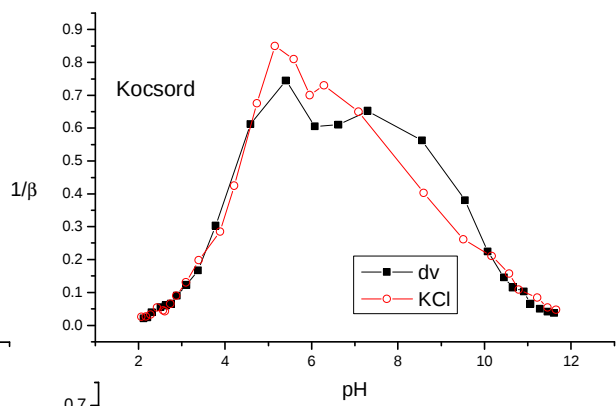
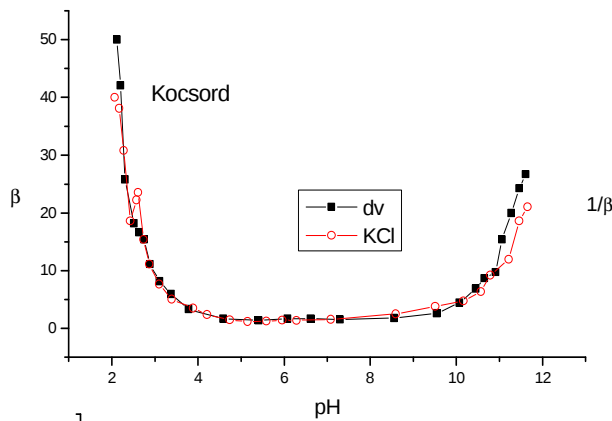


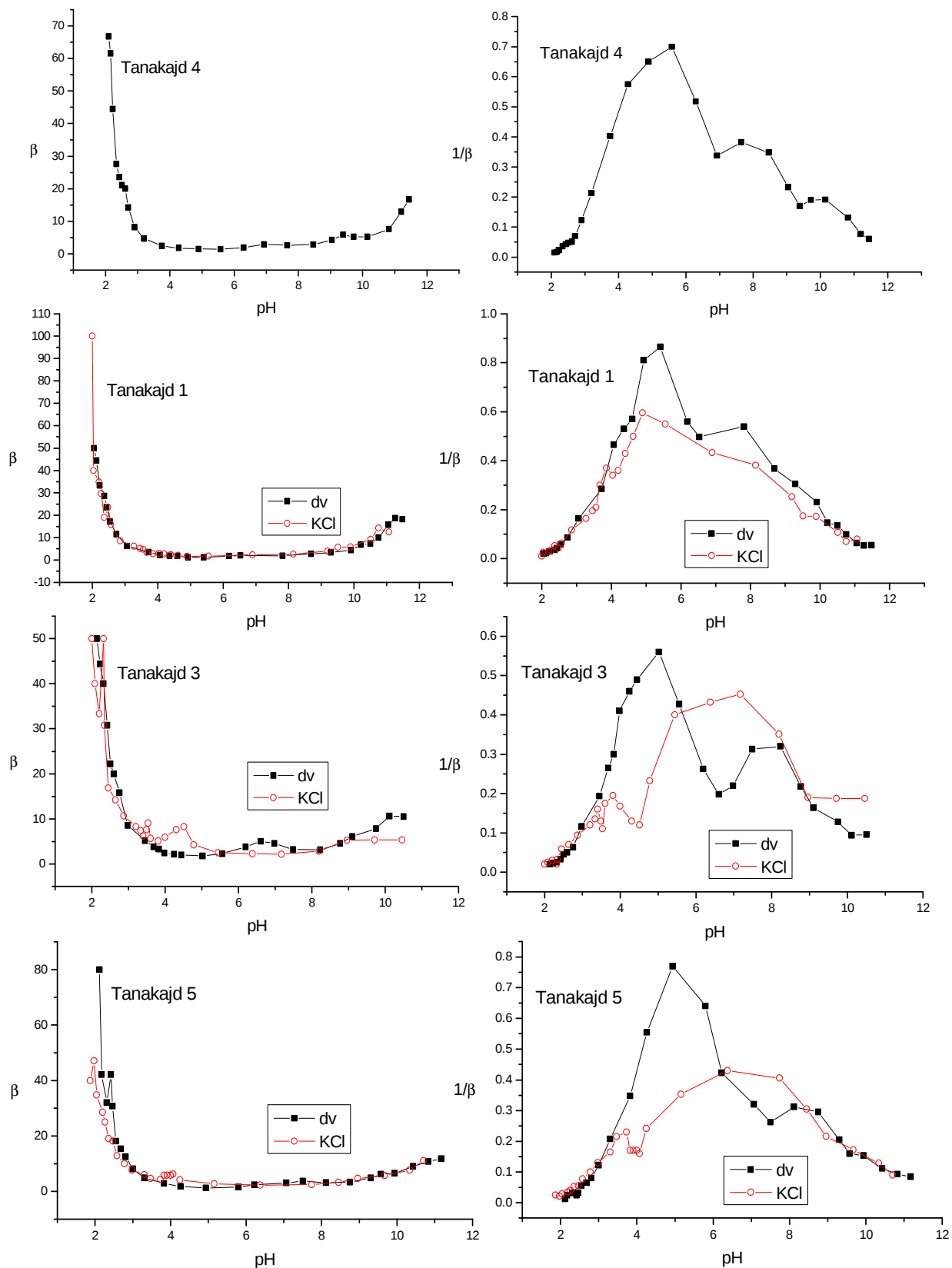
FÜGGELÉK II. A talajok puffer (β) és érzékenységi ($1/\beta$) görbéi. Sorrend a leiszapolható rész % szerint, dv: titrálás desztillált vízben, KCl: titrálás 1 mol/dm³ oldatban

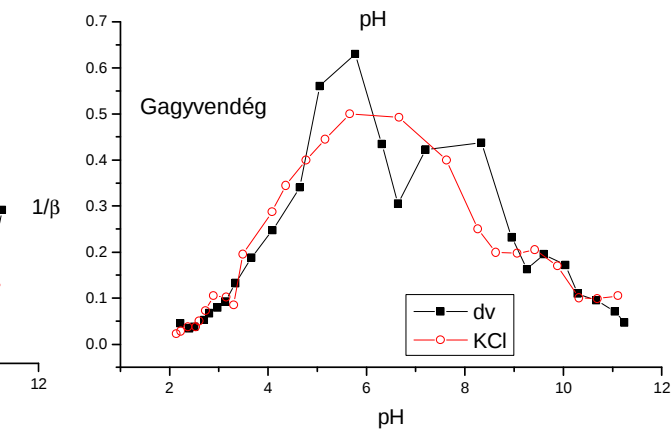
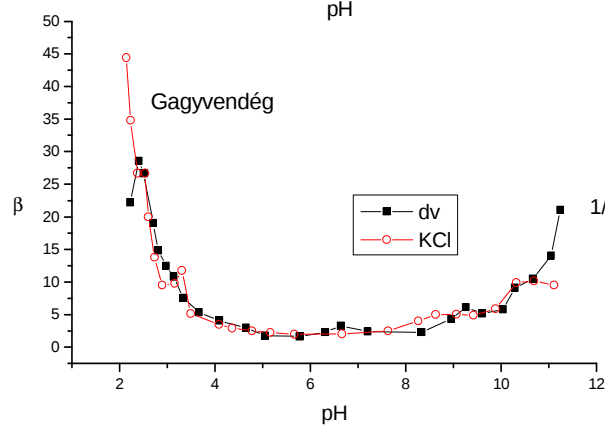
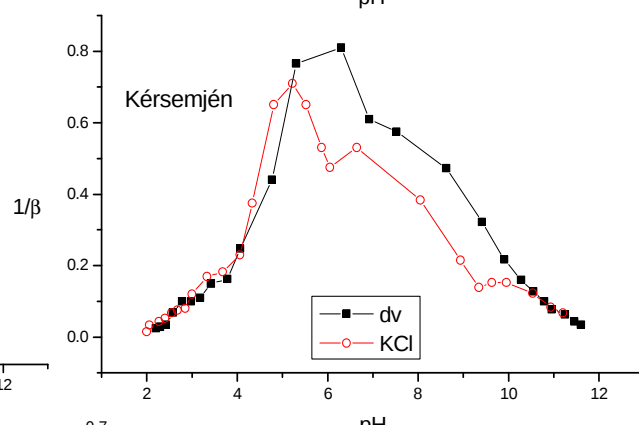
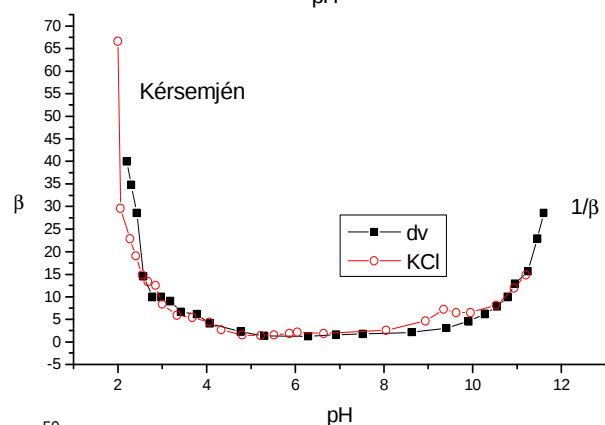
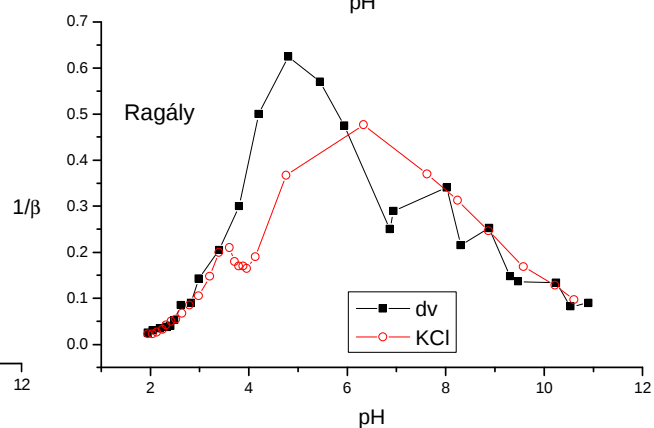
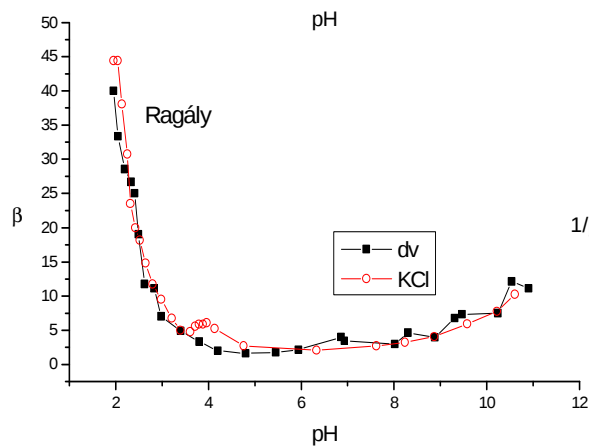
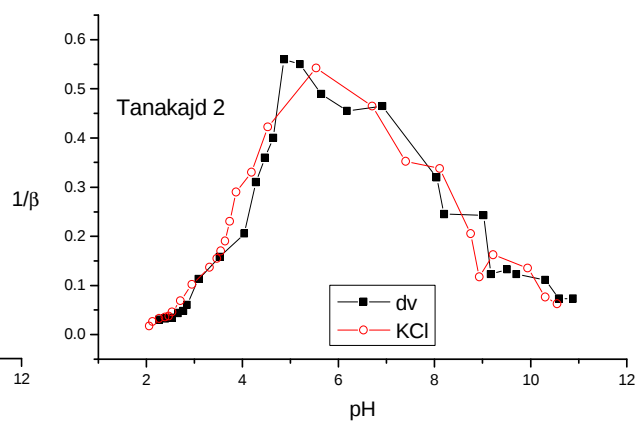
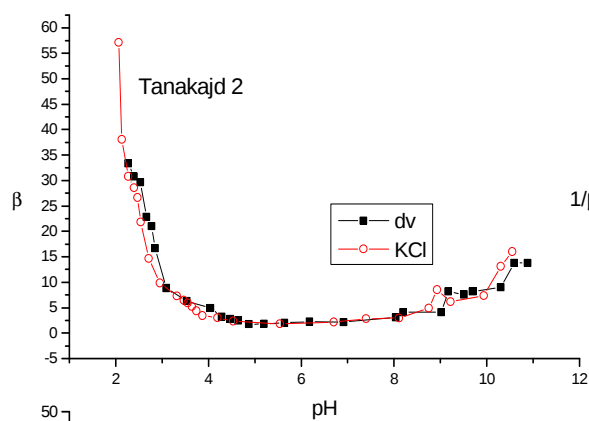


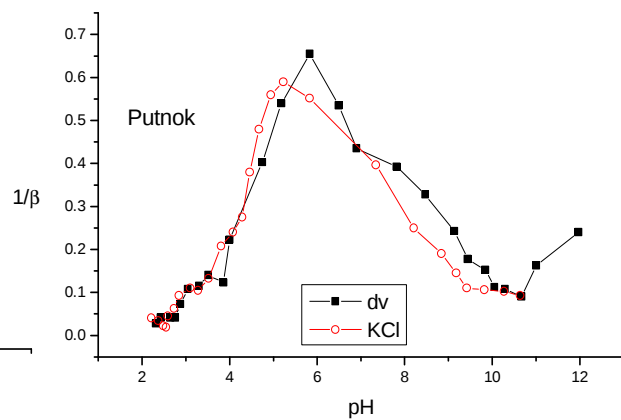
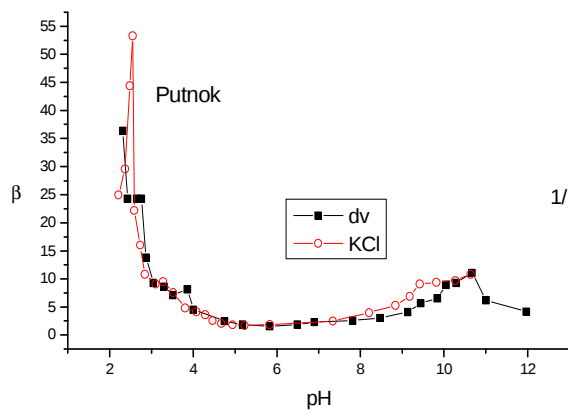












FÜGGELÉK III. A talajok pufferképessége (A) és érzékenysége (A2) az egyes terhelési

1. táblázat. A lúgos (desztillált víz háttér) titrálási görbék alatti terület és a vak görbe alatti terület különbsége (A) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		OH meé/100g											
1	Újfehértó	1,99	4,42	7,6	9,4	10,4	11,1	11,6	12,0	12,3	12,7	12,8	12,7
2	Rakamaz	2,21	4,75	8,3	10,4	11,8	12,7	13,3	13,7	14,0	14,3	14,4	14,4
3	Szakoly	2,03	4,16	6,4	7,6	8,2	8,7	8,9	9,1	9,2	9,2	9,1	8,9
4	Nyírgelse	2,48	5,43	9,5	12,0	13,6	14,9	15,9	16,7	17,3	18,4	19,4	20,1
5	Balkány	2,03	4,31	7,1	8,8	9,8	10,6	11,2	11,7	12,0	12,6	12,9	13,1
6	Hajdúsámson	3,06	6,81	12,4	15,8	18,1	20,0	21,6	23,0	24,0	25,9	27,5	28,9
7	Somogysárd	2,44	5,97	11,5	15,2	18,0	20,3	22,0	23,4	24,8	27,3	29,4	30,9
8	Vaja	2,50	5,91	11,2	14,5	16,8	18,5	19,7	20,8	21,7	22,8	23,7	24,3
9	Gödöllő	2,10	5,07	9,2	11,8	13,8	15,4	16,8	18,0	19,2	21,1	22,7	24,1
10	Tanakajd 6	2,56	6,01	11,3	14,8	17,4	19,6	21,0	21,5	22,0	22,8	23,1	23,1
11	Nyíregyháza 1	2,36	5,69	10,9	14,5	17,1	19,0	20,5	21,7	22,7	24,3	25,3	26,1
12	Nyíregyháza 2	2,36	5,66	10,7	14,1	16,7	18,6	20,0	21,2	22,1	23,3	23,9	24,3
13	Kocsord	2,66	6,36	12,5	16,9	20,1	22,6	24,7	26,5	27,9	30,3	32,3	33,8
