

La determinazione del pH

Claudio Marzadori, Claudio Ciavatta

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali (DiSTA)

Università di Bologna

Bologna 31/03/2011

La revisione dei metodi ufficiali di analisi chimiche
del suolo: aspetti chimici, ambientali ed
interpretazione agronomica

A cura di:



ASSOCIAZIONE
ITALIANA
DEI LABORATORI
PUBBLICI
AGROCHIMICI



S.I.L.P.A.



ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

IL PRESENTE MATERIALE È RISERVATO AL PERSONALE DELL'UNIVERSITÀ DI BOLOGNA E NON PUÒ ESSERE UTILIZZATO AI TERMINI DI LEGGE DA ALTRE PERSONE O PER FINI NON ISTITUZIONALI



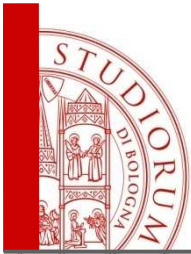
Il pH una proprietà fondamentale del suolo

- Seleziona la flora
- Influenza la struttura delle comunità microbiche
- Influenza i cicli biogeochimici degli elementi
- Influenza gli equilibri di solubilità e precipitazione degli elementi
- Fornisce indicazioni su possibili carenze, sulla speciazione e sulla tossicità potenziale di alcuni elementi



Da cosa dipende la reazione del suolo?

- Principalmente dalla matrice litologica e dall'andamento della pedogenesi a sua volta correlato con le condizioni climatiche che l'hanno accompagnata
 - climi freddi piovosi portano alla formazione di suoli tendenzialmente acidi
 - climi caldi e siccitosi portano alla formazione di suoli a pH decisamente più elevato



Da cosa dipende la reazione del suolo?

- Altri fattori:
 - dissociazione acido carbonico
 - idrolisi degli ioni di Al e Fe
 - processi di scambio e reazioni acido-base a livello delle superfici dei minerali e sostanze umiche
 - l'assorbimento vegetale
 - secrezioni di acidi organici d'origine microbica o radicale
 - mineralizzazione della sostanza organica
 - deposizioni atmosferiche di composti azotati e/o contenenti forme ridotte dello zolfo

Il pH del suolo è un fattore difficilmente modificabile



Definizione di pH

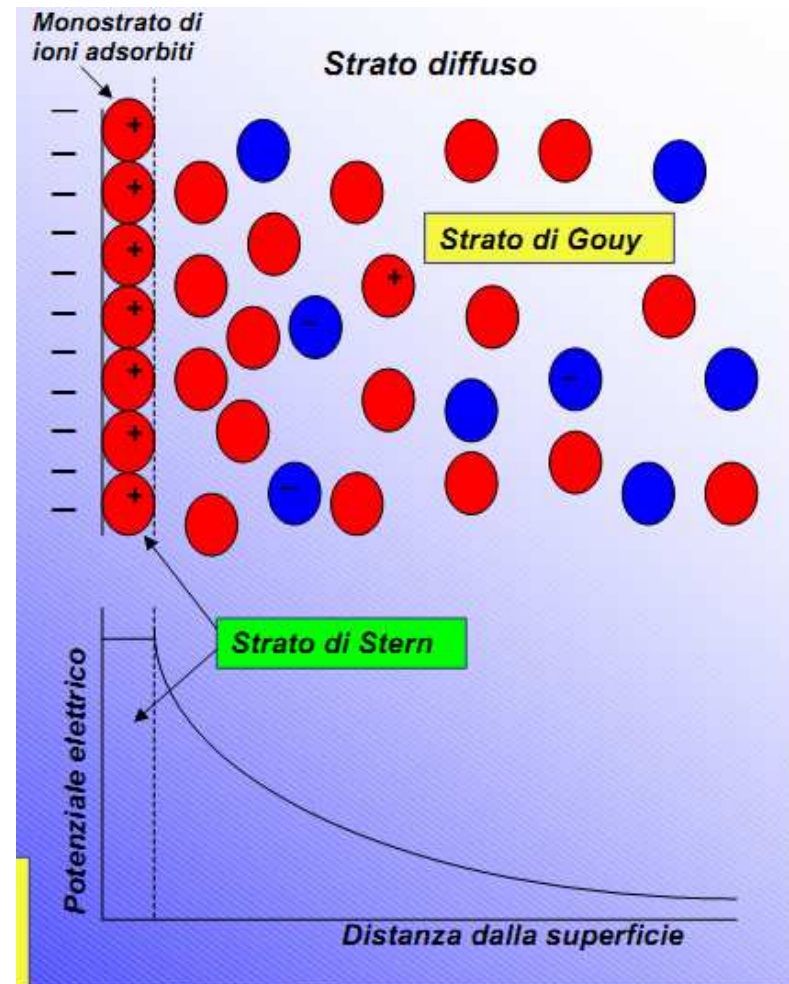
Il pH di una soluzione acquosa è classicamente definito

