

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 33

SŁAWOMIR S. GONET

WŁAŚCIWOŚCI
KWAŚÓW HUMINOWYCH GLEB
O ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIU

31.4

onet, Sławomir Stanisław
Właściwości kwasów humino

89.

BYDGOSZCZ - 1989



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 33

SŁAWOMIR S. GONET

WŁAŚCIWOŚCI
KWASÓW HUMINOWYCH GLEB
O ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIU

BYDGOSZCZ - 1989

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

OPINIODAWCY
prof. dr hab. Zbigniew Prusinkiewicz
prof. dr hab. Ryszard Turski

REDAKTOR NAUKOWY
prof. dr Wojciech Wiśniewski

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Halina Kluczyńska



Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

73595

ISSN 0209-0597

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 170 egz. Ark. wyd. 3,3 ark. druk. 3,5. Papier offsetowy kl. III, B-1.
Oddano do druku 1989.03.29. Druk ukończono w maju 1989 r.

MEN Cena 100 zł

Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR, Bydgoszcz, ul. Olszewskiego 20
Zamówienie nr 125/89. TR E-8

89.025/17

Spis treści

	str.
Wykaz symboli i skrótów stosowanych w pracy	4
1. WSTĘP I CEL PRACY	5
2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ	7
3. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ W GLEBIE I WŁAŚCIWOŚCI MATERII ORGANICZNEJ	10
4. WPLYW NAWOŻENIA NA WŁAŚCIWOŚCI KWAŚÓW HUMINOWYCH	15
4.1. Skład pierwiastkowy	15
4.2. Właściwości termiczne	20
4.3. Widma w podczerwieni	32
4.4. Właściwości optyczne	36
5. PODSUMOWANIE	41
6. WNIOSKI	47
LITERATURA	48
Streszczenia	53

Wykaz symboli i skrótów stosowanych w pracy

C_t	- węgiel ogółem (w próbkach gleb)
N_t	- azot ogółem (w próbkach gleb)
C_{kh}	- węgiel kwasów huminowych
C_{kf}	- węgiel kwasów fulwowych
C_h	- węgiel frakcji humin (poekstrakcyjnej pozostałości, nierozpuszczalnej w alkaliach)
K_3	- podatność materii organicznej na utlenianie w środowisku obojętnym (w % C_t)
K_t	- podatność materii organicznej na utlenianie w środowisku kwaśnym (w % C_t)
KH	- kwasy huminowe
DTA	- termiczna analiza różnicowa
DTG	- termogravimetria różnicowa
TG	- termogravimetria
Q	- ciepło spalania
Z	- stosunek ubytków masy próbek KH w zakresie niskotemperaturowym i wysokotemperaturowym (wskaźnik „alifatyczności” KH) podczas ogrzewania w derywatografie
E_a	- energia aktywacji reakcji utleniania próbek KH w derywatografie
$I_{29/15}$	- stosunek intensywności pasm absorpcyjnych odpowiadających odpowiednio liczbom falowym 2940 i 1510 cm^{-1} wida KH w podczerwieni
E_{465}	- ekstynkcja 1 cm warstwy 0,001 % roztworu KH w 0,05 M $NaHCO_3$
$E_{4/6}$	- stosunek wartości ekstynkcji 0,02 % roztworów KH w 0,05 M $NaHCO_3$ przy długościach fal 465 i 665 nm
ΔE_{465}^{ox}	- podatność humianów sodowych na utlenianie H_2O_2
$E_{4/6}^{ox}$	- stosunek wartości ekstynkcji roztworów humianów po utlenieniu H_2O_2 , przy długościach fal 465 i 665 nm
ω	- stopień utlenienia wewnętrznych cząsteczek KH obliczony na podstawie składu pierwiastkowego ze wzoru [74]: $\omega = \frac{(20 + \frac{3N}{2}) - H}{C}$

1. WSTĘP I CEL PRACY

Jednym z czynników decydujących o żyzności gleb jest materia organiczna [64]. Jej głównym źródłem w glebach uprawnych są resztki roślinne i nawozy organiczne, ulegające w środowisku glebowym procesom mineralizacji i humifikacji. Związki próchniczne, stanowiące główny składnik materii organicznej gleb, są w porównaniu z resztkami roślinnymi i związkami niespecyficznymi stabilniejsze chemicznie i odporniejsze na rozkład mikrobiologiczny. Tym niemniej ulegają one również przemianom, których skala i kierunki zależą między innymi od intensywności zabiegów agrotechnicznych. W warunkach intensywnej uprawy roli i roślin ważnym problemem jest więc kontrola i prognozowanie stanu próchnicy zarówno w aspekcie ilościowym jak i jakościowym.

Zawartość próchnicy w glebach zależy od wielu czynników ekologicznych (temperatury, wilgotności, właściwości fizycznych i chemicznych gleb) i agrotechnicznych (nawożenia, zmiłowania, sposobów mechanicznej uprawy) [19, 35, 48, 51, 67].

Pośród czynników agrotechnicznych wpływających na zasobność gleb w próchnicę szczególnie dużą rolę odgrywają: nawożenie organiczne i mineralne oraz wapnowanie [20, 43, 46, 47, 69]. Cennych informacji na ten temat dostarczają prowadzone w wielu krajach wieloletnie statyczne doświadczenia nawozowe [8, 9, 13, 14, 21, 34, 35, 39, 47, 49, 56, 73]. Wyniki tych doświadczeń wskazują na korzystny wpływ stosowania obornika na zawartość próchnicy w glebach, co jest szczególnie istotne w warunkach gleb lekkich. Wieloletnie nawożenie obornikiem zwiększa zawartość materii organicznej w glebach od 20 do 150% w zależności od dawki oraz okresu i częstotliwości jego stosowania. Wielu autorów przyjmuje, że stosowanie wyłącznie nawożenia mineralnego w umiarkowanych dawkach utrzymuje zawartość próchnicy na stałym poziomie lub nieznacznie ją zwiększa, natomiast intensywne nawożenie mineralne (zwłaszcza stosowanie fizjologicznie kwaśnych nawozów azotowych) może powodować obniżenie zapasów próchnicy. Z wielu doświadczeń wynika, że gleby nawożone obornikiem i NPK cechuje najwyższa zawartość próchnicy, co wyraźnie wskazuje na współdziałanie obornika i nawozów mineralnych.

Nawożenie wpływa nie tylko na zawartość próchnicy, lecz również na jej skład frakcyjny oraz na właściwości fizykochemiczne związków próchnicznych. Stosunkowo najlepiej poznano wpływ nawożenia na skład próchnicy. Powszeczhnie przyjmuje się, że systematyczne nawożenie obornikiem zwiększa udział kwasów huminowych (szczególnie tzw. „wolnych”) i humin, a zmniejsza udział kwasów fulwowych i poszerza wartość stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych [3, 10, 22, 23, 29, 32, 36, 39]. Odwrotne kierunki zmian składu frakcyjnego próchnicy stwierdzono w warunkach trwałego nawożenia mineralnego. Wyniki niektórych badań wskazują na brak większego

wpływu nawożenia obornikiem na skład próchnicy [5, 25, 27], lub na podobne działanie obornika i nawozów mineralnych [30, 39, 40, 41].

Zastosowanie metod analizy instrumentalnej do badań związków próchnicznych znacznie przyczyniło się do poznania ich struktury oraz wykazania (mimo generalnego podobieństwa) różnic w budowie cząsteczek kwasów huminowych i fulwowych gleb różnych jednostek taksonomicznych [15, 16, 51, 54], 59, 68. Do oceny zmian jakości kwasów huminowych pod wpływem nawożenia stosuje się między innymi metody spektroskopii w ultrafiolecie, w świetle widzialnym i w podczerwieni [12, 22, 23, 29, 30, 45], derywatografii [12, 17, 24], pirolizy i ohromatografii [12, 31], a także analizy składu pierwiastkowego [12, 22, 24, 31, 45]. Opublikowane wyniki badań nie są jednak jednoznaczne, a często sprzeczne. Rozbieżności dotyczą głównie wpływu nawożenia na właściwości optyczne kwasów huminowych oraz na stoaunek udziału struktur aromatycznych do alifatycznych w ich budowie.

Kwasy huminowe nie stanowią frakcji fizycznie i chemicznie jednorodnej, a ich polidyspersyjna i polimolekularna struktura jest główną przyczyną trudności w interpretacji uzyskiwanych wyników badań. Zmiany właściwości kwasów huminowych, obserwowane pod wpływem określonych czynników, mogą wynikać zarówno ze zmian struktury cząsteczek, jak i ze zmian składu polimolekularnego kwasów huminowych. Wśród wielu przyczyn utrudniających jednoznaczną interpretację uzyskiwanych wyników należy wymienić również stosowanie różnorodnych metod ekstrakcji i przygotowywania próbek do badań, a także niedostateczną znajomość ścisłych zależności między strukturą chemiczną kwasów huminowych a ich właściwościami. Dlatego też słuszny wydaje się być pogląd Czernikowa [12], że „w warunkach intensywnego użytkowania gleb jednym z ważniejszych zagadnień fizykochemii związków humusowych jest opracowanie metod badań i parametrów diagnostyki ich zmian pod wpływem czynników technogenetycznych”.

Do oceny wpływu poszczególnych czynników intensywnej uprawy na jakościowy stan materii organicznej nie wystarcza tylko oznaczenie składu frakcyjnego próchnicy, ale potrzebne są głębsze badania zmian składu związków próchnicznych i ich właściwości.

Celem niniejszej pracy było możliwie wszechstronne zbadanie właściwości materii organicznej oraz zmian struktury i właściwości kwasów huminowych pod wpływem zróżnicowanego nawożenia.

Podstawowymi warunkami realizacji celu pracy było zastosowanie:

- próbek gleb pobranych w jednym terminie (nie później niż 2 lata po nawożeniu obornikiem) z siedmiu wieloletnich doświadczeń nawozowych o podobnych schematach nawożenia i prowadzonych w zbliżonych warunkach klimatycznych,
- jednolitych metod badawczych, szczególnie zespołu metod analizy instrumentalnej, pozwalających w różnych aspektach określać właściwości kwasów huminowych,
- metod statystyki matematycznej obiektywizujących ocenę wpływu nawożenia na parametry gleb, materii organicznej i kwasów huminowych.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Wiosną 1966 r. pobrano próbki z warstwy ornej gleb siedmiu wieloletnich doświadczeń statycznych: w Baborówku, Wierzchucinku, Skierniewicach, Chylicach, Laskowicach Oławskich, Thyrow (NRD) i Bad Lauchstadt (NRD). Próbkę pobrano co najmniej z 10 punktów każdego poletka. Próbę do badań przygotowano uśredniając próbki ze wszystkich powtórzeń następujących wariantów nawozowych:

- 0 - kontrolny,
- 1 - nawożenie obornikiem,
- 2 - nawożenie mineralne,
- 3 - nawożenie obornikiem i NPK.

Okres czasu, jaki upłynął od ostatniego wprowadzenia obornika (warianty 1 i 3) do pobrania próbek gleb wynosił nie więcej niż dwa lata.

Podstawowe dane o tych doświadczeniach przedstawiono poniżej (dawki nawozów NPK na hektar średnio rocznie), a niektóre właściwości gleb przed założeniem doświadczeń w tabeli 1.

Baborówko (BA)

- rok założenia: 1957
- gleba: płowa, piasek gliniasty lekki
- zianowanie: ziemniaki, owies, łubin (od 1984 r. kukurydza), żyto
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 25 t obornika co rok
 - 2 - 90 kg N, 22 kg P, 87 kg K (do 1970 r. bez nawożenia)
 - 3 - do 1970 r. 25 t obornika co rok, od 1971 r. NPK jak w wariancie 2

Bad Lauchstadt (BL)

- rok założenia: 1902
- gleba: czarnoziem właściwy, utwór pyłowy ilasty
- zianowanie: buraki cukrowe, jęczmień jary, ziemniaki, pszenica ozima
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 30 t obornika co 2 lata
 - 2 - 70 kg N, 33 kg P, 91 kg K
 - 3 - obornik jak w wariancie 1 oraz $\frac{2}{3}$ dawki NPK jak w wariancie 2

Chyllice (CH)

- rok założenia: 1955
- gleba: czarna ziemia, glina lekka pylasta

- zmianowanie: ziemniaki, jęczmień, żyto
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 80 t obornika na 3 lata (40 t + 20 t + 20 t)
 - 2 - 85 kg N, 37 kg P, 102 kg K
 - 3 - $\frac{1}{2}$ dawki obornika jak w wariancie 1 oraz $\frac{1}{2}$ dawki NPK jak w wariancie 2

Laskowice Oławskie (LA)

- rok założenia: 1957
- gleba: płowa, piasek gliniasty lekki pylasty
- zmianowanie: ziemniaki (buraki pastewne), zboża, motylkowe, zboża
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 50 t obornika co 4 lata
 - 2 - 74 kg N, 20 kg P, 85 kg K
 - 3 - $\frac{1}{2}$ dawki obornika jak w wariancie 1 oraz $\frac{1}{2}$ dawki NPK jak w wariancie 2

Skierniewice (SK i SZ)

- rok założenia: 1923
- gleba: płowa, piasek gliniasty mocny
- zmianowanie: monokultura ziemniaków (SK) i monokultura żyta (SZ)
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 20 t obornika co rok
 - 2 - 90 kg N, 26 kg P, 91 kg K (do 1976 r. niższe dawki)

Thyrow (TH)

- rok założenia: 1937
- gleba: płowa, piasek gliniasty mocny
- zmianowanie: kukurydza, jęczmień, ziemniaki, jęczmień (do 1958 r. ziemniaki, jęczmień)
- nawożenie: 0 - bez nawożenia
 - 1 - 30 t obornika co 2 lata
 - 2 - 75 kg N, 24 kg P, 100 kg K
 - 3 - obornik jak w wariancie 1 oraz NPK jak w wariancie 2; dodatkowo wapnowane do pH około 5,5

Wierzchucinek (WI)

- rok założenia: 1979
- gleba: płowa, piasek gliniasty mocny
- zmianowanie: ziemniaki, żyto, żyto
- nawożenie: 0 - PK jak w wariancie 2
 - 1 - 30 t obornika co 3 lata
 - 2 - 93 kg N, 35 kg P, 83 kg K
 - 3 - obornik jak w wariancie 1 oraz NPK jak w wariancie 2. Dodatkowo na obiektach z obornikiem przyorywano słomę zgodnie z plonem pierwszego żyta.

W dalszej części pracy dla próbek stosowano oznaczenia zawierające symbol doświadczenia oraz numer wariantu nawożenia.

W próbkach gleb oznaczano:

- zawartość węgla ogółem (C_t) metodą Tiurina i azotu ogółem (N_t) metodą Kjeldahla,
- pH w 1 M KCl elektrometrycznie,
- skład grupowy materii organicznej:
 - sumę węgla kwasów huminowych i fulwowych ($C_{kh} + C_{kf}$) w ekstrakcie 0,5 M NaOH po dekalcytacji,
 - węgiel kwasów fulwowych (C_{kf}) po wytrąceniu kwasów huminowych,
 - węgiel kwasów huminowych (C_{kh}) z różnicy,
- podatność materii organicznej na utlenianie metodami z użyciem nadmanganianu potasowego:
 - w środowisku obojętnym (K_3) - 0,33 M $KMnO_4$ [44],
 - w środowisku kwaśnym (K_4) - 0,125 M $KMnO_4$ zakwaszonym do pH = 2,6; stosunek gleba : roztwór jak 1 : 100, czas reakcji - 30 minut.

Kwasy huminowe ekstrahowano z próbek gleb (0,5 M NaOH w atmosferze azotu) i oczyszczano (mieszaniną HCl-HF i jonitami) metodami Schnitzera [26, 60]. Preparaty KH zawierały 1-4 % popiołu, z wyjątkiem próbek KH z gleb doświadczenia w Bad Lüchstadt, których popielność wynosiła 10-12%. Popielność próbek uwzględniano przy wykonywaniu analiz KH oraz przy obliczaniu wyników.

Dla wyseparowanych preparatów KH wykonano analizy:

- składu pierwiastkowego: autoanalizatorem CHN firmy Perkin-Elmer,
- widm w podczerwieni: spektrofotometrem Specord IR 75 firmy Carl Zeiss Jena w zakresie $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dla tabletek 3 mg KH w 800 mg KBr,
- właściwości optycznych w zakresie światła widzialnego: dla roztworów KH o stężeniu 0,02 % w 0,05 M $NaHCO_3$,
- podatności na utlenianie wodą utlenioną: przez pomiar obniżenia ekstynkcji roztworów KH (0,02 % KH i 1,5 % H_2O_2 w 0,05 M $NaHCO_3$) po 24 godzinach działania utleniacza,
- ciepła spalania: w mikrobombie kalorymetrycznej KMB-2 produkcji Instytutu Biologii Doświadczalnej PAN,
- termiczne (DTA, DTG, TG): derywatografem OD 102 systemu Paulik-Paulik Erdey, dla próbek 40 mg KH zmieszanych w proporcji 1 : 9 z Al_2O_3 i ogrzewanych z szybkością $3,3^\circ \text{ min}^{-1}$ w atmosferze powietrza; czułość aparatu: DTG - $\frac{1}{3}$, DTA - $\frac{1}{5}$, TG - 50 mg.