14	Bodrogolaszi	2,35	5,80	11,6	15,8	19,1	21,8	24,0	26,0	27,6	30,4	32,7	34,7
15	Tanakajd 7	2,96	7,18	14,0	18,4	21,5	24,1	26,4	28,3	29,7	32,0	33,7	35,0
16	Penyige	2,73	6,57	13,3	18,4	22,2	25,4	28,1	30,2	31,9	34,4	36,3	37,7
17	Tanakajd 4	3,82	8,54	17,3	25,2	31,9	37,5	42,2	46,4	50,0	55,1	58,5	60,9
18	Tanakajd 1	3,13	7,43	15,1	21,1	25,9	29,7	32,8	35,4	37,6	41,1	43,9	46,0
19	Tanakajd 3	4,27	9,64	19,9	29,6	38,8	47,4	54,8	61,2	66,7	76,1	83,8	90,2
20	Tanakajd 5	3,61	8,26	17,0	24,9	32,1	38,3	43,4	47,8	51,8	58,1	63,0	66,7
21	Tanakajd 2	3,50	8,25	17,2	24,7	31,3	37,1	42,1	46,7	50,9	58,0	63,7	68,4
22	Ragály	3,78	8,74	18,0	26,7	34,5	41,2	47,2	52,3	57,0	64,7	70,5	75,3
23	Kérsejmén	2,23	5,67	11,6	16,0	19,5	22,3	24,7	26,7	28,4	31,1	33,1	34,6
24	Gagyvendégi	2,86	7,04	15,2	22,2	27,7	32,5	36,9	40,5	43,6	48,8	52,8	55,8
25	Putnok	2,73	6,70	14,0	20,2	25,4	29,9	33,8	37,2	40,3	45,5	49,5	51,2

2. táblázat. A lúgos (desztillált víz háttér) titrálás pH-változás görbéje alatti terület (A2) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		OH meé/100g											
1	Újfehértó	0,59	2,45	8,58	16,5	25,6	35,1	45,1	55,3	65,6	86,9	109	131
2	Rakamaz	0,85	3,08	9,78	18,3	28,0	38,4	49,1	60,3	71,7	94,9	119	143
3	Szakoly	0,73	3,07	10,4	19,4	29,2	39,4	49,9	60,7	71,6	94,0	117	140
4	Nyírgelse	0,62	2,48	8,72	17,1	26,5	36,6	47,1	57,9	69,0	91,6	115	138
5	Balkány	0,76	2,98	9,86	18,4	27,8	37,8	48,0	58,5	69,3	91,2	114	136
6	Hajdúsámson	0,54	2,10	7,85	16,2	26,0	36,5	47,4	58,6	70,2	94,1	118	143
7	Somogysárd	0,30	1,22	5,26	11,6	19,2	27,6	36,6	46,1	55,7	75,4	96	117
8	Vaja	0,49	1,78	6,62	13,9	22,4	31,8	41,9	52,2	62,8	84,9	108	131
9	Gödöllő	0,31	1,46	6,28	13,1	20,8	29,1	37,9	46,9	56,1	75,1	95	115
10	Tanakajd 6	0,36	1,54	6,26	13,2	21,3	30,1	39,8	50,5	61,4	83,6	107	130
11	Nyíregyháza 1	0,37	1,48	5,82	12,3	20,1	28,7	38,0	47,7	57,7	78,3	100	122
12	Nyíregyháza 2	0,29	1,35	5,78	12,2	19,8	28,3	37,6	47,1	56,9	77,7	99	121
13	Kocsord	0,33	1,33	5,26	11,4	19,1	27,7	36,9	46,6	56,6	77,5	99	121
14	Bodrogolaszi	0,28	1,17	4,81	10,4	17,2	25,0	33,3	42,0	51,1	70,2	90	110