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}} = \log \frac{1}{[H^+]}$$

Conseguentemente il pH della fase liquida del suolo dovrebbe fornire una misura della reazione

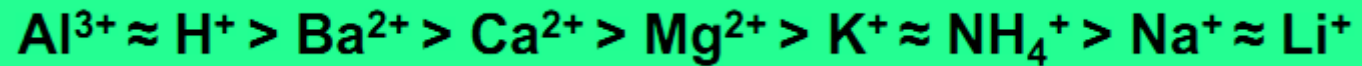
Il suolo presenta delle specificità

- Il suolo è un sistema complesso nel quale sono presenti superfici solide cariche
- Le cariche generano un potenziale elettrico
- Gli ioni H^+ sottostanno alle leggi dello scambio





Distribuzione H^+



La concentrazione dello ione H^+ è maggiore all'interno del doppio strato diffuso rispetto alla soluzione del suolo



Distinguiamo almeno due tipi di acidità

- **ACIDITA ATTIVA O ATTUALE**

Quella determinata dalla concentrazione di ioni H^+ nella soluzione del suolo.



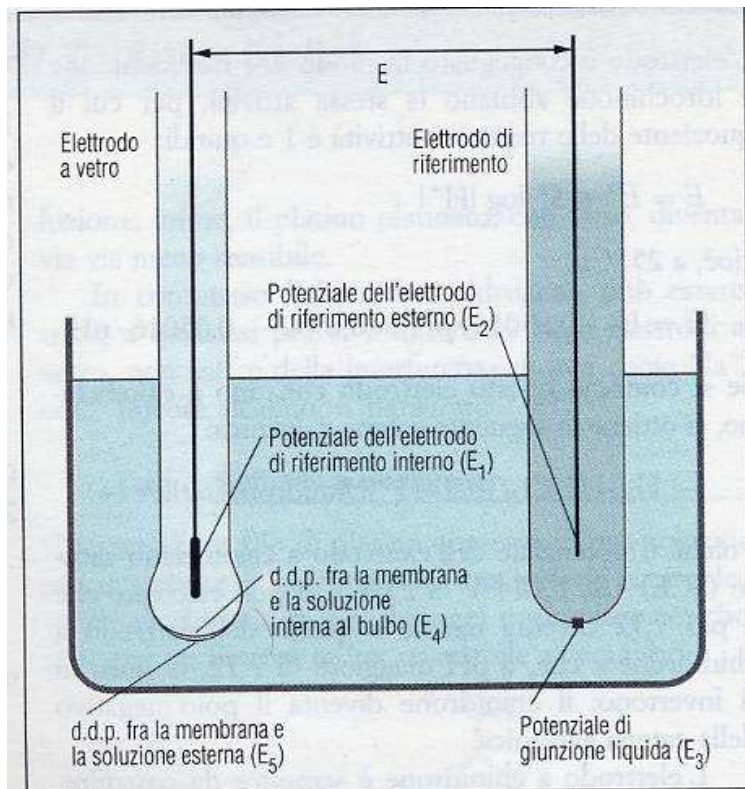
Distinguiamo almeno due tipi di acidità

- **ACIDITA' SCAMBIABILE O POTENZIALE**

Quella associata ai solidi del suolo che non contribuisce all'acidità attiva fino a quando non viene interessata da fenomeni di scambio.

