

WŁAŚCIWOŚCI MATERII ORGANICZNEJ PODŁOŻA PO UPRAWIE PIECZARKI

Dorota Kalembasa, Marcin Becher, Beata Bik, Adam Makolewski

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@uph.edu.pl

Streszczenie. Celem badań było określenie właściwości materii organicznej podłoża po uprawie pieczarki białej *Agaricus bisporus*. Materiał badawczy uzyskano po 6 tygodniach intensywnej uprawy i trzech zbiorach grzyba w nowoczesnej, wielkotowarowej pieczarkarni. W próbkach, po wysuszeniu w temperaturze 40°C i rozdrobnieniu w młynku agatowym, oznaczono całkowitą zawartość węgla (TC) i azotu (TN) – na autoanalizatorze Series II 2400, firmy Perkin Elmer. Przeprowadzono frakcjonowanie materii organicznej metodą Schnitzera (frakcja: po dekalcytacji, bituminów, kwasów fulwowych, kwasów huminowych, rezydualna) oraz badano właściwości wydzielonych kwasów huminowych (skład pierwiastkowy, właściwości optyczne w zakresie UV-VIS, widma w podczerwieni FT IR; obliczono współczynniki absorpcji, stosunki atomowe, stopień utlenienia wewnętrznego ω). Materia organiczna badanych podłoży po uprawie pieczarki zawierała dużą ilość węgla i azotu, a stosunek tych pierwiastków był zbliżony do wartości w poziomach próchnicznych gleb mineralnych, aktywnych biologicznie. W podłożu popieczarkowym najwięcej węgla w związkach organicznych stwierdzono we frakcji rezydualnej – 42,5%, mniej w kwasach huminowych – 28,5%, znacznie mniej w kwasach fulwowych – 14,8% i frakcji po dekalcytacji – 11,2%, a najmniej w bituminach – 2,97%. Zawartość azotu w związkach organicznych układała się nieco inaczej, najwięcej azotu zaobserwowano we frakcji rezydualnej – 53,8%, znacznie mniej w kwasach huminowych – 20,4%, frakcji po dekalcytacji – 14,8% i w kwasach fulwowych – 10,6% oraz bardzo mało w bituminach – 0,434%. W składzie pierwiastkowym kwasów huminowych wyizolowanych z materii organicznej podłoża popieczarkowego stwierdzono stosunkowo dużo azotu, a stosunek H/C, właściwości optyczne i widma IR wskazują, iż kwasy te są chemicznie „młode”. Bituminy cechowała wysoka wartość energetyczna (dużo wodoru i węgla).

Słowa kluczowe: podłoże po uprawie pieczarki, materia organiczna, bituminy, właściwości kwasów huminowych