15	Tanakajd 7	0,25	0,94	4,72	11,3	19,5	28,4	37,9	47,8	58,3	80,2	103	126
16	Penyige	0,39	1,38	5,00	10,8	18,1	26,2	35,1	44,6	54,7	76,0	98	121
17	Tanakajd 4	0,45	1,71	5,58	10,8	17,6	25,7	34,8	44,5	55,0	78,2	104	130
18	Tanakajd 1	0,36	1,26	4,69	10,3	17,3	25,6	34,8	44,6	54,9	76,7	99	123
19	Tanakajd 3	0,35	1,31	4,40	8,5	13,5	19,3	26,3	34,7	43,9	64,3	87	111
20	Tanakajd 5	0,47	1,61	5,16	10,0	15,9	23,0	31,3	40,4	50,2	71,5	95	119
21	Tanakajd 2	0,19	0,84	3,42	7,9	13,6	20,3	28,0	36,1	44,8	63,8	85	106
22	Ragály	0,28	1,09	4,11	8,1	13,3	19,8	27,2	35,7	44,7	64,5	87	110
23	Kérsején	0,20	0,90	4,00	9,0	15,3	22,4	30,2	38,5	47,2	65,5	85	105
24	Gagyvendégi	0,22	0,83	2,93	6,7	12,3	18,7	25,8	33,7	42,3	60,8	81	102
25	Putnok	0,28	1,03	3,87	8,3	14,0	20,7	28,1	36,1	44,6	62,7	82	105

3. táblázat. A lúgos (1mol/dm³ KCl oldat háttér) titrálási görbék alatti terület és a vak görbe alatti terület különbsége (A) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		OH meé/100g											
1	Újfehértó	2,71	6,21	11,1	14,4	16,5	17,8	18,8	19,6	20,3	21,3	22,1	22,9
2	Rakamaz	3,83	8,40	15,2	19,4	21,9	23,4	24,4	25,1	25,6	26,3	26,5	26,6
3	Szakoly												
4	Nyírgelse	3,39	7,23	12,4	15,8	17,9	19,2	20,2	20,9	21,5	22,3	23,0	23,4
5	Balkány	3,09	6,80	12,2	15,3	17,2	18,4	19,1	19,6	20,0	20,5	20,7	20,7
6	Hajdúsámson												
7	Somogyárd	3,27	7,42	14,3	19,3	23,0	25,7	27,8	29,3	30,4	31,9	32,8	33,5
8	Vaja												
9	Gödöllő	2,58	6,27	12,3	16,5	19,6	21,7	23,2	24,4	25,3	26,3	26,8	27,1
10	Tanakajd 6	2,93	6,96	13,9	18,8	22,1	24,6	26,4	27,8	28,9	30,4	31,3	31,9
11	Nyíregyháza 1	3,55	8,27	16,8	23,7	29,1	33,5	36,9	39,6	41,7	44,6	46,4	47,8
12	Nyíregyháza 2	3,45	8,12	16,7	23,9	29,6	34,3	38,2	41,4	44,0	48,2	51,5	54,2
13	Kocsord	3,55	8,12	16,0	22,2	27,2	31,2	34,6	37,2	39,4	42,7	45,0	46,8
14	Bodrogolaszi												
15	Tanakajd 7	3,84	8,68	17,0	23,5	28,7	33,3	37,4	40,8	43,6	48,2	51,7	54,3
16	Penyige	4,02	9,32	19,3	28,1	35,6	42,1	47,7	52,6	56,8	63,6	68,4	72,0