Analizę statystyczną wyników wykonano metodą jednozmiennnej analizy wariancji z wykorzystaniem testu Duncana. W obliczeniach zastosowano algorytm wg [6]. W tabelach 2, 4, 7 i 9 zestawiono wyniki testu Duncana dla parametrów gleb, materii organicznej i kwasów huminowych, na które analiza wariancji wykazała udowodniony wpływ nawożenia. Wartości nie posiadające wspólnego oznaczenia literowego różnią się istotnie przy $\alpha = 0,01$.

3. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ W GLEBIE I WŁAŚCIWOŚCI MATERII ORGANICZNEJ

We wszystkich doświadczeniach nawożenie istotnie różnicowało zawartość węgla i azotu w glebach (tabele 1 i 2), a uzyskane wyniki potwierdzają dane przedstawione w cytowanych wcześniej pracach. Zawartość węgla ogółem była najwyższa na obiektach nawożonych wyłącznie obornikiem (BA-1, CH-1, SZ-1, WI-1, LA-1), bądź też obornikiem i nawozami mineralnymi (BL-3, TH-3). Największy wzrost zawartości C_t (prawie dwukrotny) w stosunku do jego zawartości w glebie przed założeniem doświadczenia nastąpił w doświadczeniu prowadzonym w Baborówku, gdzie obornik stosuje się corocznie w dawce 25 t/ha (wariant 1). Stosowanie podobnej dawki obornika na czarnej ziemi (doświadczenie w Chylicach) spowodowało tylko niewielkie wzbogacenie gleby w materię organiczną.

Nawożenie mineralne stosowane w średnich dawkach (około 200 kg NPK na 1 ha rocznie) utrzymywało zawartość C_t w glebach na stałym poziomie, bądź nieznacznie ją zwiększało. Potwierdza to tezę o możliwości stabilizacji zawartości próchnicy w glebach pod wpływem umiarkowanego nawożenia mineralnego [34]. Ujemny bilans C_t pod wpływem jednostronnego nawożenia mineralnego wystąpił w czarnoziemiu (BL-2) oraz w warunkach uprawy ziemniaków w monokulturze (SK-2), zaś dodatni w doświadczeniu w Wierzychucinku (WI-2). W wyniku wieloletniego rolniczego użytkowania gleb bez stosowania nawożenia nastąpił spadek zawartości C_t w glebach, szczególnie znaczny pod monokulturami w Skierniewicach.

Zmianom zawartości węgla towarzyszyły zmiany zawartości azotu ogółem o czym świadczy istotna wartość współczynnika korelacji między tymi składnikami: $r = 0,991$, $\alpha = 0,01$. W konsekwencji obserwuje się istotne różnice między wartościami stosunku $C_t : N_t$ w glebach nawożonych obornikiem, nawozami mineralnymi i bez nawożenia. Wyższe wartości $C_t : N_t$ w glebach nawożonych obornikiem świadczą o większej akumulacji węgla niż azotu w warunkach stosowania obornika. Niższe wartości tego stosunku zanotowano w glebach pod wpływem 2 wariantu nawożenia.

Analiza wyników składu związków próchnicznych wskazuje, że nawożenie obornikiem powoduje istotny wzrost udziału frakcji kwasów huminowych, a nawożenie mineralne - kwasów fulwowych. Zmiany te znajdują szczególne odbicie w wartościach stosunku $C_{kh} : C_{kf}$, najwyższych na obiektach nawożonych obornikiem, a najniższych na obiektach z nawożeniem wyłącznie mineralnym i kontrolnych. Nie stwierdzono istotnego wpływu nawożenia na udział frakcji nierozpuszczalnej w alkaliach (huminy), a obserwuje się jedynie tendencję do zmniejszania się udziału tej frakcji pod wpływem nawożenia mineralnego.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki oznaczeń podatności materii organicznej na utlenianie roztworami $KMnO_4$ w środowisku obojętnym (K_3) oraz kwaśnym (K_4). Wyniki wyrażono w procentach węgla (C_t) ulegającego utlenieniu w warunkach metody, obliczonego na podstawie zużycia utleniacza. Analiza

statystyczna wyników wykazała istotny wpływ nawożenia na podatność materii organicznej na chemiczne utlenianie w środowisku obojętnym (K_3), przy czym była ona większa dla próbek gleb nawożonych niż kontrolnych. Natomiast we wszystkich doświadczeniach materia organiczna gleb nawożonych obornikiem wykazywała większą podatność na utlenienie w środowisku kwaśnym (K_4), niż gleb nawożonych nawozami mineralnymi. Jednocześnie stwierdzono istotne, choć stosunkowo niskie wartości współczynników korelacji pomiędzy wartościami K_3 a zawartością kwasów huminowych ($r=0,526$), kwasów fulwowych ($r=0,368$) i humin ($r=-0,695$) oraz K_4 a udziałem frakcji kwasów huminowych ($r=0,695$). Wskazuje to na pewną rolę jaką odgrywają kwasy huminowe i fulwowe w procesach utleniania oraz o odporności frakcji humin na chemiczne utlenianie. Szczególnie wysoką odpornością na utlenianie w środowisku obojętnym charakteryzowała się materia organiczna czarnoziemu (M).

Nawożenie istotnie wpływało na odczyn gleb. Nawożenie mineralne powodowało wzrost kwasowości gleb, a nawożenie obornikiem na ogół tylko nieznaczny wzrost wartości pH. Gleby z poletek o wyższej zawartości węgla oraz wyższym stosunku $C_{kh} : C_{kf}$ wykazywały wyższe wartości pH (współczynniki korelacji między wartościami pH a C_t i $C_{kh} : C_{kf}$ wynosiły odpowiednio 0,620 i 0,477, były istotne przy $\alpha=0,01$). O znacznym wpływie pH gleby na stan materii organicznej świadczą wyniki uzyskane dla próbki TH-3 pobranej z poletki dodatkowo wapnowanego (najwyższe wartości C_t i $C_{kh} : C_{kf}$ spośród wszystkich wariantów tego doświadczenia).

Na zmiany zawartości C_t oraz właściwości materii organicznej w glebach może wpływać gatunek uprawianej rośliny. W doświadczeniu skierniewickim gleba pod monokulturą żyta była bogatsza w materię organiczną niż pod monokulturą ziemniaków. W Thyrow, w doświadczeniu z ziemniakami i kukurydzą w zainnowaniu, zawartość C_t na obiekcie TH-1 jest prawie równa zawartości przed założeniem doświadczenia. Materia organiczna pod monokulturą żyta charakteryzuje się większym udziałem kwasów huminowych, mniejszym humin, wyższą wartością stosunku $C_{kh} : C_{kf}$ oraz większą podatnością na utlenienie niż materia organiczna gleb pod monokulturą ziemniaków.

Przedstawione wyniki badań wskazują na zróżnicowany wpływ nawożenia mineralnego i organicznego na właściwości gleb i materii organicznej. Niewątpliwie korzystny wpływ działania obornika przejawia się wzrostem zawartości materii organicznej oraz pewną jej stabilizacją, wyrażoną wzrostem wartości stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych stanowiącego jeden ze wskaźników jakości próchnicy [42, 52]. Materia organiczna gleb nawożonych obornikiem wykazuje większą podatność na utlenianie w porównaniu z glebami nawożonymi wyłącznie nawozami mineralnymi, co może sprzyjać procesom mineralizacji z uwalnianiem składników dostępnych dla roślin. Oprócz nawożenia, pewien wpływ na wyżej wymienione parametry gleb i próchnicy wywiera również stosowane zainnowanie, przy czym korzystniejsze zmiany mogą zachodzić pod wpływem uprawy zbóż niż okopowych.

Tabela 1
Table 1

Niektóre właściwości próbek gleb, skład frakcyjny próchnicy i jej podatność na utlenianie
Some properties of soil samples, fractional composition of humus and its susceptibility to oxidation

Symbol próbki Sample	Właściwości próbek gleb Properties of soil samples				Skład frakcyjny próchnicy ^{max} Fractional composition of humus					Podatność na utlenianie Susceptibility to oxidation	
	C _t %	N _t %	C _t : N _t	pH	C _{kh} % C _t	C _{kf} % C _t	C _h % C _t	C _{kh} : C _{kf}	K ₃ % C _t	K _t % C _t	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
0	$\frac{0,57^m}{0,55}$	$\frac{0,057^m}{0,057}$	$\frac{10,0^m}{9,6}$	$\frac{5,4^m}{5,19}$	16,4	26,5	55,1	0,62	22,4	24,0	
BA	1,07	0,100	10,7	6,84	20,2	24,6	54,2	0,82	27,3	29,4	
2	0,56	0,063	8,9	3,76	15,7	29,4	53,6	0,54	24,2	24,3	
3	0,61	0,065	9,4	4,68	16,6	27,6	54,8	0,60	23,8	26,8	
0	$\frac{2,07^m}{1,61}$	$\frac{0,171^m}{0,146}$	$\frac{12,1^m}{11,0}$	$\frac{6,2^m}{6,22}$	15,6	10,2	69,4	1,53	13,5	26,9	
1	2,20	0,196	11,2	6,78	19,5	10,9	64,2	1,79	21,3	28,8	
BL	1,88	0,179	10,5	5,27	14,4	11,2	66,3	1,29	16,7	26,9	
3	2,36	0,209	11,3	6,57	18,3	12,8	64,2	1,43	17,0	32,9	
0	$\frac{1,22^m}{1,06}$	$\frac{0,116^m}{0,097}$	$\frac{10,5^m}{10,9}$	$\frac{6,6^m}{6,61}$	13,2	22,7	62,4	0,58	24,2	29,0	
1	1,34	0,123	10,9	6,92	14,4	19,4	64,8	0,74	26,5	33,2	
CH	1,24	0,122	10,2	6,40	14,8	23,5	60,7	0,63	25,2	29,4	
3	1,27	0,114	11,1	6,80	16,6	20,2	61,9	0,82	26,5	24,4	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	$\frac{0,67^{\text{M}}}{0,60}$	$\frac{0,080^{\text{M}}}{0,072}$	$\frac{8,4^{\text{M}}}{8,3}$	$\frac{4,7^{\text{M}}}{4,53}$	15,8	24,0	58,4	0,66	20,4	27,3
LA	1 0,81	0,082	9,9	4,68	16,0	22,3	60,3	0,72	25,3	25,8
	2 0,68	0,078	8,7	3,91	14,4	32,5	52,8	0,44	24,8	20,0
	3 0,72	0,082	8,8	4,26	16,2	20,0	61,4	0,81	23,4	25,7
0	$\frac{0,71^{\text{M}}}{0,43}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{0,040}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{10,8}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{5,97}$	18,2	26,0	54,2	0,70	23,9	29,9
SK	1 0,68	0,063	11,3	5,46	20,0	21,4	56,9	0,93	28,1	35,1
	2 0,53	0,052	10,2	4,31	18,4	29,8	50,2	0,68	27,0	33,4
0	$\frac{0,72^{\text{M}}}{0,48}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{0,047}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{10,2}$	$\frac{\text{b.d.}^{\text{M}}}{6,42}$	24,3	25,6	48,9	0,95	27,3	41,2
SZ	1 0,85	0,082	10,4	6,61	26,8	21,6	50,2	1,24	37,3	41,8
	2 0,67	0,071	9,5	4,60	26,3	24,1	48,1	1,09	32,0	32,6
0	$\frac{0,52^{\text{M}}}{0,33}$	$\frac{0,042^{\text{M}}}{0,030}$	$\frac{12,4^{\text{M}}}{11,0}$	$\frac{5,0^{\text{M}}}{3,91}$	15,3	24,7	58,4	0,62	26,5	30,3
TH	1 0,59	0,052	11,3	4,20	18,2	20,5	60,1	0,89	30,3	34,2
	2 0,44	0,044	10,0	3,87	16,4	26,5	55,9	0,62	23,8	31,5
	3 0,74	0,063	11,7	5,92	16,8	17,3	63,1	0,97	35,3	39,1
0	$\frac{0,66^{\text{M}}}{0,67}$	$\frac{0,078^{\text{M}}}{0,072}$	$\frac{8,5^{\text{M}}}{9,3}$	$\frac{5,7^{\text{M}}}{5,72}$	19,8	24,0	54,8	0,83	31,0	42,3
WT	1 0,86	0,084	10,4	5,94	23,4	22,5	53,2	1,04	45,2	48,3
	2 0,75	0,075	10,0	5,59	21,6	24,0	51,9	0,90	34,1	36,2
	3 0,84	0,080	10,5	5,89	26,0	21,3	51,6	1,22	46,4	45,3

^M Przed założeniem doświadczenia.

Before start of experiment

b.d. - brak danych

- lack of data

^M Różnice: 100% - (C_{ph} + C_{kr} + C_h) stanowi frakcja rozpuszczalna w kwasie podczas dekalcytacji

The difference: 100% - (C_{ph} + C_{kr} + C_h) correspond with the frac-

tion soluble in acid during decalcification

Tabela 2

Table 2

Test Duncan dla właściwości gleb i materii organicznej

The Duncan test for properties of soil samples and soil organic matter

Wariant nawożenia Fertilizer treatment	C_t	N_t	$\frac{C_t}{N_t}$	pH	K_3	C_{kh}	C_{kr}	$\frac{C_{kh}}{C_{kr}}$
0	c	c	b	b	c	c	b	b
1	a	a	a	a	a	a	c	a
2	b	b	c	c	b	bc	a	b
3	a	a	a	ab	ab	b	c	a

4. WPLYW NAWOŻENIA NA WŁAŚCIWOŚCI KWASÓW HUMINOWYCH

4.1. Skład pierwiastkowy

Z licznych doniesień literaturowych wynika, że skład pierwiastkowy kwasów huminowych zależy przede wszystkim od warunków siedliska, w którym przebiega proces humifikacji [33, 50, 59], a wyniki oznaczeń uzależnione są od metody ekstrakcji KH z gleb [28, 51]. Wyniki analizy składu pierwiastkowego kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek gleb przedstawiono w tabeli 3. Kwasy huminowe z czarnoziemiu wyraźnie różniły się swym składem (wyższa zawartość węgla i tlenu, niższa wodoru i azotu) od próbek KH z pozostałych gleb. Stanowi to potwierdzenie zróżnicowania składu KH gleb różnych jednostek taksonomicznych.

Istotne różnice w składzie pierwiastkowym KH stwierdzono również w zależności od nawożenia (tabela 4). Na zawartość węgla największy wpływ wywierało wieloletnie nawożenie obornikiem. Kwasy huminowe z poletek nawożonych wyłącznie obornikiem lub obornikiem i NPK zawierały mniej węgla niż KH z poletek trwale nienawożonych. Najniższą zawartością wodoru charakteryzowały się KH pochodzące z obiektów kontrolnych, a najwyższą z obiektów nawożonych jednocześnie obornikiem i nawozami mineralnymi. Konsekwencją różnic w zawartości węgla i wodoru w cząsteczkach kwasów huminowych są różnice wartości stosunku atomowego H : C. Najwyższe wartości H : C zanotowano dla preparatów KH pochodzących z gleb nawożonych obornikiem, najniższe - z obiektów kontrolnych. Nawożenie mineralne w mniejszym stopniu wpływało na wartość tego stosunku.

Według van Krevelena [72] wartości H : C około 0,3 są charakterystyczne dla układów o wysokoskondensowanych pierścieniach aromatycznych, wartości około 0,7 dla węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych, wartości między 0,7 a 1,5 odpowiadają układom aromatycznym sprzężonym z alifatycznym łańcuchem zawierającym do 10 atomów węgla, a wartości 1,5-1,7 węglowodorom alicyklicznym, natomiast wartości H : C około 2 są charakterystyczne dla parafin. Tak więc na podstawie wartości stosunku atomowego H : C można w przybliżeniu ocenić „aromatyczność” bądź też stopień skondensowania pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych [33]. Ponieważ wartość stosunku atomowego H : C jest odwrotnie proporcjonalna do aromatyczności związków organicznych pozwala to wnioskować, że nawożenie obornikiem powoduje wzrost udziału struktur alifatycznych w cząsteczkach KH, bądź też obniża stopień skondensowania ich „jądra”.