WSTĘP

W ostatnich latach w Polsce obserwuje się dynamiczny rozwój uprawy pieczarki, zwłaszcza białej, którego obecne centrum i wdrażanie nowoczesnych technologii produkcji wielkotowarowej lokalizuje się w środkowowschodniej części kraju, głównie w rejonie siedlecko-łosickim. Stowarzyszenie Branży Grzybów Uprawnych (www.ja-pieczarka.pl) podaje, że Polska, z produkcją około 250 tys. ton grzybów rocznie, jest potentatem w produkcji pieczarek, zajmując pierwsze miejsce w Europie i trzecie na świecie. Centralizacja uprawy pieczarki i duża ilość (około 1,30 ml ton/rok) zużytego podłoża, jako odpadowego materiału organicznego, wymusza konieczność poszukiwania sposobów racjonalnego wykorzystania jego masy, bez szkody dla środowiska naturalnego. Wykorzystanie nawozowe podłoża popieczarkowego (ang. *spent mushroom substrate* – SMS lub *spent mushroom compost* – SMC) może stanowić jego właściwą utylizację (Kalembasa i Wiśniewska 2004), przyczyniając się do poprawy właściwości gleb oraz niekorzystnego w nich bilansu materii organicznej. Dotychczasowe badania wskazują na taką możliwość, ze względu na zawartość składników pokarmowych (Kalembasa i Wiśniewska 2004, Jordan i in. 2008, Kalembasa i Majchrowska-Safaryan 2009, Medina i in. 2009, Rutkowska i in. 2009, Kalembasa i Becher 2011). W nowoczesnych, wielkotowarowych pieczarkarniach podłoże po uprawie pieczarki podlega termicznej dezynfekcji w temperaturze 70°C, co przy potencjalnym wykorzystaniu w nawożeniu ogranicza możliwość przenoszenia do agroekosystemów nasion chwastów i patogenów roślin. W literaturze polskiej brak jest opracowań dotyczących charakterystyki właściwości materii organicznej tego odpadowego materiału. Celem pracy było określenie wybranych właściwości substancji organicznej podłoża po uprawie pieczarki w wielkotowarowej pieczarkarni.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło podłoże po zakończonej uprawie pieczarki białej *Agaricus bisporus* (Lange Sing). Składa się ono głównie ze słomy i pomiotu drobiowego (często z dodatkiem mocznika, gipsu, włókna kokosowego, torfu wysokiego oraz białka sojowego), jak też z torfu niskiego i dolomitu – w okrywie powierzchniowej. W nowoczesnych pieczarkarniach podłoże po uprawie pieczarki (popieczarkowe) uzyskuje się po 6 tygodniach intensywnej uprawy i trzech zbiorach (tzw. rzutach) grzyba. Próbkę podłoża do badań pobrano z ośmiu miejsc czterech różnie położonych półek (700 m²) hali uprawowej (o nieco zróżnicowanych warunkach klimatyczno-wilgotnościowych) po zakończonej uprawie i uśredniono je dla każdej półki. Analizy laboratoryjne wykonano w trzech powtórzeniach. Materiał badawczy po wysuszeniu w temperaturze 40°C rozdrobniono w młynku

agatowym ($\phi < 0,25$ mm). Całkowitą zawartość węgla (TC) i azotu (TN) oznaczono na autoanalizatorze Series II 2400, firmy Perkin Elmer, z detektorem przewodności cieplnej (TCD) i acetanilidem (materiał wzorcowy). Zawartość węgla organicznego (Org-C) oznaczono metodą oksydacyjno-miareczkową (Kalembasa i Kalembasa 1992), a zawartość węgla w połączeniach mineralnych (IC) obliczono z różnicy: $IC = TC - Org-C$. Przeprowadzono sekwencyjną ekstrakcję frakcji materii organicznej zmodyfikowaną metodą Schnitzera. W wyizolowanych frakcjach oznaczono zawartość węgla metodą oksydacyjno-miareczkową, a w bituminach przy użyciu autoanalizatora. Za pomocą ekstrakcji zróżnicowanymi roztworami wydzielono węgiel w różnych związkach organicznych: C_{DECA} – węgiel w roztworze po dekalcytacji ($0,05$ mol $H_2SO_4 \cdot dm^{-3}$); C_{BIT} – węgiel bituminów, bituminy wydzielono mieszaniną n-heksanu i etanolu ($v/v = 1/1$) na automatycznym ekstraktorze ekstrakcji rozpuszczalnikowej Soxterm, firmy Gerhard; C_{FA+HA} – węgiel substancji humusowych, w roztworze alkalicznym po ekstrakcji $0,1$ mol $NaOH \cdot dm^{-3}$; C_{FA} – węgiel kwasów fulwowych, w roztworze po strąceniu kwasów huminowych; C_{HA} – węgiel kwasów huminowych, obliczono: $C_{HA} = C_{FA+HA} - C_{FA}$; C_{RES} – węgiel pozostający w materiale badawczym po ekstrakcjach: $C_{RES} = Org-C - (C_{DECA} + C_{BIT} + C_{FA+HA})$.

W wydzielonych frakcjach oznaczono także zawartość azotu metodą Kiejdahla, uzyskując analogiczne frakcje azotu (N_{DECA} , N_{BIT} , N_{FA+HA} , N_{FA} , N_{HA} , N_{RES}).