17	Tanakajd 4												
18	Tanakajd 1	4,50	10,3	21,3	30,8	38,9	45,7	51,2	55,9	60,0	66,5	71,7	76,0
19	Tanakajd 3	5,01	11,6	25,2	38,8	52,3	65,1	76,5	86,3	94,5	107	117	125
20	Tanakajd 5	4,88	11,4	24,7	37,5	49,1	59,3	68,0	75,2	81,3	91,3	99,0	104
21	Tanakajd 2	4,67	10,8	22,6	32,8	41,5	49,0	55,3	61,0	66,4	75,4	82,6	88,9
22	Ragály	5,00	11,6	25,2	38,6	50,8	61,2	70,0	77,5	83,9	94,4	102	109
23	Kérsemjén	3,49	8,19	16,8	24,1	30,2	35,4	40,2	44,6	48,5	54,9	59,7	63,4
24	Gagyvendégi	3,76	8,88	18,4	26,6	33,4	39,6	45,1	50,0	54,2	61,1	66,8	71,2
25	Putnok	4,25	9,83	20,1	28,9	36,4	43,0	48,9	54,3	59,2	68,1	75,6	81,7

4. táblázat. A lúgos (1mol/dm³ KCl oldat háttér) titrálás pH-változás görbéje alatti terület (A2) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		OH meé/100g											
1	Újfehértó	0,48	1,97	7,91	16,0	25,6	36,2	47,4	58,9	70,7	94,8	120	145
2	Rakamaz	0,53	2,12	8,43	18,0	29,5	42,3	55,8	69,7	84,0	113	143	174
3	Szakoly												
4	Nyírgelse	0,74	2,85	10,3	20,3	31,8	44,3	57,4	70,9	84,7	113	142	171
5	Balkány	0,66	2,52	9,11	18,5	29,4	41,3	53,9	66,8	80,0	107	135	163
6	Hajdúsámson												
7	Somogyárd	0,54	2,02	7,22	14,8	24,1	34,6	46,0	58,0	70,7	96,9	124	152
8	Vaja												
9	Gödöllő	0,39	1,49	5,85	12,6	20,8	30,2	40,4	51,1	62,3	85,7	110	135
10	Tanakajd 6	0,39	1,50	5,68	12,5	21,1	30,8	41,4	52,6	64,3	88,6	114	140
11	Nyíregyháza 1	0,32	1,29	5,01	10,8	18,4	27,5	37,5	48,5	60,2	85,3	112	139
12	Nyíregyháza 2	0,31	1,22	4,59	10,0	17,1	25,5	34,9	45,2	56,3	79,6	104	130
13	Kocsord	0,40	1,58	6,07	12,7	21,0	30,4	40,7	51,9	63,7	88,7	115	142
14	Bodrogolaszi												
15	Tanakajd 7	0,33	1,47	5,96	12,8	21,3	30,6	40,6	51,5	63,1	87,8	114	141
16	Penyige	0,25	1,02	4,06	8,8	15,1	22,7	31,4	41,0	51,4	74,2	99	126
17	Tanakajd 4												
18	Tanakajd 1	0,17	0,77	3,69	8,5	15,1	23,2	32,9	43,5	54,8	79,4	106	133
19	Tanakajd 3	0,11	0,41	1,50	3,1	5,2	8,2	12,8	19,2	27,3	47,2	70	96
20	Tanakajd 5	0,08	0,32	1,38	3,6	7,2	12,5	19,5	28,2	38,1	60,4	85	113