- H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} .

Misura pH mediante potenziometria



- Potenziale del sistema completo

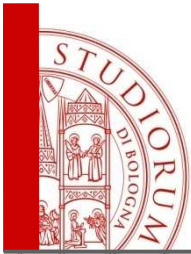
$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

$$E^* = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$



La misura del pH del suolo

- Non è possibile eseguire una misura diretta del pH della soluzione del suolo
- In ogni caso il grado di diluizione avrebbe una forte influenza sulla misura del pH influenzando:
 - la solubilità dei sali e gli equilibri d'idrolisi;
 - la dissociazione dei gruppi acidi deboli;
 - gli equilibri di scambio che coinvolgono H^+ .



La misura del pH del suolo

- L'analisi potenziometrica per convenzione è effettuata utilizzando sospensioni suolo/acqua o suolo/soluzioni saline.
- I metodi più diffusi prevedono:
 - ✓ suolo-acqua distillata (1:2.5 m/m) i valori sono indicativi del grado di reazione del sistema, acidità attuale;
 - ✓ suolo-KCl/CaCl₂ (1:2.5 m/m) i valori ottenuti sono maggiormente correlati alla natura del complesso di scambio e quindi all'acidità scambiabile.

FARE RIFERIMENTO AD UNA PRECISA METODICA RAPPRESENTA UNA CONDIZIONE INDISPENSABILE PER LA CORRETTA INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI



La misura del pH del suolo

- I metodi possono variare in funzione di:
 - tempi di agitazione delle sospensioni,
 - rilevamento del pH nella sospensione a riposo o in agitazione,
 - rilevamento del pH mediante inserimento del sistema elettrodico nel surnatante, sospensione o sedimento



La misura del pH del suolo

- pH in acqua

Addizionare acqua ad un campione di suolo in proporzione 1:2.5 e agitare con bacchetta di vetro e lasciare a riposo per una notte.

Introdurre il sistema elettrodico nella sospensione mantenuta in agitazione e rilevare il valore del pH

- pH in acqua

Addizionare acqua ad un campione di suolo in proporzione 1:2.5 e agitare per almeno due ore. Lasciare sedimentare la sospensione per alcuni minuti e introdurre il sistema elettrodico nel surnatante e rilevare il pH