Wyniki wykonanych analiz nie wykazały istotnych różnic lub jednoznacznych tendencji zmian zawartości azotu i tlenu oraz wartości stosunków atomowych N : C i O : C pod wpływem nawożenia. Preparaty KH z obiektów nawożonych obornikiem cechowały nieco wyższe wartości stosunku O : C niż preparaty KH obiektów kontrolnych, co było spowodowane różnicami w zawartości w

Tabela 3

Tabla 3

Skład pierwiastkowy² i stopień utlenienia wewnętrznych kwasów huminowych
 Elemental composition² of humic acids and their oxidation degree

Symbol próbki Sample	C	H	N	O	H : C	O : C	N : C	ω	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
BA	0	$\frac{52,2}{35,9}$	$\frac{5,0}{41,6}$	$\frac{5,2}{3,1}$	$\frac{37,6}{19,4}$	1,16	0,54	0,086	0,181
	1	$\frac{50,6}{34,5}$	$\frac{5,2}{42,5}$	$\frac{4,7}{2,8}$	$\frac{39,5}{20,2}$	1,23	0,59	0,081	0,183
	2	$\frac{52,2}{35,5}$	$\frac{5,2}{42,4}$	$\frac{5,0}{2,9}$	$\frac{37,6}{19,2}$	1,19	0,54	0,082	0,132
	3	$\frac{52,1}{34,7}$	$\frac{5,5}{43,8}$	$\frac{5,1}{2,9}$	$\frac{37,3}{18,6}$	1,26	0,54	0,084	0,061
BL	0	$\frac{57,0}{43,0}$	$\frac{3,8}{34,5}$	$\frac{3,4}{2,2}$	$\frac{35,8}{20,3}$	0,80	0,47	0,051	0,295
	1	$\frac{54,2}{40,9}$	$\frac{3,9}{35,1}$	$\frac{3,4}{2,2}$	$\frac{38,5}{21,8}$	0,86	0,53	0,053	0,369
	2	$\frac{56,4}{42,6}$	$\frac{3,8}{34,7}$	$\frac{3,6}{2,3}$	$\frac{36,2}{20,4}$	0,81	0,48	0,054	0,305
	3	$\frac{57,5}{40,9}$	$\frac{4,5}{38,5}$	$\frac{3,8}{2,3}$	$\frac{34,2}{18,3}$	0,94	0,45	0,056	0,122
CH	0	$\frac{55,1}{36,8}$	$\frac{5,4}{43,1}$	$\frac{5,5}{3,1}$	$\frac{34,0}{17,0}$	1,17	0,46	0,084	0,005
	1	$\frac{53,0}{35,3}$	$\frac{5,4}{43,5}$	$\frac{5,3}{3,0}$	$\frac{36,3}{18,2}$	1,23	0,52	0,085	0,053
	2	$\frac{52,6}{35,5}$	$\frac{5,3}{42,8}$	$\frac{5,2}{3,0}$	$\frac{36,9}{18,7}$	1,20	0,53	0,085	0,101
	3	$\frac{53,7}{35,6}$	$\frac{5,5}{43,6}$	$\frac{5,3}{3,0}$	$\frac{35,5}{17,8}$	1,22	0,50	0,084	0,028

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
LA	0	$\frac{53,4}{36,1}$	$\frac{5,3}{42,6}$	$\frac{5,0}{2,9}$	$\frac{36,3}{18,4}$	1,18	0,51	0,080	0,080
	1	$\frac{51,2}{34,3}$	$\frac{5,4}{43,5}$	$\frac{4,9}{2,8}$	$\frac{38,5}{19,4}$	1,27	0,57	0,082	0,108
	2	$\frac{52,1}{35,2}$	$\frac{5,4}{43,4}$	$\frac{5,0}{2,9}$	$\frac{37,5}{18,5}$	1,23	0,53	0,082	0,065
	3	$\frac{52,2}{35,2}$	$\frac{5,3}{42,9}$	$\frac{5,0}{2,9}$	$\frac{37,5}{19,0}$	1,22	0,54	0,082	0,108
SK	0	$\frac{53,5}{36,5}$	$\frac{5,1}{41,9}$	$\frac{4,9}{2,9}$	$\frac{36,5}{18,7}$	1,15	0,51	0,079	0,115
	1	$\frac{52,7}{35,2}$	$\frac{5,5}{43,6}$	$\frac{4,7}{2,7}$	$\frac{37,1}{18,5}$	1,24	0,53	0,077	0,043
	2	$\frac{54,0}{36,3}$	$\frac{5,3}{42,8}$	$\frac{5,1}{2,9}$	$\frac{34,6}{18,0}$	1,18	0,50	0,080	0,052
SZ	0	$\frac{53,7}{35,6}$	$\frac{5,5}{43,8}$	$\frac{4,9}{2,8}$	$\frac{35,9}{17,8}$	1,23	0,50	0,079	0,006
	1	$\frac{51,4}{34,4}$	$\frac{5,4}{43,5}$	$\frac{5,1}{2,9}$	$\frac{38,1}{19,2}$	1,26	0,56	0,084	0,104
	2	$\frac{52,1}{35,3}$	$\frac{5,3}{42,3}$	$\frac{4,9}{2,9}$	$\frac{37,7}{19,5}$	1,20	0,55	0,082	0,153
TH	0	$\frac{52,8}{37,2}$	$\frac{4,7}{39,9}$	$\frac{4,7}{2,9}$	$\frac{37,8}{20,0}$	1,07	0,54	0,078	0,236
	1	$\frac{52,2}{36,5}$	$\frac{4,8}{40,6}$	$\frac{4,8}{2,9}$	$\frac{38,2}{20,0}$	1,11	0,55	0,079	0,222
	2	$\frac{51,3}{36,4}$	$\frac{4,7}{39,8}$	$\frac{4,5}{2,7}$	$\frac{39,5}{21,1}$	1,09	0,58	0,074	0,288
	3	$\frac{51,2}{35,0}$	$\frac{5,2}{43,0}$	$\frac{4,7}{2,7}$	$\frac{38,9}{19,3}$	1,23	0,55	0,077	0,106
WI	0	$\frac{53,7}{37,1}$	$\frac{5,0}{41,1}$	$\frac{5,0}{2,9}$	$\frac{36,3}{18,9}$	1,11	0,51	0,078	0,146
	1	$\frac{52,5}{35,6}$	$\frac{5,2}{42,3}$	$\frac{5,4}{3,2}$	$\frac{36,9}{18,9}$	1,19	0,53	0,090	0,143
	2	$\frac{53,1}{36,5}$	$\frac{5,1}{41,6}$	$\frac{5,5}{3,2}$	$\frac{36,3}{18,7}$	1,14	0,51	0,088	0,148
	3	$\frac{53,1}{35,9}$	$\frac{5,2}{42,5}$	$\frac{5,9}{3,4}$	$\frac{35,8}{18,2}$	1,18	0,51	0,095	0,114

* W liczniku: w procentach wagowych, w mianowniku: w procentach atomowych.
Wszystkie dane przeliczone na substancję bezpopielną.

Numerator: in weight percentage, denominator: in atom percentage.
All the data calculated for ash-free substances.

nich węgla. Różnice wartości stosunku N : C w kwasach huminowych z doświadczenia w Wierzchucinku wynikają prawdopodobnie ze specyficznego układu (tło - nawożenie PK) i stosunkowo krótkiego okresu trwania tego doświadczenia.

Tabela 4

Table 4

Test Duncana dla składu pierwiastkowego kwasów huminowych
The Duncan test for elemental composition of humic acids

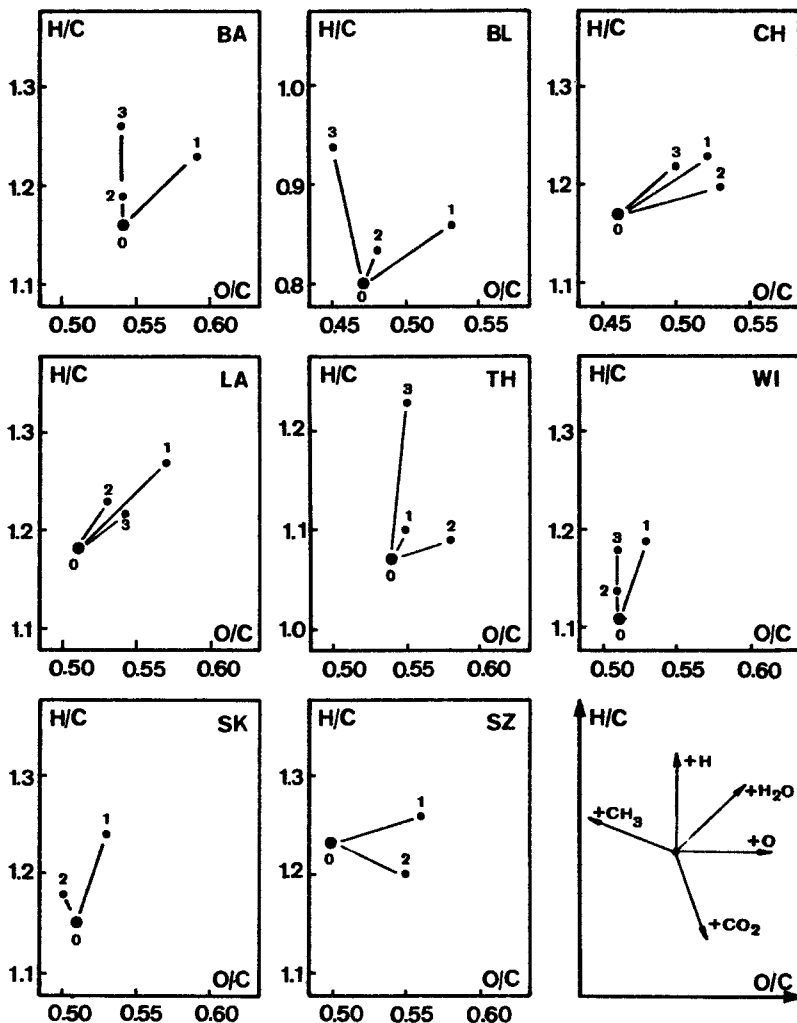
Wariant nawożenia Fertilizer treatment	C	H	H : C
0	a	c	b
1	c	a	a
2	b	b	b
3	c	a	a

Osobnego komentarza wymagają wyniki analiz otrzymane dla próbek z doświadczenia skierniewickiego. Próbkę gleby zostały pobrane po 62 latach prowadzenia doświadczenia w warunkach uprawy monokultur ziemniaków oraz żyta. Wyniki analiz wskazują na pewien wpływ gatunku uprawianych roślin na skład chemiczny KH. Kwasy huminowe gleb spod monokultury ziemniaków charakteryzowały się wyższą zawartością węgla oraz niższą wartością stosunku H : C w porównaniu z KH gleb spod monokultury żyta.

Na rysunku 1 przedstawiono diagramy stosunków atomowych H : C i O : C w kwasach huminowych z różnych doświadczeń. Przedstawianie w tej formie składu pierwiastkowego KH daje możliwość oceny różnic w ich uwodornieniu, hydratacji, utlenieniu, karboksylacji i metylacji [73]. Jak wynika z przedstawionych diagramów, o składzie pierwiastkowym KH (porównanie KH z obiektów nawożonych i nienawożonych) decyduje w znacznym stopniu gatunek uprawianej rośliny. W glebie spod monokultury żyta KH z obiektów nawożonych były bardziej utlenione, natomiast spod monokultury ziemniaków bardziej uwodornione w porównaniu z KH z obiektów kontrolnych. Różnice w składzie pierwiastkowym znajdują swój wyraz w różnicach wartości stopnia utlenienia wewnętrznego. W porównaniu z wariantem bez nawożenia, nawożenie zarówno obornikiem jak i mineralne powodowało wzrost stopnia utlenienia wewnętrznego (monokultura żyta), bądź też obniżenie jego wartości (monokultura ziemniaków). Można więc przyjąć, że na skład chemiczny KH w pewnym zakresie wpływać może udział zbóż i okopowych w zmianowaniu.

Wzajemne położenie na diagramie van Krevelena kwasów huminowych z pozostałych doświadczeń (prowadzonych w warunkach zmianowania) stanowi wypadkową dla doświadczenia skierniewickiego. Tłumaczy to również brak wy-

stępowania jednoznacznych kierunków zmian stopnia utlenienia wewnętrznego KH pod wpływem nawożenia.



Rys. 1. Diagramy wartości stosunków atomowych H:C i O:C kwasów huminowych

Fig. 1. Atomic H:C versus O:C diagrams for humic acids

Przedstawione wyniki wskazują, że skład pierwiastkowy KH jest uwarunkowany nie tylko czynnikami siedliskowymi. Może on być też w pewnych (wąskich) granicach modyfikowany przez nawożenie oraz rodzaj stosowanego zmianowania roślin. Kwasy huminowe gleb trwale nienawożonych charakteryzują się najwyższymi wartościami stosunku H:C. Podobne właściwości mają KH gleb nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi. Nawożenie obornikiem,

szczególnie w połączeniu z jednoczesnym nawożeniem mineralnym, powoduje obniżenie zawartości węgla w kwasach huminowych oraz spadek ich aromatyczności.

Wydaje się, że takie kierunki zmian składu pierwiastkowego kwasów huminowych są powodowane wzajemną interakcją resztek pozbiorowych, nawozów organicznych oraz mineralnych. Wprowadzenie do gleby z obornikiem substancji organicznych o specyficznych właściwościach sprzyja tworzeniu kwasów huminowych o niższej aromatyczności. Proces ten może być związany z częściową mineralizacją materii organicznej, której sprzyja nawożenie mineralne, głównie azotowe.

4.2. Właściwości termiczne

W badaniach próchnicy stosuje się metody pozwalające określić jej zasoby energetyczne oraz zmiany stanu energetycznego pod wpływem różnych czynników. Wynika to z faktu, że próchnica stanowi źródło energii dla wielu procesów biologicznych zachodzących w glebach. Do metod pozwalających ocenić stan energetyczny próchnicy należy kalorymetria i derywatografia. Najważniejszą pozycję z tego zakresu badań stanowi praca Dziadowiec [17], w której autorka kompleksowo zastosowała metody analizy termicznej do charakterystyki procesu humifikacji ściółek leśnych. Metodą kalorymetryczną wielu badaczy oznaczało wartości ciepła spalania związków próchnicznych oraz ich prekursorów [1, 2, 18, 58]. Wyniki tych badań wykazały, że kwasy fulwowe posiadają niższe wartości ciepła spalania niż kwasy huminowe, oraz że związki próchniczne w środowisku glebowym powstają w procesach egzoenergetycznych, a humifikacja związana jest ze wzrostem kaloryczności materiału humifikowanego. Tę pozorną sprzeczność pozwala wyjaśnić selektywna mineralizacja składników materii organicznej, podczas której w pierwszej kolejności rozkładowi ulegają składniki o niskiej kaloryczności [17, 57].

W tabeli 6 zestawiono wyniki oznaczeń wartości ciepła spalania (Q) próbek KH z różnych doświadczeń. Najwyższymi wartościami ciepła spalania ($-20,2 \pm -22,5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) charakteryzowały się próbki z obiektów nienawożonych. Na wartość ciepła spalania KH istotny wpływ wywierało nawożenie (tabela 7), przy czym szczególnie niskie wartości ciepła spalania stwierdzono dla próbek kwasów pochodzących z obiektów nawożonych obornikiem. Z porównania wartości ciepła spalania ze składem pierwiastkowym (tabele 3 i 6) wynika, że KH gleb nawożonych obornikiem charakteryzowały się niższą zawartością węgla, wyższymi wartościami stosunku H : C i niższymi wartościami ciepła spalania. Wskazuje to, że ciepło spalania KH jest w pewnym stopniu związane z ich strukturą chemiczną. KH o mniejszym udziale struktur aromatycznych posiadają niższe wartości ciepła spalania.

Jedną z ważniejszych reakcji, jakim ulegają w glebie związki próchniczne, jest utlenianie. W warunkach laboratoryjnych szybkie śledzenie tego procesu jest możliwe dzięki zastosowaniu derywatografu umożliwiającego spalanie materiału ze stałą szybkością oraz z jednoczesną rejestracją

zmian masy i temperatury próbki. Ubytki masy na każdym etapie destrukcji termicznej odczytuje się na krzywej TG (lub DTG), natomiast na krzywej DTA rejestrowane są różnice temperatur między badaną próbką a próbką termicznie obojętną. Jeżeli badana substancja jest termicznie aktywna, to wykreślona krzywa DTA ujawnia kilka efektów rejestrowanych w postaci pików, których położenie i ilość uzależnione są od struktury chemicznej substancji. Dlatego też analiza ta wykorzystywana jest do wnioskowania o budowie cząsteczek substancji humusowych.