21	Tanakajd 2	0,15	0,61	2,88	7,3	13,6	21,3	30,4	40,3	50,6	73,3	98	124
22	Ragály	0,07	0,31	1,31	3,1	6,4	11,7	18,8	27,4	37,3	59,6	85	112
23	Kérsemjén	0,30	1,21	4,59	9,9	16,8	24,7	33,3	42,4	52,2	73,4	97	121
24	Gagyvendégi	0,21	0,88	3,72	8,5	14,9	22,4	30,6	39,6	49,4	70,8	94	119
25	Putnok	0,21	0,91	4,02	9,2	15,9	23,8	32,6	42,1	52,2	73,7	97	122

5. táblázat. A savas (desztillált víz háttér) titrálási görbék alatti terület és a vak görbe alatti terület különbsége (A) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		H meé/100g											
1	Újfehértó	1,00	2,10	3,19	3,78	4,12	4,41	4,67	4,84	4,96	5,26	5,50	5,64
2	Rakamaz	0,20	0,70	1,27	1,54	1,69	1,87	2,01	2,10	2,13	2,01	1,81	1,59
3	Szakoly	0,89	2,01	3,45	4,28	4,86	5,37	5,76	6,08	6,37	6,85	7,27	7,61
4	Nyírgelse	0,23	0,73	1,16	1,38	1,50	1,54	1,49	1,40	1,34	1,22	1,04	0,73
5	Balkány	1,43	3,06	5,01	6,06	6,74	7,24	7,61	7,86	8,04	8,34	8,54	8,66
6	Hajdúsámson	0,74	1,50	2,23	2,60	2,88	3,16	3,30	3,40	3,53	3,71	3,83	3,99
7	Somogysárd	1,01	2,55	4,49	5,57	6,29	6,84	7,28	7,65	7,93	8,39	8,83	9,17
8	Vaja	0,62	1,80	3,51	4,78	5,76	6,62	7,35	7,96	8,51	9,51	10,4	11,2
9	Gödöllő	1,29	3,00	5,32	6,75	7,67	8,31	8,72	8,94	9,14	9,40	9,50	9,58
10	Tanakajd 6	1,20	2,90	5,15	6,43	7,26	7,92	8,42	8,81	9,13	9,61	9,93	10,2
11	Nyíregyháza 1	1,15	2,87	5,30	6,76	7,83	8,69	9,30	9,81	10,3	10,9	11,3	11,7
12	Nyíregyháza 2	0,82	2,29	4,65	6,37	7,77	8,96	9,93	10,7	11,3	12,3	13,1	13,7
13	Kocsord	1,24	3,16	6,01	7,82	9,25	10,4	11,4	12,2	12,9	14,0	14,9	15,6
14	Bodrogolaszi	1,49	3,63	7,02	9,34	10,9	12,1	12,9	13,5	14,0	14,6	15,0	15,2
15	Tanakajd 7	0,90	2,66	5,51	7,78	9,62	11,2	12,5	13,4	14,3	15,7	17,1	18,1
16	Penyige	0,84	2,40	5,09	7,22	8,92	10,3	11,5	12,5	13,4	14,9	16,3	17,4
17	Tanakajd 4	0,11	0,91	2,06	2,81	3,36	3,88	4,34	4,72	5,08	5,68	6,26	6,86
18	Tanakajd 1	0,39	1,53	3,23	4,44	5,28	5,97	6,51	6,94	7,33	7,99	8,51	8,95
19	Tanakajd 3		0,31	1,44	2,36	3,11	3,82	4,45	5,00	5,50	6,44	7,32	8,12
20	Tanakajd 5	0,06	0,90	2,23	3,18	3,93	4,61	5,17	5,63	6,09	7,01	7,76	8,43