Kwasy huminowe z podłoża popieczarkowego wydzielono i oczyszczono zgodnie z metodą Schnitzera (Schnitzer 1978). W osuszonych (nad P_2O_5) preparatach tych kwasów analizowano:

- zawartość popiołu – po spaleniu w temperaturze $550^\circ C$;
- zawartość całkowitą C, H i N – za pomocą autoanalizatora. Wyniki analizy składu pierwiastkowego odniesiono do absolutnie suchej i bezpopielnej masy preparatów. Zawartość tlenu określono z różnicy. Obliczono stosunek atomowy H/C oraz stopień utlenienia wewnętrznych cząsteczek $\omega = [(2O+3N)-H]/C$;
- właściwości optyczne kwasów huminowych w zakresie UV-VIS, dla $0,02\%$ roztworów tych kwasów w $0,05$ mol $NaHCO_3 \cdot dm^{-3}$, oznaczono za pomocą spektrofotometru Lambda 25, firmy Perkin Elmer. Na podstawie wartości absorbancji przy długości fali 280 nm (A_{280}), 400 nm (A_{400}), 465 nm (A_{465}), 600 nm (A_{600}) i 665 nm (A_{665}) obliczono wartości współczynników: $A_{2/4}$ – stosunek wartości absorbancji przy długości fal 280 i 465 nm, $A_{2/6}$ – przy długości fal 280 i 665 nm, $A_{4/6}$ – przy długości fal 465 i 665 nm, a także $\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$;
- widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) w zakresie $400-4000$ cm^{-1} , w tabletkach z KBr, za pomocą spektrofotometru Magna FT 60 Nicolet.

Preparaty bitumin uzyskano w wyniku wyczerpującej ekstrakcji roztworem heksanu i etanolu (jak wyżej) badanego podłoża. Zagęszczony ekstrakt odparowano do stałej masy (w temperaturze $60^\circ C$) i oznaczono zawartość C, H i N na autoanalizatorze; zawartość tlenu obliczono z różnicy.

WYNIKI I DYSKUSJA

W próbkach podłoża (okrywa i podłoże razem) po uprawie pieczarki białej stwierdzono znaczną zawartość węgla i azotu w związkach organicznych (tab. 1). Niskie wartości współczynników zmienności świadczą o homogeniczności podłoża, w obrębie hali uprawowej. Zawartość węgla w połączeniach nieorganicznych (IC) charakteryzowała się największą zmiennością. Znaczna ilość tego węgla wynikała przypuszczalnie z nierównomiernego rozmieszczenia dodatków alkalizujących (głównie węglanów) do podłoża. Stwierdzono wąski stosunek węgla związków organicznych do azotu całkowitego (Org-C/TN), którego wartość była zbliżona do wartości notowanych w poziomach próchnicznych gleb mineralnych, intensywnie użytkowanych ornie, aktywnych biologicznie, o dobrych warunkach do mineralizacji materii organicznej (Kalembasa i Becher 2009). Dane literaturowe (Jordan i in. 2008, Kalembasa i Majchrowska-Safaryan 2009, Rutkowska i in. 2009) wskazują na pewien stopień zróżnicowania zawartości C i N oraz ilorazu C/N w podłożu popieczarkowym, w zależności od sposobu jego przygotowania, a zwłaszcza użytych komponentów na etapie wytwarzania. Talarowska i in. (2011) podają zbliżoną zawartość węgla organicznego w podłożu po uprawie pieczarki.

Tabela 1. Zawartość węgla i azotu ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) w badanych próbkach podłoża po uprawie pieczarki
Table 1. Content of carbon and nitrogen ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in analysed samples of spent mushroom substrate

Parametr Parameter	Średnia Mean	Zakres Range	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Relative standard deviation (%)
TC	304	287-319	13,1	4,33
Org-C	279	263-300	15,4	5,52
IC	24,2	19,0-27,3	3,73	15,4
TN	28,5	26,5-30,2	1,61	5,65
Org-C /TN	9,81	9,41-9,99	0,270	2,76

Zawartość węgla i azotu we frakcjach wyizolowanych z materii organicznej podłoża oraz ich procentowy udział przedstawiono (odpowiednio) w organicznej (Org-C) i całkowitej (TN) zawartości danego pierwiastka (tab. 2, rys. 1).