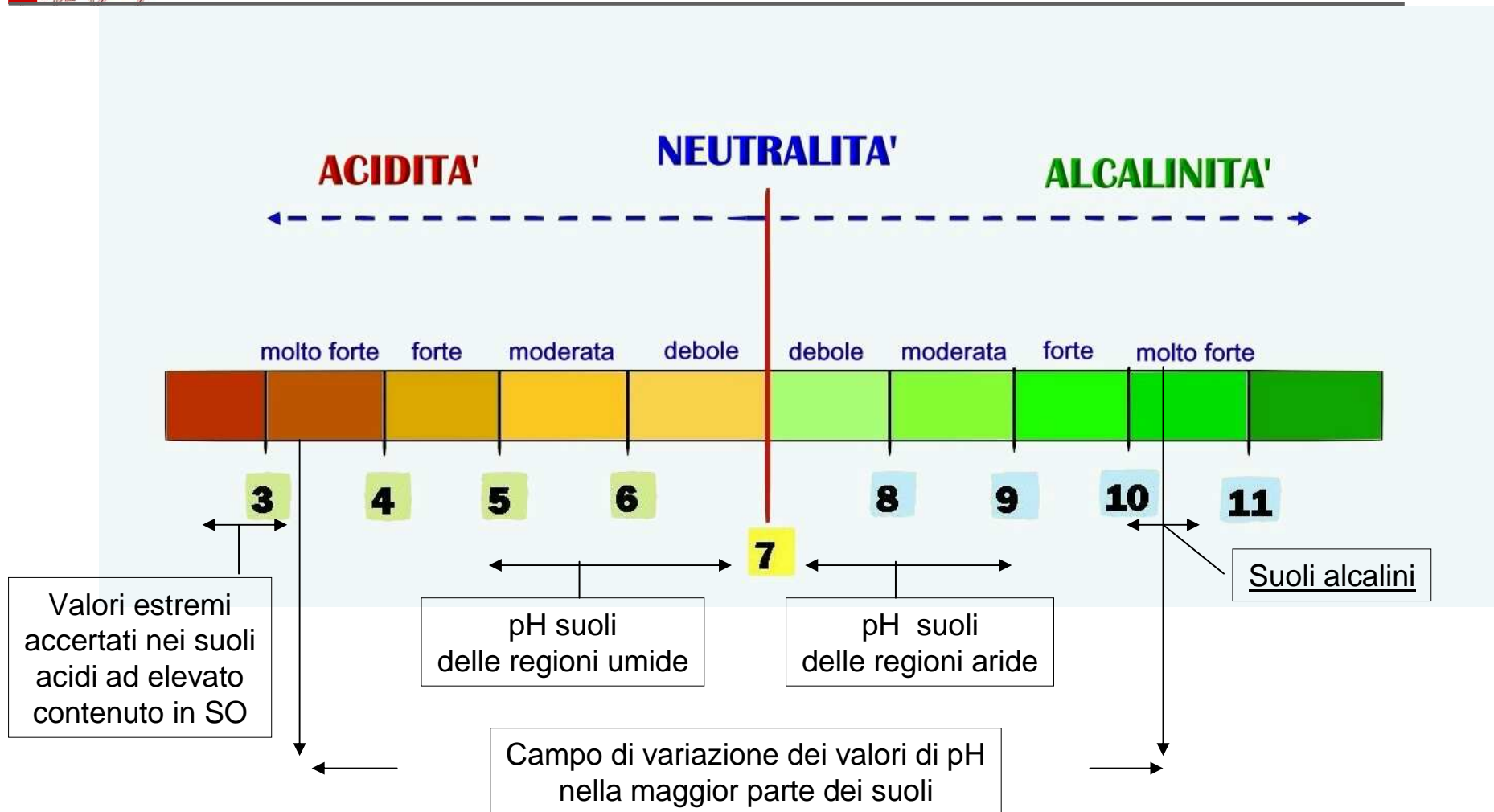


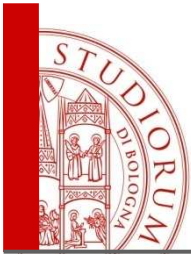
La misura del pH del suolo

- Valore del pH
surnatante > sospensione > sedimento
- Il valore del pH misurato nella sospensione si avvicina di più a quello realmente percepito dalle radici
- Contatto elettrodo superfici cariche del suolo altera il potenziale di giunto alterando al misura del pH
- Il pH misurato nelle soluzioni saline è più stabile e costante in quanto la carica ionica riduce gli effetti di diluizione, del potenziale di giunzione, e del contenuto/perdita di CO₂



Campo di variazione del pH dei suoli





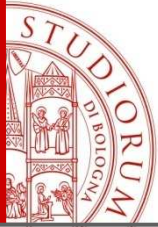
Classificazione dei terreni in base alla reazione

- estremamente acido pH 3,5÷4,4
- molto fortemente acido pH 4,5÷5,0
- fortemente acido pH 5,1÷5,5
- moderatamente acido pH 5,6÷6,0
- debolmente acido pH 6,1÷6,5
- **neutro** **pH 6,6÷7,3**
- debolmente alcalino pH 7,4÷7,8
- moderatamente alcalino pH 7,9÷8,4
- fortemente alcalino pH 8,5÷9,0



Il pH e la produzione vegetale

- Seleziona la flora
- Seleziona le popolazioni microbiche
- Influenza la disponibilità degli elementi nutritivi
- Solubilità di metalli potenzialmente tossici