21	Tanakajd 2	0,32	1,57	3,88	5,93	7,64	9,05	10,2	11,3	12,3	14,2	15,8	17,2
22	Ragály		0,68	2,08	3,11	3,86	4,50	4,94	5,29	5,61	6,11	6,39	6,47
23	Kérsemjén	1,13	2,95	5,99	8,49	10,6	12,4	13,9	15,1	16,1	17,5	18,8	19,9
24	Gagyvendégi	0,80	2,43	5,37	7,77	9,71	11,4	12,8	14,0	15,1	17,0	18,6	19,9
25	Putnok	0,89	2,64	5,59	8,10	10,4	12,4	14,1	15,5	16,7	18,9	20,9	22,5

6. táblázat. A savas (desztillált víz háttér) titrálás pH-változás görbéje alatti terület (A2) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		H meé/100g											
1	Újfehértó	0,63	2,51	7,99	14,4	21,4	28,7	36,1	43,8	51,6	67,6	83,9	100
2	Rakamaz	0,75	2,56	7,24	12,7	18,5	24,5	30,8	37,2	43,8	57,4	71,5	85,9
3	Szakoly	0,74	2,59	7,73	13,9	20,7	27,7	35,1	42,6	50,2	66,0	82,1	98,6
4	Nyírgelse	0,73	2,56	7,39	12,9	18,8	25,0	31,4	38,0	44,7	58,4	72,5	87,0
5	Balkány	0,64	2,42	7,93	14,8	22,3	30,3	38,5	46,9	55,6	73,3	91,4	109
6	Hajdúsámson	0,89	3,12	8,99	15,7	22,7	30,0	37,6	45,4	53,2	69,3	85,8	102
7	Somogysárd	0,40	1,62	5,82	11,3	17,5	24,1	30,9	37,9	45,2	60,0	75,3	90,9
8	Vaja	0,56	1,91	5,88	10,7	16,2	22,0	28,1	34,4	40,9	54,3	68,2	82,5
9	Gödöllő	0,52	1,96	6,58	12,5	19,3	26,6	34,3	42,2	50,3	67,0	84,2	101
10	Tanakajd 6	0,41	1,67	5,96	11,7	18,1	25,0	32,2	39,6	47,2	62,8	79,0	95,5
11	Nyíregyháza 1	0,44	1,66	5,73	11,2	17,4	24,0	31,0	38,3	45,7	61,1	77,1	93,4
12	Nyíregyháza 2	0,45	1,60	5,10	9,7	14,9	20,5	26,6	32,9	39,5	53,3	67,6	82,5
13	Kocsord	0,40	1,46	5,21	10,5	16,4	22,8	29,5	36,5	43,8	59,0	74,7	90,9
14	Bodrogolaszi	0,37	1,43	5,08	10,3	16,5	23,3	30,7	38,4	46,3	62,8	79,9	97,5
15	Tanakajd 7	0,28	1,05	3,88	7,7	12,3	17,4	23,0	28,9	35,1	48,0	61,5	75,5
16	Penyige	0,40	1,42	4,53	8,7	13,5	18,9	24,6	30,7	37,0	50,1	63,7	77,9
17	Tanakajd 4	0,39	1,44	4,61	8,6	13,1	17,9	22,9	28,1	33,4	44,5	56,0	67,7
18	Tanakajd 1	0,41	1,44	4,67	8,9	13,7	18,9	24,5	30,2	36,2	48,4	61,2	74,3
19	Tanakajd 3	0,31	1,04	3,22	6,1	9,4	13,0	16,8	20,8	25,0	33,8	42,9	52,5
20	Tanakajd 5	0,37	1,33	4,20	7,9	12,1	16,6	21,4	26,4	31,5	42,0	53,1	64,5