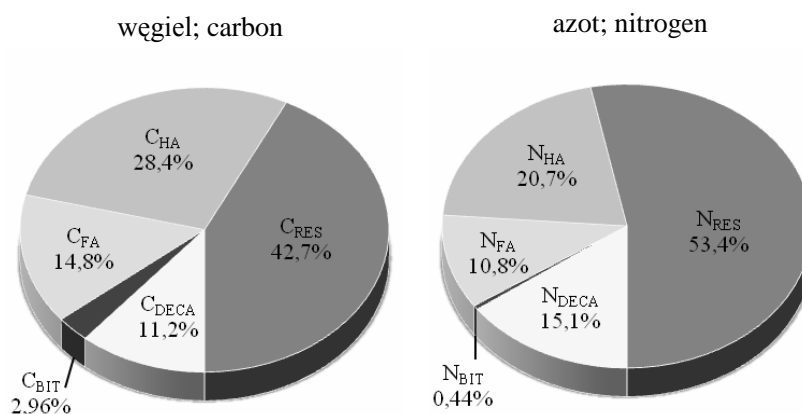
Niska wartość współczynników zmienności potwierdza jednorodny charakter badanego materiału. Stwierdzono dużą ilość węgla i azotu wydzielonego na etapie dekalcytacji próbek (C_{DEKA} , N_{DEKA}). Frakcja ta reprezentowana jest głównie przez proste związki organiczne, niskocząsteczkowe, luźne i słabo związane z mineralnymi komponentami materiału organicznego (Stevenson 1985). Wąski stosunek

Tabela 2. Zawartość węgla i azotu ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach wydzielonych z materii organicznej podłoża po uprawie pieczarki**Table 2.** Content of carbon and nitrogen ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in fractions separated from spent mushroom substrate

Parametr Parameter	Średnia Mean	Zakres Range	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Relative standard deviation (%)
C_{DECA}	31,3	29,5-34,0	2,19	7,00
C_{BIT}	8,32	6,53-9,84	1,38	16,6
$C_{\text{FA+HA}}$	121	102-143	17,2	14,2
C_{FA}	41,5	34,3-49,2	6,08	14,7
C_{HA}	79,8	67,3-93,8	11,1	14,0
C_{RES}	119	114-125	5,24	4,41
$C_{\text{HA}}/C_{\text{FA}}$	1,10	1,87-1,96	0,046	2,40
N_{DECA}	4,29	4,01-4,63	0,298	6,95
N_{BIT}	0,126	0,100-0,150	0,021	16,3
$N_{\text{FA+HA}}$	8,98	8,03-9,99	0,857	9,54
N_{FA}	3,06	3,00-3,12	0,053	1,74
N_{HA}	5,92	5,02-6,90	0,838	14,2
N_{RES}	15,6	14,4-17,3	1,37	8,72
$N_{\text{HA}}/N_{\text{FA}}$	0,805	1,67-2,23	0,265	13,7
$C_{\text{DECA}}/N_{\text{DECA}}$	7,32	6,62-8,48	0,817	11,2
$C_{\text{BIT}}/N_{\text{BIT}}$	65,7	65,3-66,4	0,512	0,779
$C_{\text{FA+HA}}/N_{\text{FA+HA}}$	13,5	12,7-14,3	0,692	5,15
$C_{\text{FA}}/N_{\text{FA}}$	13,5	11,4-15,9	1,86	13,7
$C_{\text{HA}}/N_{\text{HA}}$	13,5	13,0-13,9	0,377	2,80
$C_{\text{RES}}/N_{\text{RES}}$	7,65	6,66-8,70	0,846	11,1