Wielu autorów [11, 53, 61, 62] na podstawie badań termograficznych przyjmuje, że związki próchniczne mają wyraźnie dwuczęściową budowę. Część c niższej temperaturze rozkładu reaguje w przedziale zwanym niskotemperaturowym (do 350°C), a część o wyższej odporności na utlenianie reaguje w przedziale wysokotemperaturowym (powyżej 350°C). W przedziale niskotemperaturowym obserwuje się efekt andotermiczny (około 100°C) związany z odparowaniem wody zaadsorbowanej oraz z częściowym odszczepieniem grup funkcyjnych i wydzieleniem produktów lotnych oraz efekt egzotermiczny (około 300°C) spowodowany dalszym utlenieniem grup funkcyjnych oraz destrukcją peryferyjnych łańcuchów alifatycznych. W przedziale wysokotemperaturowym rozkładowi ulega aromatyczna część kwasów huminowych. Pewne, spotykane w literaturze rozbieżności dotyczące temperatur, w jakich notuje się poszczególne efekty termiczne, wynikają z różnic metodycznych, szczególnie takich, jak wielkość stosowanych naważek oraz szybkość ogrzewania próbek w derywatografie.

Termogramy KH stanowiące przedmiot badań niniejszej pracy zamieszczono na rysunkach 2-5, natomiast parametry termicznej destrukcji KH, obliczone z krzywych TG i DTG, w tabeli 5. Dla większości preparatów KH przebieg krzywych DTA i DTG dla procesów endo- i egzotermicznych jest podobny w zakresie do około 350°C. Różnice występują natomiast w przedziale wysokotemperaturowym, gdzie destrukcji ulega część aromatyczna cząsteczek. Istotne różnice w biegu krzywych w całym zakresie temperatur wykazały jedynie termogramy KH z gleby czarnoziemnej doświadczenia w Bad Lauchstadt. Część aromatyczna KH wyodrębnionych z gleb obiektów nawożonych wyłącznie NPK oraz z obiektów kontrolnych ulega całkowicie rozkładowi w jednej reakcji egzotermicznej z maksimum w temperaturze powyżej 400°C. Świadczy to o stosunkowej jednorodności struktur ulegających destrukcji w tym zakresie temperatur. Również krzywe DTA dla tych próbek mają podobny przebieg. Część aromatyczna KH, pochodzących z gleb nawożonych obornikiem, ma w większości wyraźnie dwuczęściową budowę, co zostało zarejestrowane zarówno na krzywej DTA jak i na krzywej DTG. Maksimum pierwszego efektu egzotermicznego wysokotemperaturowego występuje około 400°C, natomiast drugiego efektu egzotermicznego w temperaturze o kilkadziesiąt stopni wyższej. Sugeruje to, że trzeci efekt egzotermiczny (drugi wysokotemperaturowy) związany jest z występowaniem w KH odrębnych struktur aromatycznych, których genezę należy wiązać z nawożeniem gleby obornikiem. Świadczy o tym termogram „kwasów huminowych” wyekstrahowanych z obornika (rys.8). Należy również zwrócić uwagę, że występowanie dodatkowego efektu egzotermicznego na krzywych DTA

Tabela 5
Table 5

Parametry termicznego rozkładu próbek kwasów huminowych
Parameters of thermal decomposition of humic acids samples

Symbol próbki Sample	Temperatury maksymalnych efektów rejestrowanych na krzywych DTA Maximum temperature of effects recorded on DTA-curves ¹					Straty wagi próbek odpowiadające efektom na krzywej DTA ² Loss of weight corresponding with effects recorded on DTA-curves ²					Z $\frac{6+7}{8+9}$		
	endo	egzo 1	egzo 2	egzo 3	endo	egzo 1	egzo 2	egzo 3	endo	egzo 1		egzo 2	egzo 3
	2	3	4	5	6	7	8	9	6	7		8	9
1													10
0	80	315	410	-	7,9	42,1	50,0	-	1,00				
1	85	315	405	460	8,0	43,6	42,9	5,5	1,07				
2	70	300	405	-	6,9	40,9	52,2	-	0,92				
3	75	315	405	-	8,0	42,7	49,3	-	1,03				
0	85	320	420	-	5,9	23,5	70,6	-	0,42				
1	85	320	425	465	7,2	27,6	55,3	9,9	0,53				
2	85	320	435	-	6,6	22,8	70,6	-	0,42				
3	85	325	430	480	4,4	27,9	62,4	5,3	0,48				
0	80	315	430	-	6,1	43,4	50,5	-	0,98				
1	85	320	420	475	6,3	43,4	39,1	11,2	0,99				
2	75	310	440	-	7,1	43,1	49,8	-	1,00				
3	75	310	410	470	7,3	42,1	43,6	7,0	0,98				

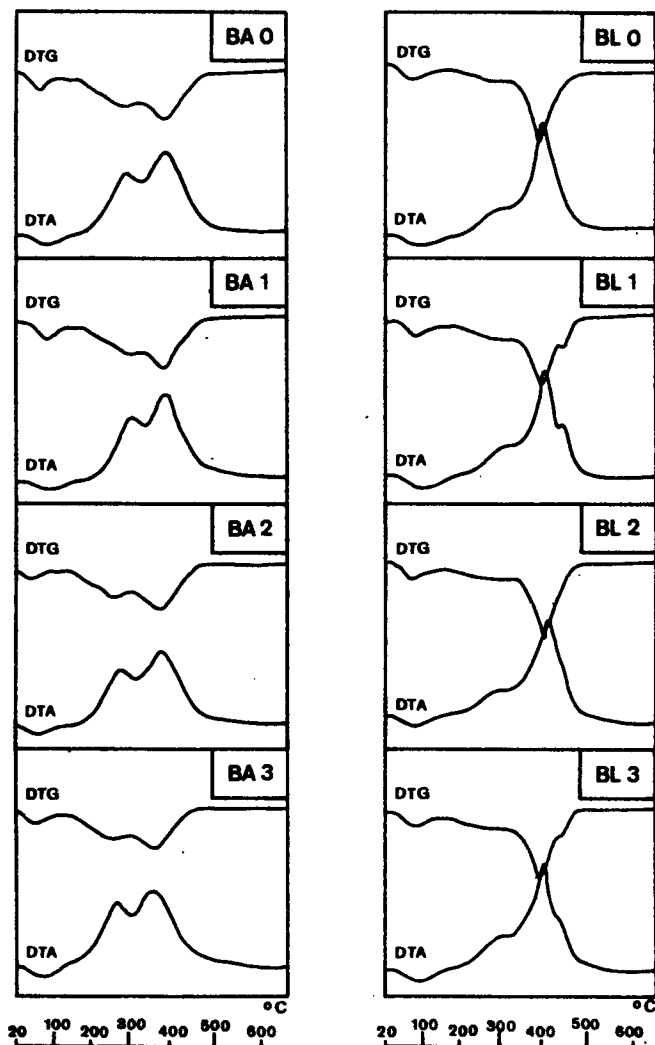
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
LA	0	85	315	425	-	6,8	40,9	52,3	-	0,91
	1	85	315	435	-	7,1	43,0	49,9	-	1,00
	2	85	310	435	-	6,3	41,7	52,0	-	0,92
	3	80	310	430	-	7,4	38,5	54,1	-	0,85
SK	0	80	320	445	-	5,9	42,8	51,3	-	0,95
	1	85	320	440	-	6,0	43,3	50,7	-	0,97
	2	80	315	450	-	5,5	42,5	52,0	-	0,92
SZ	0	80	315	435	-	3,4	43,7	52,9	-	0,89
	1	75	310	410	465	5,6	44,4	45,8	4,2	1,00
	2	80	310	420	-	6,3	41,0	52,7	-	0,90
TH	0	80	310	430	-	8,2	37,0	54,8	-	0,82
	1	70	310	415	-	9,7	37,7	52,6	-	0,90
	2	80	310	430	-	7,9	36,8	55,3	-	0,81
	3	70	305	400	-	9,4	38,0	52,6	-	0,90
VI	0	75	300	440	-	9,4	39,8	50,8	-	0,97
	1	80	305	395	500	13,4	39,1	23,8	23,7	1,11
	2	80	335	470	-	13,6	34,0	52,4	-	0,91
	3	80	320	415	515	11,3	39,4	29,6	19,7	1,03

85 Temperatura v °C

Temperature in °C

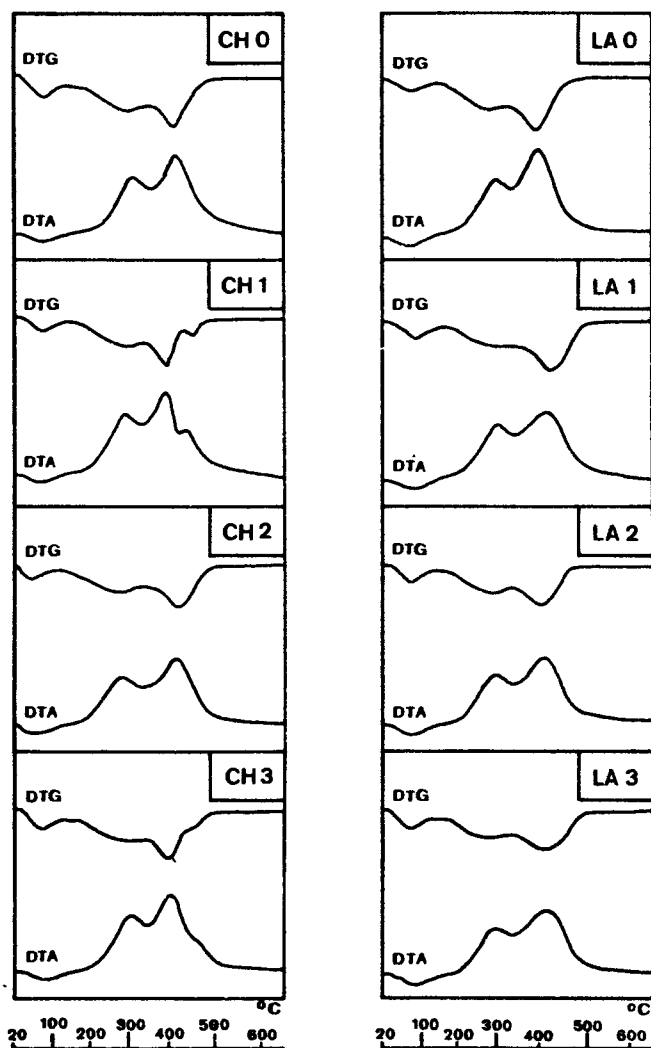
88 V procentach substanciji brezvodnej i brezpopielnej
In percent of wet-dry and ash-free substances

przejawia się w postaci osobnego piksu (próbki WI-2, WI-3, BL-2, CH-2) lub infleksji (BA-2, SZ-2). Na niektórych termogramach (LA-2, TH-2, SK-2, BL-3, CH-3) obserwuje się jedynie asymetrię piksu drugiej reakcji egzotermicznej, co uniemożliwia graficzne wydzielenie tego efektu w celu wykonania obliczeń.



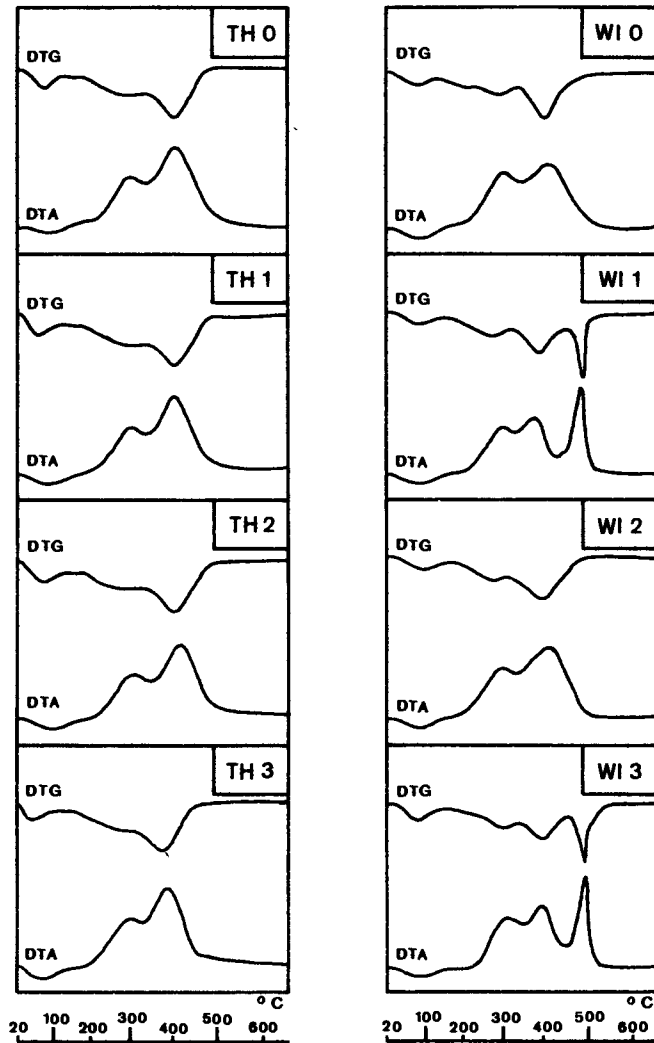
Rys.2. Termogramy kwasów huminowych z doświadczeń w Baborówku i Bad Lauchstadt

Fig.2. Thermograms of humic acids from experiments in Baborówko and Bad Lauchstadt



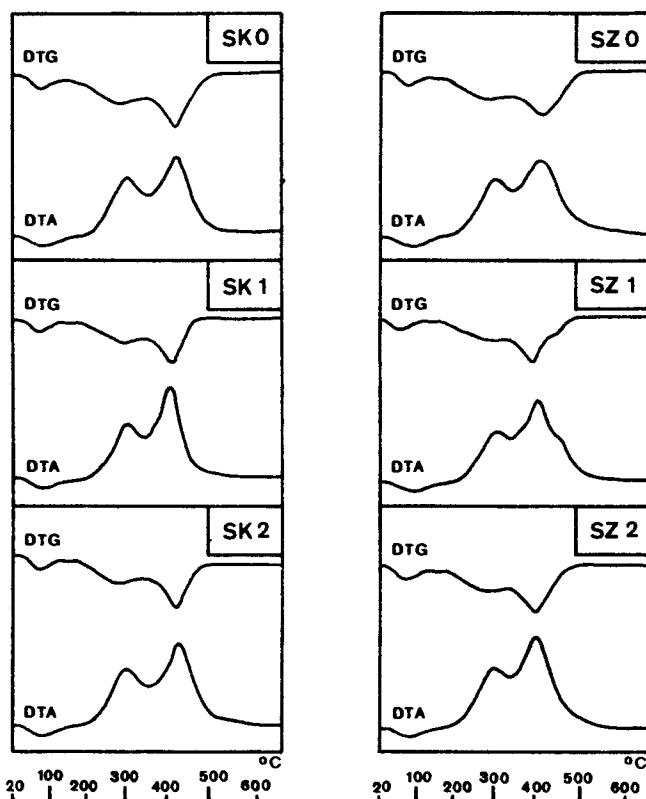
Rys.3. Termogramy kwasów huminowych z doświadczeń w Chylicach i Laskowicach Oławskich

Fig.3. Thermograms of humic acids from experiments in Chylisce and Laskowice Oławskie



Rys.4. Termogramy kwasów huminowych z doświadczeń w Thyrow i Wierzchucinku

Fig.4. Thermograms of humic acids from experiments in Thyrow and Wierzchucinek



Rys.5. Termogramy kwasów huminowych z doświadczenia w Skierniewicach
 Fig.5. Thermograms of humic acids from experiment in Skierniewice

W tabeli 5 zestawiono wyniki obliczeń strat masy próbek, po przeliczeniu na substancję bezpopielną i bezwodną, odpowiadających poszczególnym reakcjom rejestrowanym na krzywych termogramów. Kwasom huminowym pochodzącym z obiektów nawożonych obornikiem odpowiadają przeważnie większe straty masy w zakresie niskotemperaturowym, a mniejsze w wysokotemperaturowym niż KH z obiektów kontrolnych i obiektów nawożonych nawozami mineralnymi. Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że stosunek strat masy w zakresie nisko- i wysokotemperaturowym (Z) świadczy o „alifatyczności” preparatów KH. Na podstawie wartości Z można wnioskować, że nawożenie obornikiem powoduje alifatyzację kwasów huminowych, natomiast nawożenie wyłącznie mineralne wywiera niewielki wpływ na strukturę KH, bądź powoduje nieznacznie ich aromatyzację. Powyższe wnioski zostały potwierdzone wynikami analizy statystycznej (tabela 7).

Wartości Z oznaczone przez Babarinę i współpracowników [5] dla KH z obiektów: bez nawożenia, nawożonego obornikiem oraz nawożonego NPK, wynosiły odpowiednio: 0,97, 5,33 i 7,0. Trudno się jednak zgodzić z tezą, że nawożenie wywołuje tak znaczny wpływ na budowę cząsteczek KH. W cytowanej pracy brak krzywych DTA i DTG, a autorzy podają jedynie wyniki obliczeń strat masy w zakresie temperatur do 500°C i powyżej 500°C. Przyjęta przez nich graniczna temperatura podziału wydaje się dyskusyjna tym bardziej, że efekty egzotermiczne rejestrowano również w temperaturach 300 - 360°C i 380 - 480°C. Autorzy nie podają również zastosowanej metody ekstrakcji oraz warunków ogrzewania KH w derywatografie; można jedynie przypuszczać, że szybkość ogrzewania była duża. Łykov i współpracownicy [45] stwierdzili, że największą aromatycznością charakteryzują się KH wiecznego ugoru, natomiast nawożenie powoduje spadek aromatyczności KH.