Colture e pH ottimale

Coltura	pH	Coltura	pH
Actinidia	6.0-7.2	Orzo	6.5-8.0
Asparago	6.5-7.0	Patata	4.8-6.5
Avena	5.0-7.0	Pero	6.8-7.5
Cipolla	6.0-7.0	Pesco	6.8-7.5
Erba Medica	6.0-8.0	Pomodoro	6.5-7.0
Girasole	6.5-7.5	Segale	5.5-7.0
Grano	6.5-7.5	Soia	6.5-7.5
Mais	6.5-7.5	Sorgo	5.5-6.5
Melo	6.8-7.5	Susino	6.0-7.0
Olivo	6.8-7.5	Vite	6.8-7.5

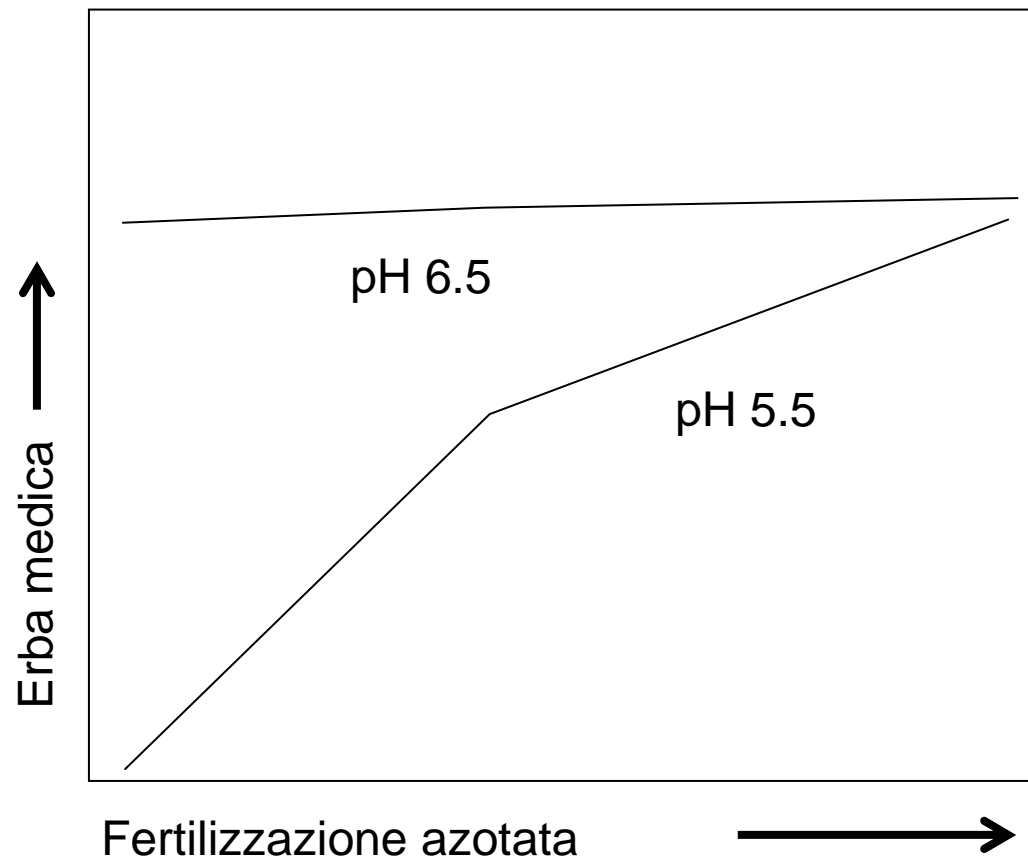


pH e biomassa microbica

- Nei suoli acidi predominano i funghi, si alterano i processi di decomposizione della SO operati dai batteri
- Attività batteriche specifiche quali azotofissazione e nitrificazione sono fortemente ostacolate da pH anomali
- L'attività biologica in generale è ostacolata a pH estremi anche per la diminuzione nell'apporto di substrati carboniosi dovuti alle sfavorevoli condizioni di crescita delle piante