$C_{\text{DEKA}}/N_{\text{DEKA}}$ wskazuje na znaczną podatność tej frakcji na mineralizację. W badanym materiale stwierdzono znacznie mniejszą ilość węgla bituminów (C_{BIT}) niż C_{DEKA} . Przyczyną tego mogło być zmydlenie kwasów tłuszczowych w reakcji z kationami zasadowymi zawartymi w podłożu (Braids i Miller 1975). Niewielka zawartość azotu we frakcji bituminów spowodowała, że stosunek $C_{\text{BIT}}/N_{\text{BIT}}$ był

bardzo szeroki. Podczas ekstrakcji alkalicznej ($0,1 \text{ mol NaOH}\cdot\text{dm}^{-3}$) z próbek podłoża popieczarkowego wydzielono znaczną część zasobów węgla $C_{\text{HA}} + C_{\text{FA}}$ (43,3%) oraz azotu $N_{\text{KH}} + N_{\text{KF}}$ (31,0%). We frakcjach kwasów fulwowych (C_{FA}) i huminowych (C_{HA}), razem i osobno, stwierdzono taki sam stosunek C/N (13,5). Frakcję rezydualną (C_{RES}) w badanym materiale organicznym (średnio 42,5) należy w większości zaliczyć do niezhumifikowanej materii organicznej, w skład której wchodzi głównie trudno rozkładające się szczątki organiczne (celuloza, hemiceluloza, lignina), związane ze słomą i torfem – podstawowymi komponentami podłoża.



Rys. 1. Udział (średni) węgla i azotu we frakcjach materii organicznej, wydzielonych z badanych podłoży po uprawie pieczarki

Fig. 1. Contribution (mean) of carbon and nitrogen in fractions separated from spent mushroom substrate

W próbkach analizowanego podłoża stwierdzono duży udział frakcji kwasów huminowych (średnio 28,4%). Badania jakościowe tych kwasów wykazały, iż pod względem składu pierwiastkowego stanowią one bardzo jednorodną grupę, co potwierdzają niskie wartości współczynników zmienności (tab. 3). Niska zawartość popiołu w preparatach kwasów huminowych świadczy o niewielkim stopniu ich powiązania z częściami mineralnymi. W kwasach tych stwierdzono duży udział azotu (4,61% wagowych), co wskazuje na wzbogacenie ich w azot. Stosunek H/C (średnio 1,12) dowodzi, że kwasy te są „młode”, mają mniej skondensowane jądro aromatyczne (niższą aromatyczność) oraz większą liczbę łańcuchów bocznych o charakterze alifatycznym. Dodatkowo wartości stopnia utlenienia wewnętrznego ω świadczą o przewadze utlenionych związków węgla (dla maksymalnie utlenionego związku węgla – CO_2 – wartość ta wynosi +4) (Orłowski 1992).

Tabela 3. Zawartość popiołu, skład pierwiastkowy i właściwości spektrofotometryczne kwasów huminowych, wydzielonych z badanych podłoży po uprawie pieczarki**Table 3.** Content of ash, elemental composition and spectroscopic properties of humic acids separated from spent mushroom substrate

	Parametr Parameter	Średnia Mean	Zakres Range	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Relative standard deviation (%)
	popielność – ash (%)	1,08	1,02-1,13	0,051	4,75
C	% wagowy – weight %	53,8	53,5-54,2	0,294	0,546
	% atomowy – atomic %	37,0	36,7-37,2	0,181	0,489
H	% wagowy – weight %	5,08	5,06-5,09	0,013	0,261
	% atomowy – atomic %	41,5	41,4-41,6	0,064	0,153
N	% wagowy – weight %	4,61	4,50-4,68	0,077	1,68
	% atomowy – atomic %	2,72	2,65-2,75	0,043	1,57
O	% wagowy – weight %	36,5	36,1-36,8	0,317	0,870
	% atomowy – atomic %	18,8	18,6-19,0	0,182	0,969
	H/C	1,12	1,12-1,13	0,006	0,565
	N/C	0,073	0,072-0,074	0,001	1,71
	ω	0,113	0,102-0,124	0,009	8,28
	A _{2/4}	10,8	10,1-11,5	0,678	6,29
	A _{2/6}	106	98,2-115	8,22	7,73
	A _{4/6}	9,87	9,54-10,0	0,224	2,26
	$\Delta\log K$	1,08	1,08-1,10	0,009	0,817

Właściwości optyczne wyizolowanych kwasów huminowych określono na podstawie wartości absorpcji światła. Wartość absorpcji przy długości fali 280 nm (A₂₈₀) określa zawartość związków typu lignin, wartość A₄₆₅ – zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, a wartość A₆₆₅ – zawartość substancji charakteryzujących się wysokim stopniem humifikacji. Współczynniki A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6} i $\Delta\log K$ są więc parametrami, które można wykorzystać do oceny stopnia zaawansowania procesu humifikacji materiałów organicznych. „Młode” kwa-