Przebieg krzywych na termogramach, będący konsekwencją budowy KH, związany jest z czynnikami genetycznymi. Przemawiają za tym odmienne właściwości termiczne KH gleby z doświadczenia w Bad Llauchstadt. Kwasy huminowe czarnoziemów charakteryzują się większym udziałem struktur aromatycznych. Wyrażają to uzyskane wartości Z, znacznie niższe od wartości dla KH pozostałych gleb.

Na podstawie przebiegu krzywych DTA można obliczyć wartości ciepła spalania, odpowiadające strukturom cząsteczek KH ulegającym destrukcji w różnych zakresach temperatur. Ponieważ powierzchnia pod pikami jest zależna od ciepła pobieranego lub oddawanego podczas zachodzących reakcji, można napisać:

$$H = k \cdot S \quad (1)$$

gdzie:

- H - entalpia reakcji,
- S - powierzchnia pod krzywą DTA,
- k - współczynnik proporcjonalności wyznaczany eksperymentalnie (ilość ciepła przypadająca na jednostkę powierzchni).

Między entalpią a ciepłem spalania (oznaczonym w bombie kalorymetrycznej) istnieje zależność:

$$H = Q + nRT \quad (2)$$

gdzie:

- H - ciepło reakcji przy stałym ciśnieniu (entalpia reakcji),
- Q - ciepło reakcji w stałej objętości,
- n - zmiana ilości moli reagentów,
- R - stała gazowa,
- T - temperatura.

Dlatego tylko w przypadku bardzo niskich wartości nRT do obliczeń w analizie termicznej można posłużyć się wartościami ciepła spalania. Działowiec [17] stwierdziła, że dla kwasów huminowych różnice entalpii i ciepła spalania nie przekraczają 2 %, a więc błędu dopuszczalnego przy ozna-

czaniu ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej. Wobec tego można przyjąć, że powierzchnia pików pod krzywą DTA jest proporcjonalna do ciepła spalania. Pozwala to oznaczyć wartość Q poszczególnych reakcji egzotermicznych ze wzoru:

$$Q_n = Q \cdot m \cdot S_n \cdot m_n^{-1} \cdot S^{-1} \quad (3)$$

gdzie:

Q_n - ciepło spalania substancji reagującej w danej reakcji egzotermicznej ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$),

Q - ciepło spalania preparatu KH ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$),

m - masa substancji zużywana w reakcjach egzotermicznych (g),

m_n - masa substancji zużywana w danej reakcji egzotermicznej (g),

S - całkowita powierzchnia pod pikami egzotermicznymi (mm^2),

S_n - powierzchnia pod danym pikiem egzotermicznym (mm^2).

Obliczone ze wzoru (3) wartości ciepła spalania (Q_1, Q_2, Q_3), odpowiadające frakcjom KH ulegającym destrukcji termicznej w różnych temperaturach, rejestrowanym na krzywej DTA w postaci kolejnych pików egzotermicznych, zestawiono w tabeli 6.

Pierwsza reakcja egzotermiczna charakteryzuje się większymi ubytkami masy niż energii co powoduje, że substancja utleniona w tej reakcji posiada niższe wartości ciepła spalania niż preparat KH w całości. Odwrotny proces obserwuje się dla drugiej, a szczególnie dla trzeciej reakcji egzotermicznej, gdzie ciepła spalania reagujących substancji są wyższe od ciepła spalania całości preparatu. Wynika z tego, że ciepło spalania aromatycznej części KH jest wyższe niż ich części alifatycznej. W badanych preparatach KH, pochodzących z gleb nawożonych obornikiem, substancja reagująca w obu przedziałach temperaturowych wykazywała niższe wartości ciepła spalania (szczególnie pierwszej reakcji egzotermicznej) niż substancja preparatów pochodzących z gleb pozostałych wariantów nawozowych. Wartości ciepła spalania dla KH gleb z poletek nawożonych mineralnie oraz z poletek nienawożonych były zbliżone. Tak więc wyższe wartości ciepła spalania dla KH z obiektów 0 i 2 oznaczone w bombie kalorymetrycznej wynikają zarówno z wyższej kaloryczności części alifatycznej, jak i części aromatycznej tych kwasów.

Parametrem kinetycznym, charakteryzującym barierę energetyczną jaką należy pokonać, aby zaszła reakcja chemiczna, jest energia aktywacji (E_a). Do wyznaczenia energii aktywacji procesów utleniania związków próchnicznych na podstawie krzywej DTG z termogramów zastosowano metodę van Krevelena w modyfikacji Schnitzera, Turnera i Hoffmana [61, 72]. Wartości E_a , odpowiadające kolejnym reakcjom egzotermicznym, obliczono ze wzorów:

$$E_a = A \cdot R \quad (4)$$

gdzie:

E_a - energia aktywacji,

R - stała gazowa,

Parametry energetyczne kwasów huminowych
Energy parameters of humic acids

Symbol próbki Sample	Ciepło spalania ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) Calorific value				Energia aktywacji ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) Activation energy			
	q	q ₁	q ₂	q ₃	E _a ¹	E _a ²	E _a ³	
BA	0	-20,7	-17,5	-23,4	-	70,8	90,0	-
	1	-19,9	-15,6	-22,3	-27,9	48,6	126,9	345,8
	2	-20,9	-17,8	-23,2	-	53,6	89,0	-
	3	-20,7	-16,9	-23,9	-	67,0	80,8	-
BL	0	-21,5	-14,7	-23,8	-	61,5	168,7	-
	1	-19,8	-14,5	-21,6	-24,7	52,3	156,6	349,1
	2	-20,3	-14,0	-22,3	-	56,2	149,1	-
	3	-20,6	-15,9	-22,4	-23,9	65,7	159,1	547,2
CH	0	-22,2	-20,1	-23,2	-	75,8	127,3	-
	1	-20,0	-17,6	-21,8	-23,7	67,8	142,8	270,0
	2	-20,6	-18,5	-22,4	-	65,3	122,7	-
	3	-20,1	-17,5	-21,8	-26,8	62,0	128,6	304,4
LA	0	-21,5	-18,1	-24,1	-	70,8	117,7	-
	1	-19,8	-16,9	-22,4	-	54,0	96,7	-
	2	-21,3	-18,5	-23,6	-	62,0	113,9	-
	3	-20,1	-17,0	-22,6	-	58,6	100,5	-
SK	0	-22,5	-19,8	-24,2	-	67,8	124,4	-
	1	-20,5	-17,3	-23,2	-	72,4	140,3	-
	2	-21,2	-19,5	-22,5	-	66,5	144,0	-
SZ	0	-20,2	-17,8	-22,3	-	66,5	95,5	-
	1	-19,6	-14,7	-23,3	-32,5	58,6	112,6	394,4
	2	-19,3	-17,6	-21,3	-	69,5	132,3	-
TH	0	-21,0	-18,8	-22,4	-	62,0	100,5	-
	1	-19,8	-17,3	-21,9	-	60,7	101,3	-
	2	-20,7	-18,7	-22,3	-	55,7	95,5	-
	3	-20,8	-17,9	-27,2	-	60,7	109,3	-
WI	0	-20,4	-18,6	-21,8	-	78,3	103,4	-
	1	-19,3	-16,0	-19,2	-25,0	57,8	130,2	329,5
	2	-19,8	-16,4	-20,0	-	76,6	118,5	-
	3	-19,9	-15,3	-22,5	-25,1	72,0	124,4	399,4

$$\log A = \log T_m - \log (T \cdot T_m^{-1}) + 0,37 - (T_m \cdot A^{-1})^{3/2} \quad (5)$$

gdzie:

T_m - temperatura maksimum piku (K),

T - różnica temperatur po obu stronach połowy wysokości maksimum pików.

Wartość A wylicza się wstępnie ze wzoru:

$$\log A = \log T_m - \log (T \cdot T_m^{-1}) + 0,37 \quad (6)$$

Wyniki obliczeń równania (6) podstawia się do ostatniego członu równania (5) i ostatecznie wylicza się wielkość A .

Wyniki obliczeń energii aktywacji poszczególnych reakcji egzotermicznych (tabela 6) wskazują na różnice w odporności na utlenianie zarówno poszczególnych preparatów KH, jak i składników ich struktury. Wartości E_a , wynoszące dla pierwszej reakcji egzotermicznej (E_a^1) 48,6 - 78,3 kJ · mol⁻¹, dla drugiej (E_a^2) 80,8 - 168,7 kJ · mol⁻¹ i dla trzeciej (E_a^3) 270,0 - 547,2 kJ · mol⁻¹, potwierdzają mniejszą odporność na utlenianie peryferyjnej części kwasów huminowych.

Nawożenie wpływało istotnie tylko na wartości energii aktywacji pierwszej reakcji egzotermicznej (tabela 7).

Tabela 7

Table 7

Test Duncana dla właściwości termicznych i energetycznych
kwasów huminowych
The Duncan test for thermal and energy properties
of humic acids

Wariant nawożenia Fertilizer treatment	Z	Q	Q ₁	E _a ¹
0	b	a	a	a
1	a	c	c	c
2	c	b	b	b
3	b	b	c	b

Najniższe wartości E_a^1 wykazywały próbki KH z gleb nawożonych obornikiem, a najwyższe - KH z gleb obiektów kontrolnych. Brak występowania istotnych zależności między nawożeniem a wartościami E_a^2 jest przypuszczalnie związany ze złożonym wpływem nawożenia na aromatyczną strukturę cząsteczek KH. Wysokie wartości energii aktywacji drugiej i trzeciej reakcji egzotermicznej są szczególnie charakterystyczne dla KH czarnoziemiu, co mo-

że wynikać z większego udziału struktur aromatycznych w cząsteczkach tego typu gleb.

Wyniki analiz KH wyekstrahowanych z gleb doświadczenia skierniewickiego wskazują na pewien wpływ gatunku uprawianej rośliny na właściwości termiczne KH. Kwasy huminowe gleb spod monokultury ziemniaków charakteryzowały się wyższymi temperaturami maksimum reakcji oraz wyższymi wartościami ciepła spalania i energii aktywacji w porównaniu z KH gleb pod monokulturą żyta.

Przedstawione wyniki badań termicznych potwierdzają dwuczłonową strukturę kwasów huminowych oraz większą podatność na utlenianie peryferyjnych fragmentów ich cząsteczek.

Nawożenie mineralne w mniejszym stopniu niż obornik wpływa na zmiany parametrów energetycznych kwasów huminowych. Natomiast nawożenie obornikiem powoduje wzrost udziału struktur alifatycznych w kwasach huminowych oraz obniża ich ciepło spalania.

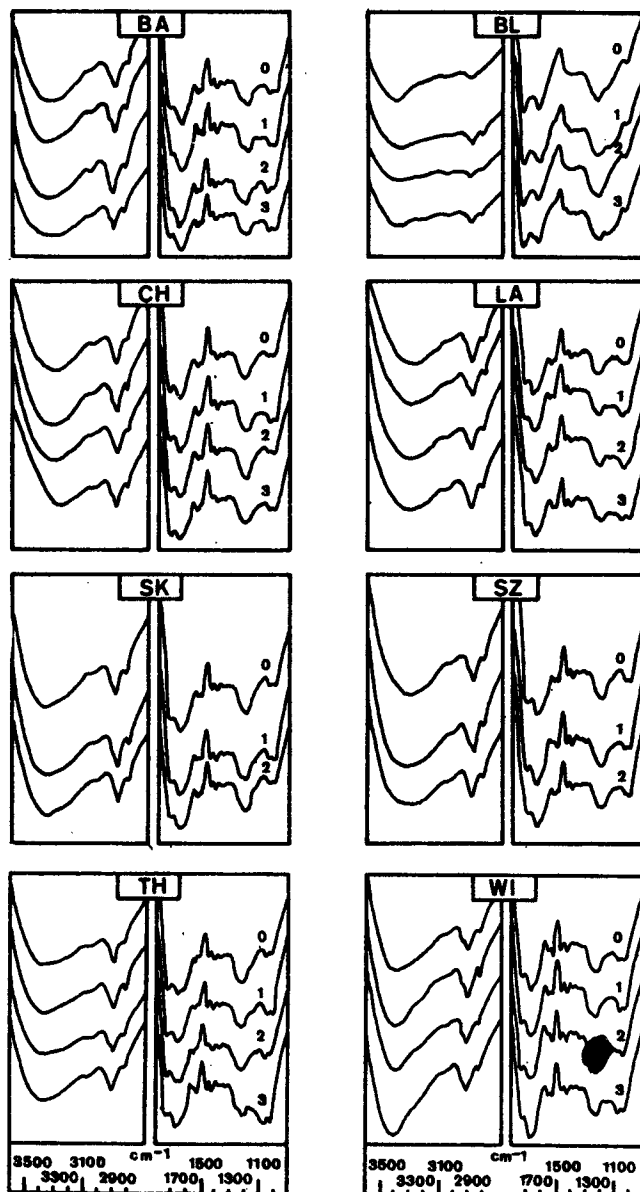
4.3. Widma w podczerwieni

W widmach kwasów próchnicznych w podczerwieni występuje wiele pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Ich występowanie uwarunkowane jest obecnością w cząsteczkach różnych jednostek strukturalnych i grup funkcyjnych [7, 51, 55, 63, 70].

Widma badanych kwasów huminowych wykazują duże podobieństwo wskazujące na niewielkie zróżnicowanie ich budowy chemicznej (rys. 6). We wszystkich widmach występuje szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym grup $-\text{OH}$ w alkoholach, fenolach i kwasach oraz wiązaniami wodorowym. Podwójne pasmo w zakresie 2860 cm^{-1} i $2920 - 2960 \text{ cm}^{-1}$ uwarunkowane jest obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ w cząsteczkach kwasów huminowych (drgania rozciągające symetryczne i antysymetryczne). Najmniejszą intensywność pasma te wykazują w widmach próbek z czarnoziemu (BL). Względne poszerzenie pasma $2920 - 2960 \text{ cm}^{-1}$ w niektórych widmach KH z obiektów nawożonych obornikiem, spowodowane infleksją w zakresie $2950 - 2960 \text{ cm}^{-1}$, świadczyć może o „alifatycznym” pochodzeniu grup $-\text{CH}_3$. Obecność w cząsteczkach grup metylowych związanych z pierścieniem aromatycznym powoduje absorpcję w zakresie 2920 cm^{-1} , a związanych z łańcuchem alifatycznym w zakresie 2960 cm^{-1} . Brak natomiast istotnych różnic w intensywności pików spowodowanych różnym nawożeniem.

Charakterystyczne strefy absorpcji obserwuje się w zakresie liczb falowych $1710 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1600 - 1660 \text{ cm}^{-1}$. Występowanie pierwej z nich wskazuje na obecność grup karboksylowych w kwasach i ketonach. Druga strefa jest pasmem złączonym, związanym z występowaniem drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ ($1630 - 1680 \text{ cm}^{-1}$), deformacyjnych NH ($1620 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) w amidach I-rzędowych oraz rozciągających $\text{C}=\text{C}$ (1610 cm^{-1}) w pierścieniu aromatycznym, co utrudnia dokładną interpretację widm. Dla próbek KH z doświadczenia w Bad Lauchstadt intensywność absorpcji w zakresach 1720 i 1620 cm^{-1} jest mniej

więcej równa. Dla pozostałych próbek intensywność absorpcji w zakresie 1720 cm^{-1} jest znacznie mniejsza, przy czym nie obserwuje się wpływu nawożenia na modyfikację widła KH w tym zakresie podczerwieni.