21	Tanakajd 2	0,27	0,95	3,14	6,0	9,6	13,7	18,1	22,8	27,6	37,9	48,6	59,9
22	Ragály	0,26	0,98	3,22	6,3	9,9	13,9	18,2	22,8	27,5	37,3	47,7	58,6
23	Kérsemjén	0,40	1,45	4,79	9,1	14,1	19,7	25,7	32,1	38,9	53,3	68,2	83,5
24	Gagyvendégi	0,31	1,13	3,73	7,3	11,7	16,5	21,8	27,3	33,2	45,4	58,3	71,8
25	Putnok	0,27	1,03	3,72	7,3	11,4	16,0	21,1	26,6	32,4	44,5	57,2	70,6

7. táblázat. A savas (1mol/dm^3 KCl oldat háttér) titrálási görbék alatti terület és a vak görbe alatti terület különbsége (A) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		H meé/100g											
1	Újfehértó	0,92	1,72	2,73	3,27	3,59	3,80	3,94	4,02	4,04	4,02	3,94	3,78
2	Rakamaz		0,29	0,71	0,94	1,11	1,22	1,27	1,27	1,22	1,12	0,88	0,48
3	Szakoly												
4	Nyírgelse	0,18	0,52	0,88	0,98	0,98	0,94	0,79	0,49	0,18			
5	Balkány	0,65	1,38	2,49	3,27	3,88	4,39	4,90	5,42	5,84	6,50	7,08	7,54
6	Hajdúsámson												
7	Somogysárd	0,54	1,25	2,36	3,20	3,87	4,41	4,85	5,23	5,54	6,06	6,48	6,76
8	Vaja												
9	Gödöllő	0,76	1,53	2,47	2,96	3,20	3,28	3,25	3,13	2,95	2,53	1,99	1,35
10	Tanakajd 6	0,46	1,05	1,81	2,16	2,32	2,36	2,29	2,15	1,96	1,50	0,92	0,22
11	Nyíregyháza 1	0,49	1,38	3,02	4,32	5,33	6,14	6,83	7,42	7,95	8,83	9,55	10,2
12	Nyíregyháza 2	0,72	1,80	3,66	5,12	6,27	7,22	8,02	8,72	9,34	10,4	11,4	12,2
13	Kocsord	0,49	1,36	2,88	4,04	4,99	5,81	6,54	7,25	7,90	8,94	9,82	10,5
14	Bodrogolaszi												
15	Tanakajd 7	0,38	1,18	2,55	3,61	4,44	5,13	5,72	6,22	6,63	7,29	7,80	8,21
16	Penyige	0,17	0,82	1,95	2,85	3,56	4,14	4,63	5,05	5,41	6,01	6,49	6,83
17	Tanakajd 4												
18	Tanakajd 1		0,27	1,08	1,74	2,24	2,62	3,02	3,40	3,69	4,25	4,71	5,03
19	Tanakajd 3			0,44	1,07	1,64	2,14	2,55	2,87	3,18	3,84	4,38	4,78
20	Tanakajd 5			0,35	0,78	1,12	1,38	1,59	1,74	1,85	1,95	1,95	1,87
21	Tanakajd 2		0,15	1,04	1,85	2,57	3,21	3,78	4,32	4,83	5,77	6,55	7,17
22	Ragály			0,07	0,51	0,92	1,29	1,61	1,88	2,10	2,48	2,80	3,02
23	Kérsején	0,54	1,56	3,54	5,22	6,53	7,59	8,50	9,26	9,87	10,8	11,5	11,8