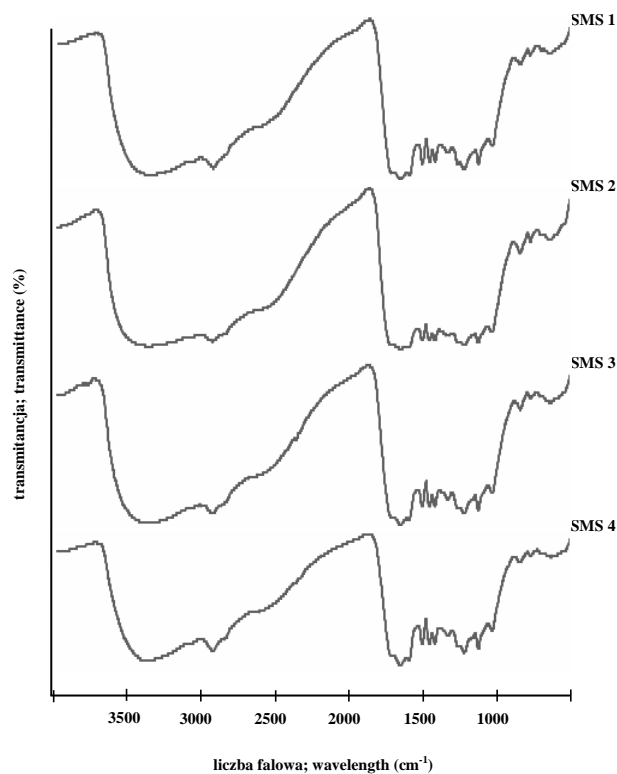
sy huminowe charakteryzują się wyższymi wartościami tych współczynników w porównaniu z kwasami o wysokim stopniu humifikacji. Wartości $A_{4/6}$ powyżej 5 świadczą o niskim stopniu kondensacji jądra aromatycznego i przewadze struktur alifatycznych nad cyklicznymi, a więc o prostszej budowie kwasów huminowych i większej ich ruchliwości. Stwierdzona wysoka wartość $\Delta \log K$ i $A_{4/6}$ wskazuje na wyżej wymienione cechy badanych kwasów.

Widma analizowanych kwasów huminowych FT IR (rys. 2.) były bardzo zbliżone między sobą i charakteryzowały się obecnością następujących pasm absorpcyjnych:

- w zakresie liczb falowych $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, odpowiadających drganiom rozciągającym grup $-\text{OH}$ w alkoholach, fenolach i kwasach;
- w zakresie $2960-2920\text{ cm}^{-1}$, uwarunkowanych obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$ (pasma interpretowane jako miara alifatyczności); w zakresie $1730-1710\text{ cm}^{-1}$, wskazujących na obecność grup karbonylowych $\text{C}=\text{O}$ w kwasach i ketonach; przy wyraźnym pikie 1640 cm^{-1} , związanym z występowaniem drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ peptydów ($1660-1630\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}=\text{O}$ w amidach I-rzędowych ($1650-1620\text{ cm}^{-1}$) oraz deformacyjnych $\text{N}-\text{H}$ ($1660-1620\text{ cm}^{-1}$); przy wyraźnym pikie 1540 cm^{-1} , świadczącym o obecności grup aminowych (pasmo $1550-1530\text{ cm}^{-1}$);
- w zakresie $1460-1420\text{ cm}^{-1}$, odpowiadających drganiom deformacyjnym $\text{C}-\text{H}$ grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$;
- w zakresie $1380-1320\text{ cm}^{-1}$, związanych z obecnością grup $-\text{COO}^-$ oraz wiązań $\text{C}-\text{H}$ w łańcuchu alifatycznym;
- w zakresie $1280-1200\text{ cm}^{-1}$, wskazujących na obecność $\text{C}-\text{O}$ fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów;
- w zakresie $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla alifatycznych łańcuchów bocznych, a także resztek ligninowych;
- w zakresie $1160-1030\text{ cm}^{-1}$, wskazujących na obecność polisacharydów, związanych z obecnością grup $-\text{OCH}_3$ w ligninach oraz $-\text{OH}$ w alkoholach.