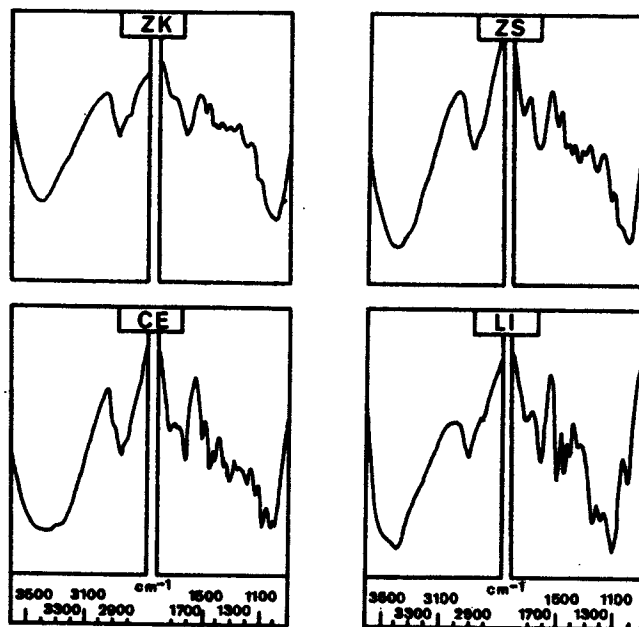
Rys.6. Widma w podczerwieni kwasów huminowych
Fig.6. IR-spectra of humic acids

Pasma absorpcyjne, determinowane obecnością w KH II-rzędowych grup aminowych oraz struktur aromatycznych, występują odpowiednio: w zakresie 1540 cm^{-1} (drżania deformacyjne NH) oraz w zakresie 1510 cm^{-1} (drżania rozciągające pierścienia aromatycznego). Z uwagi na charakter widm nie obserwuje się ich jedynie w próbkach KH z czarnoziemu. Wyraźną absorpcją w zakresie 1510 cm^{-1} charakteryzują się preparaty kwasów huminowych z obiektów nawożonych obornikiem (WI-1, TH-1, BA-1) oraz z obiektów o nawożeniu mieszanym (LA-3, TH-3). Podwyższoną absorpcję w tym zakresie notuje się w widmach próbek KH z obiektów doświadczenia w Skierniewicach nawożonych obornikiem (SZ-1), NPK (SK-2) i z obiektu kontrolnego (SK-0). Jeżeli intensywność absorpcji w tym zakresie przyjęć jako miarę aromatyczności cząsteczek KH, to wyniki analizy widm w podczerwieni nie są zupełnie zgodne z wynikami analiz składu pierwiastkowego oraz derywatografii. Należy jednak wziąć pod uwagę możliwość nakładania się na siebie sąsiednich pasm absorpcyjnych, bądź też wzajemne ich zniekształcenia.

Do analizy porównawczej widm zastosowano metodę wyznaczania linii podstawowej (base-line method) pozwalającą wyeliminować wpływ zmienności poziomu rejestracji na obraz widm [65, 71]. Wyznaczono stosunek intensywności pasma 2940 cm^{-1} (odpowiadającego grupom $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$) oraz pasma 1510 cm^{-1} (odpowiadającego drżaniom C=C w pierścieniu aromatycznym), przyjmując jego wartość jako wskaźnik „alifatyczności” kwasów huminowych. Obliczone wartości stosunku $I_{29/15}$ (tabela 8) wskazują na większą alifatyczność KH z obiektów nawożonych wyłącznie obornikiem w porównaniu z KH z pozostałych wariantów nawożenia.

Widma badanych KH w podczerwieni wykazują również absorpcję w zakresach: 1460 cm^{-1} (drżania deformacyjne $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ alkanów i cykloalkanów), 1420 cm^{-1} (drżania deformacyjne O-C-O w estrach i rozciągające C=O w kwasach karboksylowych), $1230-1280\text{ cm}^{-1}$ (obecność fenoli, kwasów i estrów). Nie obserwowano jednak wpływu nawożenia na intensywność poszczególnych pasm.

Wyraźne różnice występują w obrazach widm w zakresie $1030-1080\text{ cm}^{-1}$. W próbkach KH pochodzących z poletek nawożonych (przede wszystkim obornikiem) obserwuje się w tym zakresie wyższą absorpcję niż w próbkach pochodzących z obiektów kontrolnych. Według Flis-Bujak i Drozda [15, 19] absorpcja w tym zakresie jest spowodowana obecnością grup $-\text{OCH}_3$ i alkoholi, natomiast Orłow i Stevenson [51, 63] przypisują ją obecności polisacharydów. Niezależnie od szczegółowej interpretacji można przyjąć, że występowanie zwiększonej intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie $1030-1080\text{ cm}^{-1}$ jest związane z dopływem świeżej masy organicznej do gleby oraz z ekstrakcją pośrednich produktów jej rozkładu do frakcji kwasów huminowych. Świadczą o tym widma „kwasów huminowych” wyekstrahowanych z obornika oraz widma części roślin, ligniny i celulozy (rys.7 i 8). Szczególnie widmo ligniny wskazuje na pochodzenie glebowych kwasów huminowych.



Rys.7. Widma w podczerwieni: korzeni żyta (ZK), słomy żyta (ZS), celulozy (CE) i ligniny (LI)

Fig.7. IR-spectra of: rye roots (ZK), rye straw (ZS), cellulose (CE) and lignine (LI)

Różnice ujawnione w obrazach widm KH czarnoziemu i pozostałych gleb są zgodne z doniesieniami innych autorów [15, 51]. Według klasyfikacji Stevensona i Goha [63] KH czarnoziemu dają widma I rodzaju (wyraźne pasma w zakresie 1720, 1600, 1230, 3400 cm^{-1} i słabe pasmo w zakresie 2900 cm^{-1}). Widma KH innych gleb można zakwalifikować do widm III typu (oprócz pasm charakterystycznych dla I typu, występują w nich intensywne pasma 2920, 2840, 1520 - 1540 oraz 1050 cm^{-1}). Również wyniki otrzymane przez Drozda [15] potwierdzają występowanie zróżnicowanych widm w podczerwieni dla KH gleb różnych jednostek taksonomicznych.

Przedstawione wyniki wskazują na konieczność bardziej krytycznego spojrzenia na bezpośrednią interpretację widm kwasów huminowych w podczerwieni. Analiza widm (szczególnie subtelnych różnic między nimi) wymaga uwzględnienia polidispersyjnego i polimolekularnego charakteru kwasów huminowych. Określony charakter budowy KH powoduje otrzymywanie „płytkich” widm o słabo wykształconych pikach absorpcyjnych. Duża ilość grup funkcyjnych i możliwość wzajemnego ich oddziaływania może w większości przypadków powodować nakładanie się pasm absorpcyjnych i utrudniać interpretację widm.

4.4. Właściwości optyczne

Widma humianów sodowych w zakresie światła widzialnego (400 - 700 nm) charakteryzowały się monotonicznym spadkiem wartości ekstynkcji ich roztworów. Zmiany gęstości optycznej roztworów humianów, wyrażone wartościami E_{465} oraz $E_{4/6}$ przedstawiono w tabeli 8. Wartości E_{465} stanowią ekstynkcję 0,001 % roztworów humianów (po przeliczeniu na substancję bezpopielną), mierzoną w warstwie o grubości 1 cm przy długości fali 465 nm.

Współczynnik $E_{4/6}$ przedstawia wartość stosunku ekstynkcji mierzonych przy długościach fal 465 i 665 nm.

Najwyższymi wartościami E_{465} charakteryzowały się humiany gleby czarnoziemnej. Próbki z pozostałych gleb cechowały zbliżone wartości ekstynkcji, charakterystyczne dla danego typu gleb [51]. Wykonane oznaczenia wykazały, że gęstość optyczna humianów jest uwarunkowana również rodzajem stosowanego nawożenia (tabela 9). Roztwory humianów z gleb nawożonych obornikiem cechowały się istotnie niższymi wartościami E_{465} niż roztwory humianów z gleb obiektów kontrolnych oraz nawożonych nawozami mineralnymi. Nawożenie mineralne nie powodowało większych zmian gęstości optycznej humianów w porównaniu do humianów z obiektów nienawożonych. W warunkach jednoczesnego stosowania nawozów mineralnych i obornika gęstości optyczne humianów wykazywały wartości pośrednie (LA, CH), bądź najniższe spośród wszystkich wariantów nawożenia (BL, TH, WI). Wyniki uzyskane dla próbek z doświadczenia w Baborówku wskazują na możliwość stwierdzenia modyfikującego wpływu obornika na właściwości kwasów huminowych jeszcze 16 lat po zaprzestaniu nawożenia organicznego.

Zmianom gęstości optycznej humianów pod wpływem nawożenia towarzyszyły również zmiany wartości współczynnika $E_{4/6}$. Generalnie można przyjąć, że nawożenie obornikiem zwiększa wartości $E_{4/6}$ humianów, natomiast nawożenie mineralne obniża wartość tego współczynnika. Wyjątek stanowią humiany pochodzące z czarnoziemiu, dla których zarówno nawożenie obornikiem jak i NPK spowodowało obniżenie wartości $E_{4/6}$, a jednoczesne stosowanie nawożenia mineralnego i obornika - znaczny jej wzrost.

Powszechnie przyjmuje się, że gęstość optyczna substancji próchnicznych zależy od ich budowy chemicznej. Ze wzrostem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek oraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej wzrasta gęstość optyczna, a maleje wartość stosunku $E_{4/6}$. Ze wzrostem stopnia humifikacji powstają kwasy huminowe o większej gęstości optycznej. Otrzymane wyniki wskazują, że kwasy huminowe w glebach nawożonych obornikiem cechują się „chemiczną młodością”, niską aromatycznością oraz niską masą cząsteczkową, przeciwnie niż KH gleb nawożonych mineralnie. Wydaje się, że główną przyczyną tych różnic może być wzajemne oddziaływanie nawożenia, materii organicznej gleby i mikroorganizmów [48, 49].

Na możliwość wpływu rodzaju resztek pozbiorowych na właściwości KH wskazują wyniki uzyskane dla próbek spod monokultur (doświadczenie w Skierńewicach). Humiany sodowe z obiektów monokultury żyta charakteryzowały się niższą gęstością optyczną i wyższą wartością stosunku $E_{4/6}$ w porównaniu z humianami gleb spod monokultury ziemniaków.

Tabela 8

Table 8

Parametry spektrofotometryczne próbek kwasów huminowych
Spectrofotometric parameters of humic acids samples

Symbol próbki Sample	$I_{29/15}$	E_{465}	$E_{4/6}$	ΔE_{465}^{ox} ^M	$E_{4/6}^{ox}$	
BA	0	0,84	0,038	5,55	64,2	6,00
	1	0,95	0,029	5,70	69,1	6,19
	2	0,90	0,039	5,13	66,9	5,86
	3	0,85	0,034	5,31	66,9	6,00
HL	0	n.o. ^{MH}	0,097	4,29	29,4	4,90
	1	n.o.	0,093	4,12	31,6	4,74
	2	n.o.	0,102	4,13	27,9	4,74
	3	n.o.	0,081	4,43	32,7	4,74
CH	0	0,75	0,044	4,68	41,1	5,67
	1	0,96	0,039	4,88	52,4	6,36
	2	0,76	0,042	4,66	47,4	6,20
	3	0,82	0,040	4,88	48,8	5,97
LA	0	0,75	0,046	4,38	57,9	5,14
	1	0,92	0,037	4,46	63,3	5,00
	2	0,75	0,041	4,48	59,8	5,08
	3	0,80	0,040	4,26	59,6	5,17
SK	0	0,90	0,045	4,50	43,1	4,85
	1	0,94	0,039	4,48	36,5	4,76
	2	0,91	0,046	4,18	39,1	5,33
SZ	0	0,81	0,040	4,55	49,2	4,92
	1	0,86	0,033	4,79	55,6	5,52
	2	0,81	0,042	4,42	54,2	4,70
TH	0	0,85	0,057	4,41	50,0	5,47
	1	0,89	0,050	4,48	57,6	5,65
	2	0,76	0,058	4,53	53,9	5,46
	3	0,78	0,036	4,73	63,1	5,24
WI	0	0,82	0,036	5,07	51,4	6,20
	1	0,86	0,028	5,53	68,6	6,24
	2	0,81	0,037	4,83	57,3	6,04
	3	0,88	0,026	5,33	62,5	6,17

$$^M \Delta E_{465}^{ox} = (E_0 - E_{ox}) E_0^{-1} \cdot 100\%$$

gdzie: E_0 - ekstynkcja roztworu przed utlenieniem,
 E_{ox} - ekstynkcja roztworu po utlenieniu H_2O_2

where: E_0 - extinction of solution before oxidation,
 E_{ox} - extinction of solution after oxidation with H_2O_2

^{MH} Nie oznaczono
Not determined

Test Duncana dla właściwości spektrofotometrycznych
kwasów huminowych

The Duncan test for spectrophotometric properties
of humic acids

Wariant nawożenia Fertilizer treatment	E_{465}	$E_{4/6}$	ΔE_{465}^{ox}
0	a	b	c
1	b	a	a
2	a	c	b
3	b	a	a

Pomiary widm KH w zakresie promieniowania widzialnego można zastosować także do oceny ich podatności na utlenienie. Stosunkowo prostą metodą oznaczania podatności kwasów huminowych na utlenienie chemiczne jest ich poddawanie na działanie roztworu wody utlenionej. Pod wpływem H_2O_2 następuje destrukcja cząsteczek KH, której towarzyszy zmniejszenie gęstości optycznej ich roztworów. Oczywiście metoda ta ma pewne ograniczenia wynikające z samej zasady spektrofotometrycznego oznaczania kwasów huminowych w roztworze, jednak do jej stosowania skłania łatwość kontroli efektów procesu utleniania. Jako miarę podatności KH na utlenienie przyjęto spadek ekstynkcyjności roztworów humianów po reakcji, wyrażony w procentach wyjściowej ekstynkcyjności roztworu porównawczego (wartości ΔE_{465}^{ox} - tabela 8). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że KH z obiektów nawożonych posiadają wyższą podatność na utlenianie niż KH z obiektów nienawożonych, przy czym najwyższą podatnością charakteryzują się KH z obiektów nawożonych wyłącznie obornikiem, bądź obornikiem i nawozami mineralnymi (tabela 9). Jak wskazują wyniki doświadczenia skierniewickiego, podatność KH na utlenianie w warunkach wieloletniej uprawy ziemniaków w monokulturze jest niższa, a w warunkach uprawy żyta w monokulturze - wyższa w glebach nawożonych niż w kontrolnych. Jest to przypuszczalnie związane z jakościowym zróżnicowaniem resztek pozbiorowych.

Według Orłowa [51] bardziej podatna na utlenianie jest alifatyczna część molekuł kwasów huminowych, zaś część aromatyczna bardziej odporna. Uzyskane wyniki potwierdzają tę tezę, gdyż humiany czarnoziem, charakteryzujące się najwyższym udziałem struktur aromatycznych, okazały się najmniej podatne na utlenianie.

Zmiany właściwości optycznych humianów pod wpływem utleniacza mogą być spowodowane całkowitym utlenieniem cząsteczek i zmniejszeniem ich masy cząsteczkowej, zmianami jakościowymi i ilościowymi tlenowych grup funkcyj-

nych, bądź selektywnym utlenieniem elementów struktury alifatycznej i aromatycznej. Możliwość przebiegu wyżej wymienionych procesów w wyniku utleniania roztworów KH wodą utlenioną potwierdza obniżanie się wartości ekstynkcji oraz wzrost wartości współczynnika $E_{4/6}$. Można przypuszczać, że wzrost wartości współczynnika $E_{4/6}$ w wyniku utleniania jest konsekwencją mineralizacji i depolimeryzacji cząsteczek humianów oraz wzrostu ilości tlenowych grup funkcyjnych. Procesy te w większym stopniu determinują zmiany optycznych właściwości humianów, niż możliwość selektywnego utleniania alifatycznych elementów ich struktur.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykonane dla próbek gleb pochodzących z wieloletnich doświadczeń nawozowych wykazały, że nawożenie wywiera znaczny wpływ nie tylko na zawartość i skład grupowy próchnicy gleb, lecz również na właściwości kwasów huminowych.

Nawożenie gleb obornikiem powoduje zwiększenie zasobności gleb w materię organiczną, natomiast stosowanie wyłącznie nawożenia mineralnego w średnich dawkach przeważnie stabilizuje jej ilość. Przyjmuje się, że w zależności od warunków glebowych stosowanie obornika w dawkach 6-10 t/ha rocznie zabezpiecza bezdeficytowy bilans materii organicznej, a dawka około 13 t/ha rocznie pozwala na poprawę zasobności gleb w próchnicę [66]. Średnioroczne dawki obornika, stosowane w omawianych doświadczeniach, wynosiły 10-27 t/ha i powodowały wzrost zawartości węgla ogółem w glebach, lecz wzrost ten był zróżnicowany w zależności od stosowanego zmianowania. Użytkane wyniki wskazują więc na konieczność uwzględniania przy bilansowaniu próchnicy również gatunku uprawianej rośliny. Zmiany zawartości węgla w glebach, spowodowane rodzajem uprawianych roślin, niektórzy autorzy [4, 37] wyrażają w postaci współczynników reprodukcji materii organicznej. Roślinami uprawnymi powodującymi największy deficyt materii organicznej są okopowe i kukurydza, natomiast rośliny strączkowe, trawy, poplony i wsiewki dają dodatni bilans próchnicy. Wyniki doświadczenia w Skierniewicach potwierdzają powyższe wnioski. Niezależnie od stosowanego wariantu nawożenia, gleby pod monokulturą żyta zawierają więcej materii organicznej niż przed założeniem doświadczenia, a w warunkach monokultury ziemniaków stosowane dawki obornika 20 t/ha rocznie przez 62 lata nie spowodowały wzrostu zapasów próchnicy.