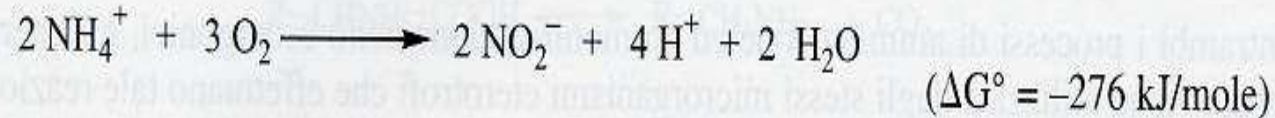
pH e azotofissazione





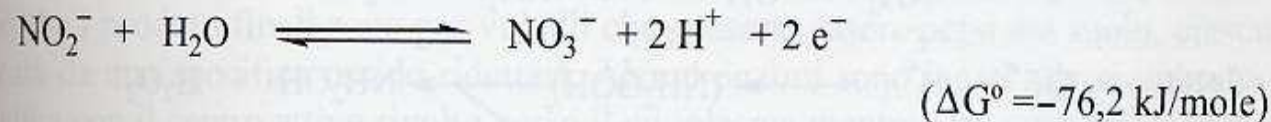
pH e processi di nitrificazione

Nitrosomonas



pH 7.6/8.0

Nitrobacter

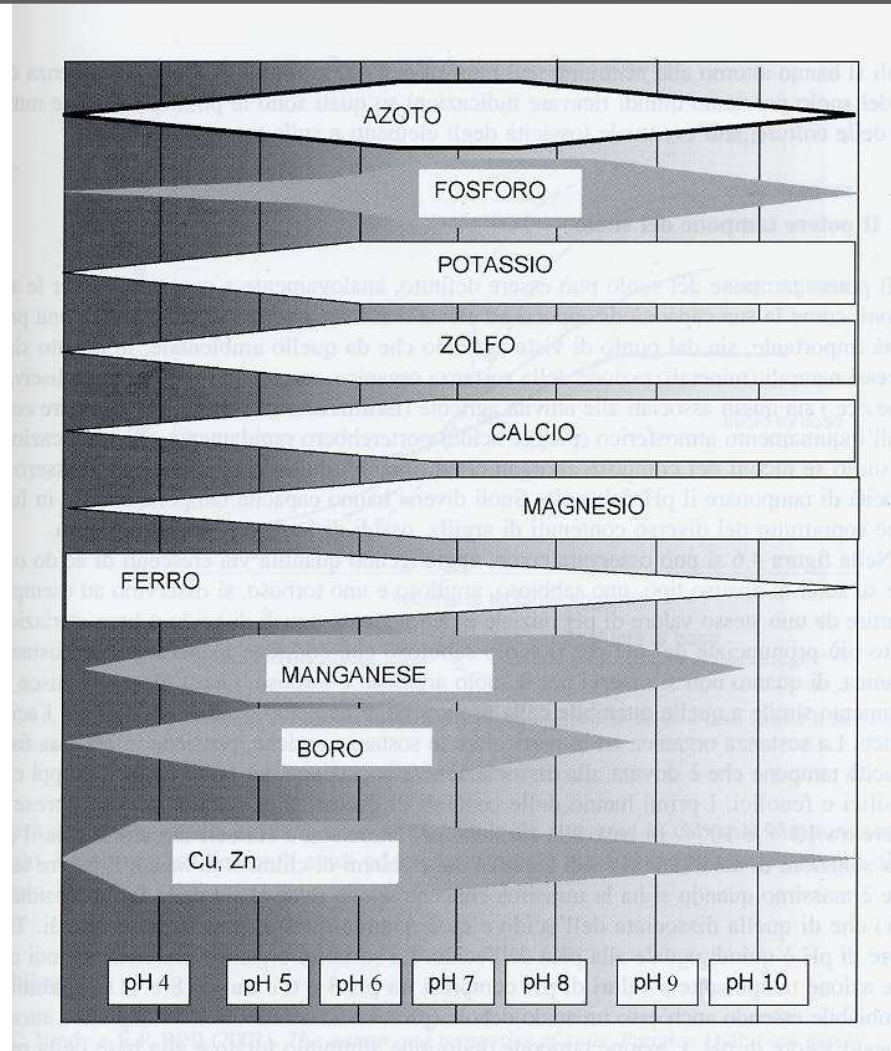


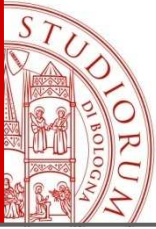
pH 7.8

- Il processo può avvenire in un campo di pH variabile tra 6 e 9 anche se a pH superiori a 8.0 possiamo avere problemi legati all'accumulo di nitriti.