Obecność w widmach IR kwasów huminowych wyraźnych pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych od 1460 do 1000 cm^{-1} świadczy o ich „chemicznej młodości” (Niemeyer i in. 1992, Dębska 2004).

Skład pierwiastkowy bituminów wydzielonych z podłoża (tab. 4.) wskazuje na wysoką wartość energetyczną tych substancji. Wysokie wartości stosunków atomowych H/C są charakterystyczne dla węglowodorów alicyklicznych (Van Krevelen 1950). Konsekwencją mniejszego udziału tlenu w bituminach podłoża popieczarkowego był niski, ujemny stopień utlenienia wewnętrznych cząsteczek (ω).



Rys. 2. Widma FTIR kwasów huminowych wydzielonych z podłoża po uprawie pieczarki
Fig. 2. FTIR spectra of humic acids separated from spent mushroom substrate

Tabela 4. Skład pierwiastkowy (% atomowy) bituminów wydzielonych z badanych podłoża po uprawie pieczarki

Table 4. Elemental composition (atomic %) of bitumens separated from spent mushroom substrate

Parametr Parameter	Średnia Mean	Min	Max	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Relative standard deviation (%)
C	32,7	32,6	32,8	0,094	0,29
H	59,9	59,4	60,3	0,358	0,60
N	0,476	0,443	0,498	0,024	4,96
O	6,96	6,55	7,23	0,286	4,11
H/C	1,83	1,81	1,84	0,015	0,81
ω	-1,36	-1,40	-1,32	0,032	2,38

WNIOSKI

1. Materia organiczna badanych podłoży po uprawie pieczarki białej *Agaricus bisporus* zawierała dużą ilość węgla i azotu w związkach organicznych, a stosunek tych pierwiastków był zbliżony do wartości w poziomach próchnicznych gleb mineralnych, aktywnych biologicznie.

2. W podłożu popieczarkowym najwięcej węgla związków organicznych stwierdzono we frakcji rezydualnej 42,5%, mniej w kwasach huminowych 28,5%, znacznie mniej w kwasach fulwowych 14,8% i frakcji po dekalcytacji 11,2%, a najmniej w bituminach 2,97%. Zawartość azotu w związkach organicznych układała się nieco inaczej, najwięcej azotu stwierdzono we frakcji rezydualnej 53,8%, znacznie mniej w kwasach huminowych 20,4%, frakcji po dekalcytacji 14,8% i w kwasach fulwowych 10,6% oraz bardzo mało w bituminach 0,434%.

3. W składzie pierwiastkowym kwasów huminowych wyizolowanych z materii organicznej podłoża popieczarkowego stwierdzono stosunkowo dużo azotu, a stosunek H/C, właściwości optyczne i widma IR wskazują, iż kwasy te są chemicznie „młode”. Budowa bituminów potwierdza ich wysoką energetyczność.