Zmianom zawartości materii organicznej w glebach towarzyszą zmiany jej jakości, wyrażone składem grupowym związków próchnicznych. Gleby nawożone obornikiem, w porównaniu z glebami nawożonymi nawozami mineralnymi, cechuje wyższa zawartość frakcji kwasów huminowych oraz wyższe wartości stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych. Degradujący wpływ nawożenia mineralnego na próchnicę przejawia się wzrostem udziału frakcji kwasów fulwowych z jednoczesną tendencją do obniżania frakcji humin. Zmianom tym towarzyszy także obniżenie odczynu gleb. Zakwaszającemu działaniu nawozów mineralnych należy przeciwdziałać stosując wapnowanie.

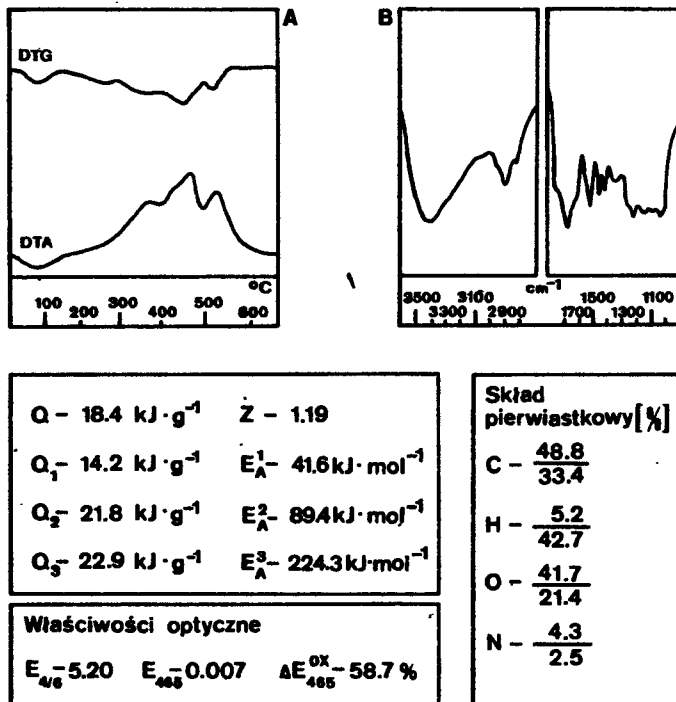
Wydaje się, że jako jeden ze wskaźników jakości materii organicznej można przyjąć jej podatność na utlenianie. Szczególnie przydatna może być metoda oznaczania jej podatności na utlenianie $0,33\text{M KMnO}_4$ w środowisku obojętnym. Wartości określające podatność na utlenianie, uzyskane w pracy tą metodą, były istotnie zależne od rodzaju stosowanego nawożenia, jak również skorelowane ze składem grupowym materii organicznej oraz z podatnością na utlenianie samych kwasów huminowych (wartość współczynnika kore-

lacji między K_3 a ΔE_{465}^{ox} , $r = 0,650$). Dla wartości otrzymywanych metodą utleniania w środowisku kwaśnym nie uzyskano powyższych zależności. Przeprowadzone badania wskazują, że materia organiczna gleb nawożonych obornikiem jest bardziej podatna na chemiczne utlenianie, niż materia organiczna gleb nienawożonych (najbardziej odporna na utlenianie), bądź też nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi. Bardziej szczegółowych badań wymaga wyjaśnienie zależności: podatność próchnicy na utlenianie i roślin. Z jednej strony wyższa podatność na utlenianie stwarza możliwość uwalniania pewnej ilości składników dostępnych dla roślin. Z drugiej strony czarnoziemy, należące do grupy gleb o wysokiej potencjalnej żyzności, charakteryzują się stosunkowo niską wartością podatności na utlenianie.

Analiza wskaźników jakościowych kwasów huminowych wykazała znaczny wpływ nawożenia na ich strukturę. Zmiany właściwości kwasów huminowych pod wpływem nawożenia omówiono szczegółowo w poprzednich rozdziałach, natomiast w tabeli 10 zestawiono wartości współczynników korelacji (istotnych przy $\alpha = 0,01$) pomiędzy poszczególnymi parametrami. Do oceny struktury KH zastosowano pięć parametrów: wskaźnik Z (na podstawie analizy termicznej), H : C (z analizy składu pierwiastkowego), $I_{29/15}$ (na podstawie widm w podczerwieni), E_{465} oraz $E_{4/6}$ (na podstawie widm w zakresie światła widzialnego). Pomędzy wszystkimi wyżej wymienionymi parametrami stwierdzono występowanie istotnych korelacji. Stwierdzono również istotny wpływ nawożenia na kierunki zmian tych wartości (z wyjątkiem analizy widm w podczerwieni). Generalnie można stwierdzić, że kwasy huminowe z gleb nawożonych obornikiem charakteryzują się większą alifatycznością, niż KH z gleb nawożonych nawozami mineralnymi. Świadczą o tym wyższe wartości Z, H : C, $E_{4/6}$ oraz niższe E_{465} . Kwasy huminowe z gleb nawożonych obornikiem cechują się ponadto bardziej zróżnicowaną budową cząsteczek wyrażoną występowaniem charakterystycznego; dodatkowego efektu wysokotemperaturowego na krzywych DTA i DTG termogramów. Efekt ten spowodowany jest z pewnością obecnością produktów przemian substancji organicznej, wprowadzanej do gleb z obornikiem. Potwierdzeniem tego jest termogram „kwasów huminowych” wyekstrahowanych z obornika (rys.8A). Występują również pewne różnice w budowie części aromatycznej KH, potwierdzone wynikami analizy termicznej oraz widzami w podczerwieni.

Jakkolwiek spektrofotometria w podczerwieni jest podstawową metodą analizy związków organicznych, to jednak należy podchodzić z pewną ostrożnością do interpretacji widm związków próchnicznych. W widmie „kwasów huminowych” z obornika występuje intensywne pasmo absorpcyjne 1510 cm^{-1} , natomiast wartości pozostałych parametrów jakościowych wskazują na większą ich alifatyczność w porównaniu z KH wyekstrahowanymi z innych gleb (Z = 1,19, H : C = 1,28, O : C = 0,060, $I_{29/15} = 1,1$). Zbyt jednostronna interpretacja widm w podczerwieni, bądź wnioskowanie o strukturze KH wyłącznie na podstawie widm może prowadzić do błędnych wniosków i różnic w ocenie ich właściwości. Trudności w interpretacji widm w podczerwieni mogą być spowodowane występowaniem w KH, pochodzących z obornika, prostszych struktur aromatycznych dających wyraźne pasma absorpcyjne. Pewną obiektywność

wyników można osiągnąć stosując analizę porównawczą intensywności pasm absorpcyjnych.



Rys.8. Termogram (A), widmo w podczerwieni (B) oraz niektóre właściwości „kwasów huminowych” wyekstrahowanych z obornika

Fig.8. Thermogram (A), IR-spectrum (B) and some properties of „humic acids” extracted from manure

Analiza parametrów energetycznych termicznego rozkładu KH nie umożliwia wyciągnięcia jednoznacznych wniosków. Stwierdzono istotny wpływ nawożenia na ciepło spalania preparatów KH w całości oraz na ciepło spalania i energię aktywacji termicznego rozkładu części alifatycznej ich cząsteczek. Brak zależności między nawożeniem a parametrami energetycznymi termicznej destrukcji części aromatycznej KH jest być może spowodowany zróżnicowaną budową aromatyczną. Nie stwierdzono również zależności pomiędzy wartościami ciepła spalania a pozostałymi właściwościami KH. Nawożenie, szczególnie organiczne, prowadzi do obniżania wartości ciepła spalania preparatów kwasów huminowych i to zarówno części alifatycznej, jak i aromatycznej ich struktury. Część aromatyczna KH wykazuje wyższe wartości ciepła spalania oraz energii aktywacji termicznej destrukcji niż część alifatyczna. Natomiast „kwasy huminowe” z obornika wykazują niższe wartości wszystkich wskaźników energetycznych (Q , E_A) niż kwasy huminowe gleb uprawnych.

Kwasy huminowe gleb nawożonych posiadają większą podatność na utlenianie (AE_{465}^{OX}) niż KH z gleb nienawożonych. Analiza korelacji (tabela 10) wskazuje, że kwasy huminowe bardziej alifatyczne, charakteryzujące się niższymi wartościami ekstynkcyjnymi i większymi wartościami stosunku $E_{4/6}$ ich roztworów, są bardziej podatne na utlenianie.

Wykonane analizy potwierdziły, że ze wzrostem alifatyczności kwasów huminowych wzrastają wartości $E_{4/6}$ oraz maleją wartości E_{465} , zaś stopień utlenienia wewnętrznego związany jest ze składem pierwiastkowym (KH bogatsze w węgiel charakteryzują się wyższymi wartościami stopnia utlenienia wewnętrznego).

Właściwości KH w pewnym stopniu związane są ze stosowanym zmianowaniem. Sugerują to wyniki uzyskane dla próbek z doświadczenia w Skierniewicach. Kwasy huminowe z gleb pod monokulturą żyta, w porównaniu z KH gleb pod monokulturą ziemniaków, zawierają mniej węgla, posiadają niższe wartości E_{465} , wyższe $E_{4/6}$ oraz są bardziej podatne na utlenianie. W porównaniu z KH obiektów kontrolnych, przemiany próchnicy w warunkach monokultury żyta prowadzą pod wpływem nawożenia do syntezy KH bardziej utlenionych, a w warunkach monokultury ziemniaków - bardziej uwodornionych.

Zgodnie z przyjętą nomenklaturą, kwasy huminowe stanowią polimolekularną i polidispersyjną frakcję materii organicznej gleb, rozpuszczalną w alkaliach, a nierozpuszczalną w kwasach. W takim też rozumieniu stanowiły one przedmiot badań niniejszej pracy.

Rozpatrując właściwości kwasów huminowych należy wziąć pod uwagę: czy cząsteczki KH wykazują większą aromatyczność, czy też KH (stanowiące mieszaninę) zawierają większy udział składników aromatycznych. Przedstawione wyniki skłaniają do przyjęcia drugiej możliwości, gdyż kwasy huminowe z gleb nawożonych obornikiem wykazują większą alifatyczność niż KH z gleb pozostałych obiektów nawozowych, zawierają jednak w swej budowie specyficzne struktury aromatyczne. Podobne podejście do tego zagadnienia należy również mieć na uwadze rozpatrując pozostałe wskaźniki jakościowe kwasów huminowych.



6. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek gleb pochodzących z wieloletnich statycznych doświadczeń nawozowych można sformułować następujące wnioski:

1. Kwasy huminowe gleb nawożonych obornikiem, w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych nawozami mineralnymi charakteryzują się:
 - niższą zawartością węgla, wyższą zawartością wodoru i wyższą wartością stosunku atomowego H:C,
 - niższymi wartościami ekstynkcyj i wyższymi wartościami stosunku $E_{4/6}$,
 - niższymi wartościami ciepła spalania,
 - większą podatnością na utlenianie.

Największy udział struktur alifatycznych wykazują kwasy huminowe z gleb nawożonych obornikiem, zaś aromatycznych z gleb nienawożonych.

2. Właściwości kwasów huminowych są prawdopodobnie uwarunkowane również gatunkiem uprawianej rośliny. Mogą o tym świadczyć badania kwasów huminowych pochodzących z gleb spod monokultur żyta i ziemniaków doświadczenia w Skierniewicach.
3. Badania potwierdziły dwuczłonową budowę kwasów huminowych. Część alifatyczna posiada niższe wartości ciepła spalania i niższe wartości energii aktywacji termicznego rozkładu niż część aromatyczna. Niższa wartość ciepła spalania kwasów huminowych z gleb nawożonych obornikiem (w porównaniu z kwasami huminowymi z gleb nawożonych mineralnie, a szczególnie bez nawożenia) wynika zarówno z niższego ciepła spalania struktur alifatycznych, jak i aromatycznych cząsteczek.
4. Nawożenie obornikiem sprzyja tworzeniu się w kwasach huminowych gleb specyficznych struktur aromatycznych, znajdujących odbicie na termogramach oraz w widmach w podczerwieni.
5. Nawożenie obornikiem powoduje wzrost zawartości materii organicznej w glebach. Nawożenie mineralne stosowane w dawkach około 200 kg NPK na hektar rocznie, na ogół stabilizuje jej zawartość. Próchnica gleb nawożonych obornikiem charakteryzuje się wyższym udziałem węgla kwasów huminowych, wyższą wartością stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych oraz większą podatnością na utlenianie niż próchnica gleb nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi.
6. W badaniach związków próchnicznych wskazane jest komplementarne stosowanie metod badań chemicznych i fizykochemicznych. Należy dążyć do opracowania czułych metod określających parametry jakościowe związków próchnicznych, np. podatność na destrukcję chemiczną, termiczną i biologiczną, a także do ustalenia zależności między nimi.



LITERATURA

- [1] Aliev S.A., 1968: Kalometriczeskije metody opredelenija energeticeskich pokazatelej gumusowych sojedinienij poczw. Izv. A. N. Azerb. SSR, S. Biologič. Nauk, 3, 64 - 68.
- [2] Aliev S.A., 1978: Ekologija i energetika biochimiziceskich procesow prevraszczenija organičeskogo wieszczestwa poczw. Izd. ELM, Baku.
- [3] Amann J., Wagner A., 1983: Beziehungen zwischen Ertrag und Humuskriterien. Bayer Landw. Jahrbuch, 60, 7, 874-884.
- [4] Assmus F., Görlitz H., Koriath H., 1979: Ermittlung des Bedarfes der Boden an organischer Substanz. Arch. Acker- u. Pflbau u. Bodenk., 23, 13 - 20.
- [5] Babarina E.A., Żukowa L.M., Szewoowa L.K., 1987: Diejstwie dlitielno-go primienienija organičeskich i mineralnych udobrenij na plodorodije diernowo-podzolistoj supieszczanoj poczwy. Agrochimija, 5, 47 - 52.
- [6] Bartkowiak A., 1979: Podstawowe algorytmy statystyki matematycznej. PWN Warszawa.
- [7] Bellamy L.J., 1975: The infrared spectra of complex molecules. Chapman and Hall, New York.
- [8] Boratyński K. i in., 1976: Wpływ nawożenia mineralnego i organicznego na plony roślin i właściwości gleby lekkiej w długoletnim doświadczeniu w Laskowicach Oławskich. Pam. Puł., 66, 119 - 126.
- [9] Chater M., Mattingly G.E.G., 1979: Changes in organic phosphorus contents of soil from long-continued experiments at Rothamsted and Saxmundham. Rep. Rothamsted Exp. Stat., 2, 41 - 61.
- [10] Chżystowski A.D., Kornijenko E.F., 1981: Soderżanije i sostaw guma-sa diernowo-podzolistoj poczwy pri dlitielnom wniesienii udobrenij. Poczwow., 7, 49 - 55.
- [11] Czebajewskij A.T., Tujew N.A., 1976: Izotermičeskaja destrukcija guminowych kisłot. Poczwow., 1, 51 - 57.
- [12] Czernikow W.A., 1984: Strukturno-gruppowoj sostaw kak pokazatel transformacii guminowych kisłot intensiwno ispożujemoj diernowo-podzolistoj poczwy. Poczwow., 5, 48 - 55.
- [13] Dauerfeldversuche der DDR. Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Berlin, 1984.
- [14] Dietz T., Buchthaler G., 1978: Auswirkungen unterschiedlicher Fruchtfolge, Düngung und Bodenbearbeitungen auf den Humusgehalt der Böden. Bayer Landw. Jahrbuch, 55, 3, 368 - 372.