- A pH acidi il processo si blocca, in questi suoli assume una certa importanza la nitrificazione eterotrofa



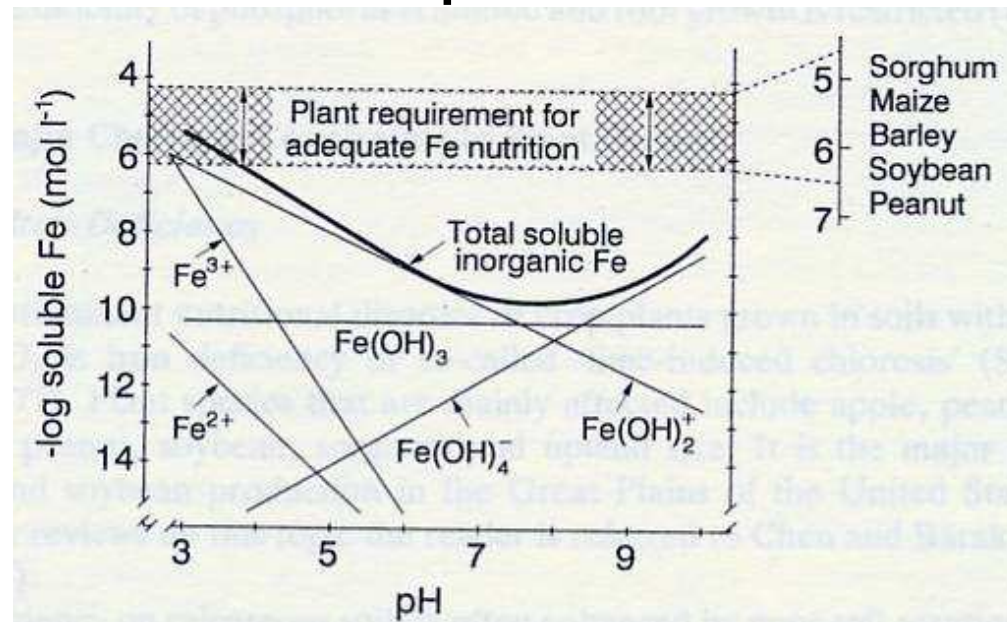
pH e disponibilità elementi nutritivi





Il pH del suolo la solubilità dei metalli

- Il pH ha un effetto diretto sulla biodisponibilità dei metalli siano questi o micronutrienti che potenzialmente tossici