24	Gagyvendégi	0,61	1,65	3,46	4,92	6,35	7,60	8,60	9,46	10,2	11,7	12,8	13,8
25	Putnok	0,23	1,00	2,57	4,04	5,40	6,55	7,50	8,35	9,14	10,8	12,5	13,9

8. táblázat. A savas (1mol/dm^3 KCl oldat háttér) titrálás pH-változás görbéje alatti terület (A2) különböző terhelési szinteknél

Sor-szám	Származási hely	Terhelés											
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24	28
		H meé/100g											
1	Újfehértó	0,60	2,11	6,32	11,4	17,1	23,1	29,3	35,7	42,3	55,9	69,9	84,3
2	Rakamaz	0,31	1,11	3,47	6,45	9,80	13,4	17,3	21,4	25,6	34,4	43,7	53,4
3	Szakoly												
4	Nyírgelse	0,38	1,39	4,33	7,96	12,0	16,3	20,9	25,8	30,8	41,1	51,7	62,6
5	Balkány	0,48	1,68	5,01	9,10	13,7	18,6	23,6	28,8	34,3	45,6	57,4	69,6
6	Hajdúsámson												
7	Somogysárd	0,38	1,38	4,29	7,90	12,0	16,4	21,2	26,1	31,2	41,9	53,0	64,5
8	Vaja												
9	Gödöllő	0,49	1,77	5,51	10,1	15,3	20,9	26,7	32,8	39,1	52,0	65,4	79,2
10	Tanakajd 6	0,42	1,51	4,69	8,71	13,2	18,1	23,2	28,6	34,2	45,6	57,6	69,9
11	Nyíregyháza 1	0,25	0,89	2,92	5,71	9,10	12,9	17,0	21,4	25,9	35,5	45,6	56,0
12	Nyíregyháza 2	0,26	0,95	3,23	6,34	10,1	14,2	18,7	23,4	28,4	38,7	49,5	60,8
13	Kocsord	0,25	0,91	3,05	5,98	9,43	13,2	17,3	21,6	26,0	35,4	45,3	55,7
14	Bodrogolaszi												
15	Tanakajd 7	0,19	0,76	2,71	5,40	8,63	12,2	16,1	20,2	24,5	33,6	43,3	53,3
16	Penyige	0,21	0,73	2,55	5,02	7,99	11,3	14,9	18,7	22,7	31,1	40,0	49,3
17	Tanakajd 4												
18	Tanakajd 1	0,18	0,64	2,14	4,21	6,75	9,6	12,7	15,9	19,3	26,5	34,1	42,2
19	Tanakajd 3	0,06	0,24	1,01	2,23	3,82	5,7	7,9	10,3	12,8	18,1	23,9	30,1
20	Tanakajd 5	0,12	0,45	1,59	3,25	5,31	7,7	10,3	13,1	16,0	22,4	29,2	36,4
21	Tanakajd 2	0,11	0,41	1,46	3,02	4,98	7,2	9,8	12,4	15,3	21,4	28,0	35,0
22	Ragály	0,10	0,38	1,35	2,74	4,47	6,5	8,7	11,1	13,7	19,3	25,2	31,6
23	Kérsején	0,19	0,69	2,35	4,74	7,81	11,4	15,2	19,4	23,8	33,3	43,4	54,1
24	Gagyvendégi	0,22	0,80	2,83	5,64	8,79	12,4	16,3	20,6	25,1	34,5	44,5	54,9
25	Putnok	0,13	0,51	1,84	3,70	5,98	8,7	11,8	15,1	18,7	25,9	33,5	41,7