- [15] Drozd J., 1978: Studia nad właściwościami związków próchnicznych niektórych jednostek taksonomicznych gleb. Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rozprawy Nr 13.
- [16] Dubin W.N., 1970: Tiermowiesowaja charakteristika i kineticeskije parametry termodestrukcii gumusowych kislót osnovnych tipow. poczw Mołdawii. Poczwow., 9, 70 - 88.
- [17] Dziadowiec H., 1979: Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. Studia Soc. Sci. Toruniensis, Sectio D, 11, 1.
- [18] Dziadowiec H., 1979: Niektoryje energeticeskije jawlenija w processach gumifikacji. Poczwow., 11, 68 - 75.
- [19] Flis-Bujak M., 1978: Przemiany związków próchnicznych w glebach wytworzonych z lessu pod wpływem zmianowania o zróżnicowanym udziale zbóż. Wyd. AR Lublin.
- [20] Fridland E.W., 1985: Wlijanije okulturiwanija na organiceskoje wieszczestwo poczw. Agrochimija, 3, 112 - 123.
- [21] Gawrońska-Kulesza A., 1966: Wpływ nawożenia organicznego i mineralnego stosowanego w zmianowaniu 3- i 4-letnim na niektóre właściwości chemiczne gleby, wysokość i jakość plonów. Roczn. Nauk Roln., Ser. A, 92, 3 - 28.
- [22] Getmaniec A.J., 1969: Wlijenije dlitielnogo sistematiczeskogo primienienija udobrenij na prirodu i niektoryje swojstwa guminowych kislót moszcznego słabowyszczelocznego czernozloma. Poczwow., 10, 91 - 95.
- [23] Gonet S.S., Wiśniewski W., Wegner K., 1986: Właściwości kwasów huminowych ekstrahowanych z gleb o różnym nawożeniu azotowym. Roczn. Glebozn., 37, 2 - 3, 277 - 285.
- [24] Gonet S.S., 1988: Badania kwasów huminowych metodą termicznej analizy różnicowej. Roczn. Glebozn. (w druku).
- [25] Górski M., Kuszelewski L., 1963: Wpływ nawożenia organicznego i mineralnego na zawartość substancji organicznej i skład próchnicy glebowej w świetle 38-letnich doświadczeń w Skierniewicach. Roczn. Glebozn., 13, 2, 323 - 341.
- [26] Griffith S.M., Schnitzer M., 1975: The isolation and characterization of stable metal-organic complexes from tropical soils. Soil Sci., 120, 2, 126 - 131.
- [27] Gromowa N.F., Owczinnikowa M.F., 1986: Wlijanije dlitielnogo primienienija mineralnych udobrenij i izwiestkowaniija na chemiczeskije swojstwa, gruppowoj i frakcjonnyj sostaw gumusa diernowo-podzolistoj poczwy. Agrochimija, 1, 85 - 89.
- [28] Hayes M.H.B. i in., 1975: Humic materials in organic soils. A comparison of extractants and of properties of extracts. Geoderma, 13, 231 - 245.

- [29] Jegorow W.E., Łykov A.M., 1963: Izmenienije organičeskogo wieszczestwa diernowo-podzolistoj poczwy posle 50-letniego oswojenija. Poczwow., 10, 37-48.
- [30] Khan S.U., 1969/70: Humic acid fraction of a gray wooded soil as influenced by cropping systems and fertilizers. Geoderma, 3, 247-254.
- [31] Khan S.U., Schnitzer M., 1972: Permanganate oxidation of humic acids extracted from a gray wooded soil under different cropping systems and fertilizer treatments. Geoderma, 7, 113-120.
- [32] Kołtakowa P.S., Szewozenko G.A., 1966: O wlijanii dlitelnoj kultury i sistematycznego primienienija udobrenij na soderženije i sostaw gumusa wyszożecznoego ozernozioma. Agrochimija, 5, 27-33.
- [33] Kononowa M.M., 1968: Substancje organičzne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRIL Warszawa.
- [34] Kononowa M.M., 1984: Organičeskije wieszczestwo i płodorodie poczwy. Poczwow., 8, 6-20.
- [35] Kőröchens M., Buš E., 1982: Der Einfluss unterschiedlicher Fruchtarten auf den C_t -Gehalt des Bodens. Arch. Acker- u. Pflbau u. Bodenkd., 26, 711-716.
- [36] Kudzin J.K., Getmaniec A.J., 1968: Wlijanije 50-letniego wniesienija nawoza i mineralnych udobrenij na soderženije i sostaw organičeskogo wieszczestwa w poczwie. Agrochimija, 5, 3-7.
- [37] Kundler P. i in., 1977: Empfehlungen zum effektiven Einsatz organischer Dünger zur Reproduktion der organischer Substanz des Bodens. Broschure agre.
- [38] Kuszelewski L., 1972: Wpływ nawożenia organičznego i mineralnego na zawartość i niektóre wskaźniki jakościowe substancji próchnicowych gleby. Roczn. Nauk Roln., Ser. A, 98, 1, 7-27.
- [39] Lewin F.J., Denisowa E.A., 1987: Izmenienije gumusnogo sostojanija diernowo-podzolistoj poczwy pri wniesienii udobrenij. Wiest. Mosk. Un-ta, Ser. 17, 3, 48-52.
- [40] Łakomic I., 1966: Wpływ wieloletniego nawożenia na skład związków próchnicowych w glebach biellicowych. Roczn. Glebozn., 16, 1, 131-156.
- [41] Łakomic I., 1984: Wpływ nawożenia na skład związków próchnicznych w glebie w oparciu o doświadczenia wieloletnie na polu doświadczalnym w Skierniewicach. W: 60 lat statycznych doświadczeń nawozowych na polu doświadczalnym SGW-AR w Skierniewicach. Sympozjum Naukowe, 31.05. - 1.06.1984, Skierniewice, 37-40.
- [42] Łakomic I., Kusińska A., Usakiewicz T., 1984: Stosunek wartości kwasów huminowych do fulwowych jako kryterium żyzności gleb. W: Naukowe podstawy podwyższenia żyzności i urodzajności gleb w warunkach intensywnego rolnictwa. IUNG Puławy, 181-189.

- [43] Loginow W., 1977: Nawozy organiczne. PWRiL Warszawa, 11-91.
- [44] Loginow W. i in., 1967: Fractionation of organic carbon based on susceptibility to oxidation. Pol. J. Soil Sci., 20, 1, 47-51.
- [45] Łykov A.M., Czernikow W.A., Wjugin S.M., 1975: Charakteristika guminowych kislót intensiwno ispolzujemoj diernowo-podzolistoj poczwy. Izv. TSChA, 2, 100-105.
- [46] Mazur T., Sądej W., Wróbel Z., 1964: Wpływ stosowania gnojowicy w płodozmianie na niektóre właściwości gleb w wieloletnich doświadczeniach polowych. W: Naukowe podstawy podwyższenia żyzności i urodzajności gleb w warunkach intensywnych systemów rolnictwa. IUNG Puławy, 57-68.
- [47] Minejew W.G., Szewcowa L.K., 1978: Wlijanije dlitielnogo primienienija udobrenij na gumus poczwy i urożaj kultur. Agrochimija, 7, 134-141.
- [48] Myśków W., 1984: Rolnicze znaczenie próchnicy oraz sposoby regulowania jej ilości w glebie. IUNG Puławy.
- [49] Myśków W., Zięba S., 1982: Zawartość i właściwości próchnicy w glebach w zależności od nawożenia mineralnego i organicznego. IUNG Puławy.
- [50] Orłow D.S., 1970: Elementnyj sostaw i stepen okislennosti gumusowych kislót. Biol. Nauki, 1, 5-20.
- [51] Orłow D.S., 1974: Gumusowyje kisloty poczw. Izd. MGU Moskwa.
- [52] Orłow D.S., Birjukowa O.N., 1984: Gumusnoje sostojanije poczw kak funkcija ich biologiczeskoj aktiwnosti. Poczwow., 2, 39-49.
- [53] Orłow D.S., Dubin W.N., Elkina D.M., 1968: Piroлиз i differencjalnyj termoanaliz gumusowych wieszczestw poczwy. Agrochimija, 1, 68-77.
- [54] Orłow D.S., Griszina L.A., 1981: Praktikum po khimii gumusa. Izd. MGU Moskwa.
- [55] Parker M.S., 1971: Applications of IR spectroscopy in biochemistry, biology and medicine. A. Higler London.
- [56] Pittmann V.J., 1977: Crop yield and soil fertility as affected by dryland rotations in Southern Alberta. Comm. in Soil a. Plant Analysis, 8, 5, 391-401.
- [57] Puchalski T., Prusinkiewicz Z., 1975: Ekologiczne podstawy siedlisko-znawstwa leśnego. PWRiL Warszawa.
- [58] Ryszkowski L., Zieliński J., 1974: Direct measurements of calorific value of soil organic matter. Bull. de L'academie Polonaise des Sciences. S. Biologia, 22, 11, 769-773.
- [59] Schnitzer M., Khan S.U., 1978: Soil organic matter. Elsevier Sc. Publ. Co. Amsterdam.

- [60] Schnitzer M., Skinner S.I.M., 1968: Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Sci.*, 105, 6, 392-396.
- [61] Schnitzer M., Turner R.C., Hoffman J.A., 1974: A thermogravimetric study of organic matter of representative Canadian soils. *Can. J. Soil Sci.*, 44, 1, 7-13.
- [62] Shurygina E.A., 1971: Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humus substances. *Geoderma*, 6, 169-177.
- [63] Stevenson F.J., Goh K.M., 1971: Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 35, 471-483.
- [64] Terlikowski F.K., 1958: Próchnica a żywność gleb. W: *Prace wybrane z dziedziny gleboznawstwa, chemii rolnej i nawożenia*. Warszawa, 194-325.
- [65] Theng B.K.G., Wake J.R.H., Posner A.M., 1967: The humic acids extracted by various reagents from a soil. II. Infra-red and ultra-violet absorption spectra. *J. Soil Sci.*, 18, 2, 349-363.
- [66] Tikawij W.A., Proszliakow A.A., Florinskij M.A., 1986: O dynamice organicznego wieszczestwa w poczwach Biełorusi. *Poczwow.*, 6, 102-107.
- [67] Turski R., 1986: Związki próchniczne gleb polskich. *Roczn. Glebozn.*, 37, 2-3, 75-89.
- [68] Turski R., Chmielewska B., 1987: Kwasy huminowe gleb brunatnoziemnych wytworzonych z lessu. *Roczn. Glebozn.*, 38, 3, 23-40.
- [69] Wabersich R., 1967: Der Bernburger Dauerdüngungsversuch. *A. Thaer Archiv*, 11, 7, 859-869.
- [70] Wojtkowiak B., Chabanel M., 1984: Spektroskopia molekularna. PWN Warszawa.
- [71] Wright N., 1941: Application of infra-red spectroscopy to industrial research. *Industr. Engng. Chem.*, 13, 1-8.
- [72] Van Krevelen D.W., 1950: Graphical-statistical method for investigation of the structure of coal. *Fuel*, 26, 269-284.
- [73] Visser S.A., 1983: Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 412-417.
- [74] Zdanow J.A., 1965: Sredniaja stepen' okislenija ugleroda i nezamienimost aminokislot. *Biochimija*, 30, 6, 1257-1259.
- [75] 60 lat statystycznych doświadczeń nawozowych na polu doświadczalnym SGGW-AR w Skierniewicach. *Symposium Naukowe*, 31.05. - 1.06.1984, Skierniewice.

WŁAŚCIWOŚCI KWASÓW HUMINOWYCH GLEB O ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIU

Streszczenie

Zbadano wpływ wieloletniego mineralnego i organicznego nawożenia na właściwości materii organicznej gleb i kwasów huminowych. Badania wykonano w oparciu o analizy próbek gleb pobranych z warstwy ornej siedmiu wieloletnich, statycznych doświadczeń nawozowych prowadzonych w następujących wariantach: bez nawożenia, obornik, NPK, obornik+NPK. Dawki nawozów, w zależności od doświadczenia, wynosiły: obornika 10-27 t/ha, mineralnych 179-222 kg NPK/ha średnio rocznie.

W próbkach gleb oznaczono zawartość węgla ogółem, azotu ogółem, pH, skład grupowy materii organicznej oraz jej podatność na utlenianie. Charakterystykę kwasów huminowych wykonano przy pomocy analiz: składu pierwiastkowego, widm w podczerwieni, właściwości optycznych, właściwości termicznych oraz podatności na utlenianie.

Wykazano, że nawożenie modyfikuje ilość oraz jakość materii organicznej gleb. Kwasy huminowe gleb nawożonych obornikiem w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych nawozami mineralnymi charakteryzują się niższą alifatycznością (posiadając jednocześnie w swej strukturze specyficzne struktury aromatyczne), niższymi wartościami ciepła spalania oraz większą podatnością na chemiczne utlenianie. Najwyższą aromatywność oraz najniższą podatność na utlenianie posiadają kwasy huminowe gleb trwale nienawożonych. Badania potwierdziły dwuczłonową budowę cząsteczek kwasów huminowych, część alifatyczna posiada niższe wartości ciepła spalania i niższe wartości energii aktywacji termicznego rozkładu niż część aromatyczna. Niższe wartości ciepła spalania kwasów huminowych z gleb nawożonych obornikiem (w porównaniu z nawożeniem mineralnym, a szczególnie bez nawożenia) wynikają zarówno z niższego ciepła spalania części alifatycznej jak i aromatycznej cząsteczek. Nawożenie obornikiem powoduje wzrost zawartości materii organicznej w glebach, nawożenie mineralne stosowane w dawkach około 200 kg NPK/ha rocznie przeważnie stabilizuje jej zawartość. Próchnica gleb nawożonych obornikiem charakteryzuje się wyższym udziałem węgla kwasów huminowych oraz wyższą wartością stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych oraz większą podatnością na utlenianie niż próchnica gleb nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi. Właściwości materii organicznej gleb mogą być również modyfikowane gatunkiem uprawianej rośliny, o czym świadczą wyniki badań próbek gleb pochodzących spod monokultur.

PROPERTIES OF HUMIC ACIDS FROM SOILS
UNDER VARIOUS FERTILIZING TREATMENTS

Summary

The influence of long-term mineral and organic fertilization on the properties of soil organic matter and humic acids has been examined. The investigations were based on analyses of soil samples taken from plough layers of seven long-term fertilizing experiments carried out in the following treatments: without fertilizers, manure, NPK, manure + NPK. Fertilizing doses were different in different experiments, and they averaged: 10-27 t/ha in the case of manure and 179-222 kg NPK/ha in the case of mineral fertilizers yearly.

Total carbon content, total nitrogen content, pH, fractional composition of soil organic matter as well as its susceptibility to oxidation were determined in soil samples. Characteristic of humic acids were made by means of the following analyses: elemental composition, IR and visible spectra, thermal properties and susceptibility to oxidation.

It was found that fertilization modified both the quantity and the quality of soil organic matter. Humic acids from manured soils as compared to those from soils under mineral fertilization were characterized by lower aliphaticity (possessing specific aromatic structures), lower calorific values and higher susceptibility to chemical oxidation. Humic acids extracted from permanently non-fertilized soils were most aromatic and most resistant to oxidation. The examinations confirmed a binary structure of humic acids, the aliphatic part being characterized by both lower calorific value and lower value of thermal decomposition activation energy than the aromatic part. The lower calorific values of humic acids from manured soils (as compared to those under mineral fertilization and in particular to those not fertilized) were the result of lower calorific values of both the aliphatic and aromatic parts. Manuring results the increase in organic matter content in soils, mineral fertilizing of the range of about 200 kg NPK/ha yearly most often stabilizes its content.

Humus from manured soils as compared to that from soils under mineral fertilization only, was characterized by higher humic acids carbon content, higher values of humic acids carbon to fulvic acids carbon ratio and higher susceptibility to oxidation. Properties of soil organic matter can also be modified by species of cultivated plants which has been supported by results of investigations of soil samples from under monocultures.

СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ

Р Е З Ю М Е

Исследовано влияние длительного внесения минеральных удобрений и навоза на свойства органического вещества почв, особенно гуминовых кислот (ГК). Для проведения анализов были взяты образцы почв из делянок 7 многолетних опытов по удобрениям, на которых применяются следующие системы удобрений: контрольная, навозная (10-20 т/га), минеральная (179-222 кг/га), смешанная. В образцах почв определено: содержание гумуса и общего азота, рН, а также групповой состав и восприимчивость к окислению органического вещества. характеристику гуминовых кислот выполнено по данным физико-химического анализа: элементного состава, термографии, калориметрии, оптических свойств в видимой и ИК- областях спектра.

Показано, что удобрения модифицируют содержание и качество почвенного гумуса. гуминовые кислоты экстрагированные из образцов почв делянок навозных вариантов характеризовались большой алифатичностью и восприимчивостью к окислению и меньшими теплотами сгорания чем ГК из делянок минеральных вариантов. Самой большой ароматичностью и устойчивостью к окислению характеризовались ГК из контрольных вариантов. Исследования подтвердили строение ГК, причем алифатическая часть имеет меньшие теплоты сгорания и энергии активации чем ароматическая. Теплоты сгорания ГК почв навозных вариантов вытекают из меньших теплот сгорания алифатической и ароматической части.

Органические удобрения вызывают обогащение почвы гумусом, минеральные удобрения, принимаемые в средних дозах, преимущественно стабилизируют его содержание в почвах. Внесение навоза (по сравнению с минеральными удобрениями) улучшает гумусное состояние почв, увеличивает содержание ГК и отношение углерода гуминовых кислот до углерода фульвокислот, а также повышает восприимчивость органического вещества к окислению.

Результаты опытов с монокультурами свидетельствуют о том, что на свойства органического вещества почв влияет также вид культивируемых растений.

Sławomir S.Gonet - "Właściwości kwasów huminowych gleb
o zróżnicowanym nawożeniu"

E r r a t a

Strona	Jest	Powinno być
24 wiersz 1 i 2 od góry	WI-2..BL-2..CH-2.. BA-2..SZ-2..IA-2.. TH-2..SK-2..	WI-1..BL-1..CH-1.. BA-1..SZ-1..IA-1.. TH-1..SK-1..
52 wiersz 3 od dołu	statystycznych	statycznych

Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy

73 595

ISSN 0209-0597