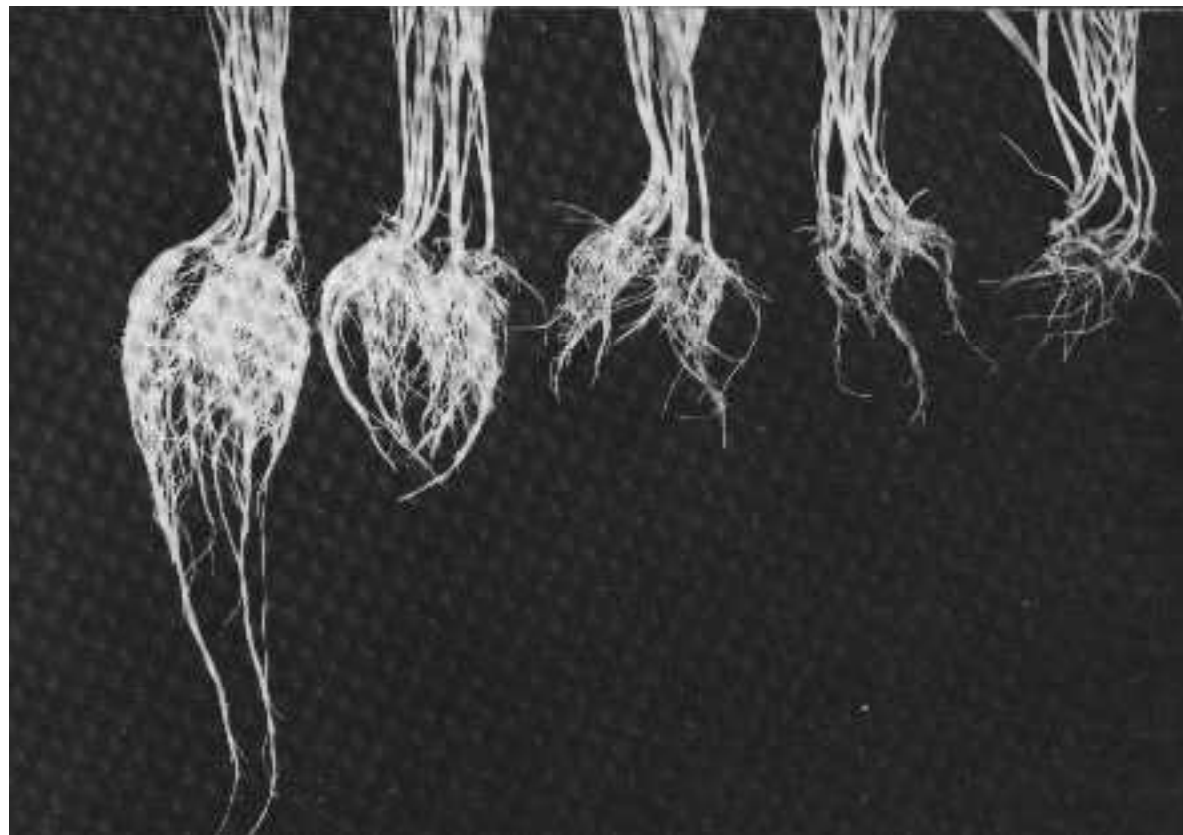


Passando da pH 8 a 4 il Fe^{3+} in soluzione aumenta da circa 10^{-20} a 10^{-9} M

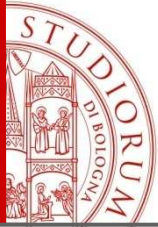


pH acidi Al e crescita delle radici

pH del suolo
7.2 6.6 6.2 4.7 4.4



Radici orzo



RER- Allegato 3 alla delibera 2773/2004 uso dei fanghi di depurazione in agricoltura

Valore limite di conformità per
Lo spandimento di fanghi nei suoli

Parametro Valore limite

pH	≥ 5
C.S.C	$> 8 \text{ meq}/100\text{g}$
Cd	$\leq 1.5 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Hg	$\leq 1 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Ni	$\leq 75 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Pb	$\leq 100 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Cu	$\leq 100 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Zn	$\leq 300 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{ss}}$
Test Bartlett James	$< 1 \mu\text{M Cr(VI)}$

Fango applicabile, come s.s. ha^{-1}
anno⁻¹ in rapporto a pH e C.S.C. del
suolo

C.S.C. (meq/100g)	pH	Quantità annuale ha (t di s.s.)
> 15	5-6	3.7
> 15	6-7.5	5
> 15	7.5	7.5
≤ 15	5-6	2.5
≤ 15	6-7	3.7
≤ 15	7.5	5



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Claudio Marzadori e Claudio Ciavatta

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali (DiSTA)

claudio.marzadori@unibo.it

claudio.ciavatta@unibo.it

www.unibo.it