PIŚMIENNICTWO

- Braids O.C., Miller R.H., 1975. Fats, waxes and resins in soil. Soil components 1, Organic Components. Ed. by Gieseking J.E. Springer Verlag, New York.
- Dębska B., 2004. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy 110. ART. w Bydgoszczy, 108 ss.
- Jordan S.N., Mullen G.J., Murphy M.C., 2008. Composition variability of spent mushroom compost in Ireland. *Bioresource Technology*, 99, 411-418.
- Kalembasa D., Becher M., 2009. Properties of organic matter in chosen soils fertilized with sewage sludge. *Environment Protection Engineering*, 35, 2, 165-171.
- Kalembasa D., Becher M., 2011. Azot i węgiel wydzielone hydrolizą kwasową z podłoża popieczarkowego. *Inżynieria Ekologiczna*, 27, 26-32.
- Kalembasa D., Majchrowska-Safaryan A., 2009. Zasobność zużytego podłoża z pieczarkarni. *Zesz. Probl. Postępu Nauk Rol.*, 535, 195-200.
- Kalembasa D., Wiśniewska B., 2004. Wykorzystanie podłoża popieczarkowego do rekultywacji gleb. *Rocz. Glebozn.*, 52, 2, 209-217.
- Kalembasa S., Kalembasa D., 1992. The quick method for the determination of C:N ratio in mineral soils. *Polish J. Soil Sci.*, 25, 1, 41-46.
- Medina E., Paredes C., Perez-Muria M.D., Bustamante M.A., Moral R., 2009. Spent mushroom substrates as component of growing media for germination and growth of horticultural plants. *Bioresource Technology*, 100, 4227-4232.
- Niemeyer J., Chen Y., Bohuag J.M., 1992. Characterization of humic acids compost and peat by diffuse reflectance fourier – transform infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 135-140.
- Orłowski D.S., 1992. *Chemia poczw.* IMU. Moskwa.
- Rutkowska B., Szulc W., Stępień W., Jobda J., 2009. Możliwości rolniczego wykorzystania zużytych podłoży po produkcji pieczarek. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 535, 349-356.

- Schnitzer M., 1978. Humic substances; Chemistry and reactions. In: Soil organic matter. Elsevier, New York.
- Stevenson F.J., 1985. Geochemistry of soil humic substances. In: Aiken GR., Mc Knight D.M., Mc Carty P. (eds), Humic substances in soil, sediment and water. Wiley and Sons, Interscience, New York, 13-53.
- Talarowska A., Niemiałkowska-Butrym I., Sokołowska Z., 2011. Zawartość węgla i kationów metali w wybranych odpadach organicznych pod kątem wykorzystania ich do produkcji biogazu. Acta Agrophysica, 18(1), 161-172.
- Van Krevelen D.W., 1950. Graphical-statistical method for investigation of the structure of coal. Fuel, 26, 269-284.
- www.ja-pieczarka.pl

ORGANIC MATTER PROPERTIES OF SPENT MUSHROOM SUBSTRATE

Dorota Kalembasa, Marcin Becher, Beata Bik, Adam Makolewski

Faculty of Soil Science and Agricultural Chemistry
University of Life Sciences and Humanities in Siedlce
ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@uph.edu.pl

Abstract. The aim of this study was to determine the properties of organic matter of spent mushroom substrate (SMS) after cultivation of *Agaricus bisporus*. The research material was obtained after 6 weeks of intensive cultivation. Three crops of the fungus from a modern, high performance mushroom hall were collected. The samples were dried at 40°C and ground in an agate mill. The total carbon (TC) and nitrogen (TN) content were determined on Perkin Elmer's Series II 2400 autoanalyser. Fractionation of organic matter was carried out by the Schnitzer method (fractions: after decalcitation, bitumens, fulvic acid, humic acid, residual) and the properties of isolated humic acids were determined (elemental composition, optical properties in the UV-VIS region, Fourier transform infrared spectroscopy FT IR; absorption coefficients, atomic ratios, and internal oxidation states ω were calculated). Organic matter of investigated spent mushroom substrates contained large amounts of carbon and nitrogen, and the ratio of these elements was similar to the levels of humus in mineral, biologically active soil. In the analysed SMS most organic carbon was found in the residual fraction (42.5%), less in the humic acids fraction (28.5%), much less in the fulvic acid fraction (14.8%) and the after-decalcitation fraction (11.2%) and the least in bitumens (2.97%). The organic nitrogen content in these organic materials was somewhat different, most of the nitrogen being found in the residual fraction (53.8%), much less in the humic acids fraction (20.4%), after-decalcitation fraction (14.8%) and fulvic acids fraction (10.6%). Very little content of organic nitrogen was found in bitumens (0.434%). Analysis of the elemental composition of humic acids isolated from organic matter of spent mushroom substrate revealed a relatively high nitrogen content, and the H/C ratio, the UV-VIS optical properties and the IR spectra indicate that these acids are chemically "young". Bitumens were characterised by high energy value (high hydrogen and carbon content).

Key words: spent mushroom substrate (SMS), organic matter (OM), bitumens, properties of humic acids