Acta Agrophysica, 1999, 23, 65-77

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE KWASÓW HUMUSOWYCH WYSEPAROWANYCH Z GLEBY UŻYŹNIANEJ OSADAMI ŚCIEKOWYMI I WERMIKOMPOSTEM

A. Księżopolska[1], *M. Flis-Bujak*[2]

[1]Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego
Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
[2]Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego,
Akademia Rolnicza, ul. Króla Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin

Streszczenie: Analizowano izotermy adsorpcji pary wodnej oraz wyznaczono wielkości powierzchni właściwej kwasów huminowych i frakcji fulwokwasów β-humusu. Kwasy humusowe wydzielono z gleby brunatnej kwaśnej, wytworzonej z piasku słabo gliniastego w 4 lata po zastosowaniu osadu ściekowego i wermikompostu w dawkach 30, 150, 600 Mg ha^{-1}. Kontrolę stanowiła gleba nienawożona i nawożona obornikiem w dawce 30 Mg ha^{-1}. Kwasy huminowe wyseparowano metodą Schnitzera, a w nadsączu po ich wydzieleniu, metoda Stevensona strącono frakcje fulwokwasów β-humus. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowane substancje odpadowe wpłynęły modyfikująco na wielkość adsorpcji pary wodnej przez kwasy humusowe. W przypadku kwasów huminowych było to zwiększenie adsorpcji, a dla frakcji fulwokwasów β-humusu zmniejszenie. Powierzchnia właściwa frakcji β-humusu jest znacznie większa niż kwasów huminowych. Na obniżenie wielkości powierzchni właściwej analizowanych kwasów humusowych wpłynęła najwyraźniej dawka 600 Mg ha^{-1} osadu ściekowego.

Słowa kluczowe: odpady organiczne, kwasy humusowe, właściwości powierzchniowe, izotermy adsorpcji pary wodnej, powierzchnia właściwa.

WSTĘP

Z punktu widzenia gleboznawczego bardzo istotną dla kwasów humusowych cechą fizykochemiczną są ich właściwości powierzchniowe, do chwili obecnej mało zbadane i oznaczane. Z literatury wynika, że niewielu autorów zajmowało

się właściwościami powierzchniowymi kwasów humusowych, a zwłaszcza izotermą adsorpcji pary wodnej. Izoterma adsorpcji zdaniem wielu autorów: [2-5, 8, 10] stanowi podstawową charakterystykę wszelkich adsorbentów w tym także kwasów humusowych. Pozwala na wyznaczenie tak ważnych parametrów jakimi są wielkość powierzchni właściwej oraz rozkład mikroporów [3, 10].

Ze względu na specyficzne właściwości kwasów humusowych, najbardziej odpowiednim adsorbatem, charakteryzującym ich właściwości powierzchniowe jest para wodna. Wielkość adsorpcji polarnych substancji jaką jest para wodna jest ściśle skorelowana z pojemnością wymienną w stosunku do kationów.

Celem niniejszej pracy jest scharakteryzowanie właściwości powierzchniowych kwasów humusowych wydzielonych z gleby brunatnej kwaśnej, wytworzonej z piasku słabo gliniastego oraz stwierdzenie czy użyźnianie osadem ściekowym i wermikompostem wpływa modyfikująco na ich zmianę.

MATERIAŁY I METODYKA

Do badań właściwości powierzchniowych kwasów humusowych użyto kwasów huminowych i frakcji kwasów fulwowych β-humusu wydzielonych z gleby brunatnej kwaśnej w 4 lata po zastosowaniu nawożenia osadem ściekowym i wermikompostem.

Obiektem badań była gleba brunatna kwaśna wytworzona z piasku słabo gliniastego, nawożona osadem ściekowym i wermikompostem (przetworzonym z tego osadu przez dżdżownicę kalifornijską) w dawkach 30, 150 i 600 Mg ha^{-1} s.m). Kontrolę stanowiła gleba nienawożona organicznie i nawożona obornikiem w dawce 30 Mg ha^{-1} .

Kwasy huminowe wyseparowano metodą Schnitzera, a w nadsączu pozostałym po wydzieleniu kwasów huminowych strącono metodą Stevensona frakcje fulwokwasów - β-humus. Szczegółową charakterystykę gleby i wyseparowanych kwasów humusowych przedstawiono we wcześniejszych pracach [1, 8, 11].

W preparatach kwasów huminowych i β-humusu wykonano następujące badania fizykochemiczne:

1. wyznaczono izotermy adsorpcji pary wodnej w 20 °C metodą BET [2];
2. określono wielkość powierzchni właściwej metodą adsorpcji pary wodnej BET, korzystając z początkowego fragmentu izotermy adsorpcji w 20 °C, w przedziale

ciśnień względnych od 0,03 do 0,35 P/P_0; oznaczenie wykonano grawimetrycznie wykorzystując suszarkę próżniową i wzorując się na pracy Stawińskiego [10].

WYNIKI I DYSKUSJA

Na Rys. 1-16 przedstawiono izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach humusowych. Analizując izotermy można wnioskować o mikrostrukturze i porowatości badanego materiału organicznego. Kształt przedstawionych w pracy izoterm adsorpcji odpowiada II typowi wg. klasyfikacji Brunauera i współautorów [10], która jest charakterystyczna dla fizycznej adsorpcji gazu. Wyraźnie odmienny kształt izotermy od pozostałych wykazała frakcja β-humusu z gleby nienawożonej organicznie (Rys. 5), co świadczy o zróżnicowanej mikrostrukturze tej frakcji.

Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych (Rys. 1-4) posiadają podobny przebieg. Kwasy huminowe z obiektów użyźnianych osadem ściekowym, a także wermikompostem (Rys. 3, 4) mają przebieg bardzo podobny i zbliżony do krzywej adsorpcji kwasów huminowych wydzielonych z kontroli obornikowej (Rys. 1) oraz do kwasów huminowych wydzielonych z wermikompostu i osadu ściekowego (Rys. 2).

Kształty izoterm adsorpcji pary wodnej na frakcjach β-humusu są nieco inne jak na kwasach huminowych. Analizując te izotermy należy stwierdzić, że dodany materiał organiczny spowodował zróżnicowanie przebiegu izoterm, zwłaszcza w przedziale ciśnień względnych 0,72-0,92, co można powiązać z pojawieniem się zjawiska kondensacji kapilarnej, oraz obniżeniem ilości zaadsorbowanej pary wodnej na tym materiale (Rys. 7, 12).

Z porównania krzywych adsorpcji analizowanych kwasów humusowych wynika, że frakcja β-humusu adsorbuje znacznie więcej pary wodnej w porównaniu do kwasów huminowych. Największą różnicę na korzyść frakcji β-humusu w adsorpcji pary wodnej odnotowano na kontroli nienawożonej organicznie (Rys. 1). Wyjątek stanowi zaś w tej kwestii kwas huminowy pochodzący z obiektu użyźnianego 30 Mg ha^{-1} wermikompostu, który to adsorbuje więcej pary wodnej już od P/P_0 0,4 i krzywa adsorpcji jest wyraźnie odchylona od krzywej izotermy frakcji β-humusu.

Z przedstawionych analiz krzywych adsorpcji pary wodnej kwasów humusowych wynika, że dodany materiał organiczny: obornik, osad ściekowy i wermikompost wpłynął na zróżnicowanie przebiegu izoterm oraz na wielkość zaadsorbowanej pary wodnej na tym materiale. W większości przypadków było to

zwiększenie adsorpcji pary wodnej przez kwasy huminowe, zaś w przypadku frakcji β-humusu ujawniło się zmniejszenie adsorpcji pary wodnej.

W Tabeli 1 zamieszczono dane o powierzchni właściwej analizowanych kwasów humusowych. Powierzchnia właściwa kwasów huminowych wyodrębnionych z gleby obiektów kontrolnych wynosiła 237 $m^2 g^{-1}$ w wariancie nienawożonym organicznie i 236 $m^2 g^{-1}$ w kombinacji z obornikiem. Dla kwasów huminowych wydzielonych z gleby użyźnianej osadem ściekowym powierzchnia właściwa wahała się w przedziale 238-223 $m^2 g^{-1}$. Ujawniła się tendencja zmniejszania powierzchni właściwej wraz ze wzrostem dawki i w obiekcie „gleba + 600 Mg ha^{-1} osadu ściekowego" była ona najmniejsza (186 $m^2 g^{-1}$).

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe kwasów humusowych

Table 1. Surface phenomena of humic acids

Obiekty	Powierzchnia właściwa, $m^2 g^{-1}$	
	kwasy huminowe	β-humus
Gleba bez nawożenia organicznego	237	329
Gleba+obornik (30 Mg ha^{-1})	236	262
Gleba+osad ściekowy (30 Mg ha^{-1})	238	362
Gleba +osad ściekowy (150 Mg ha^{-1})	234	258
Gleba +osad ściekowy (600 Mg ha^{-1})	223	219
Gleba+wermikompost (30 Mg ha^{-1})	231	222
Gleba+wermikompost (150 Mg ha^{-1})	242	252
Gleba+wermikompost (600 Mg ha^{-1})	236	264
Osad ściekowy	186	n.o.
Wermikompost	199	335

W wariantach z wermikompostem powierzchnia właściwa kwasów huminowych wahała się od 231 do 242 $m^2 g^{-1}$ i największą odznaczał się kwas huminowy z kombinacji „gleba + 150 Mg ha^{-1} wermikompostu".

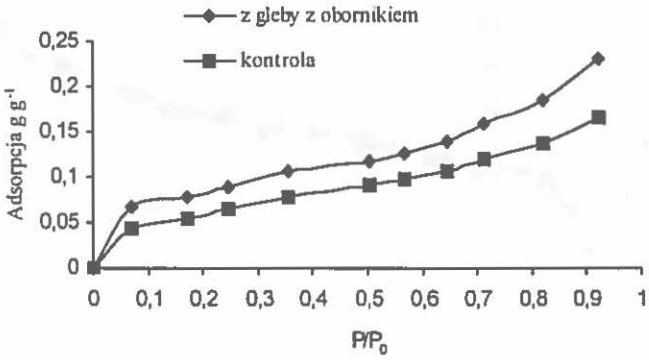
Należy nadmienić, że powierzchnia właściwa kwasów huminowych wydzielonych z wariantu „gleba + 30 Mg ha^{-1} osadu ściekowego" i „gleba + 600 Mg ha^{-1} wermikompostu" była bardzo zbliżona do wielkości powierzchni właściwej kwasów huminowych wydzielonych z gleby obiektów kontrolnych.

Dla kwasów huminowych wydzielonych z osadu ściekowego powierzchnia właściwa równa jest 186 m^2g^{-1}, a z wermikompostu 199 $m^2 g^{-1}$.

Przedstawione wartości powierzchni właściwej kwasów huminowych informują o modyfikującym wpływie na te cechę głównie bardzo wysokiej dawki osadu tj. 600 Mg ha^{-1}. Ta zależność nie wystąpiła gdy osad ściekowy został przetworzony na wermikompost przez dżdżownicę kalifornijską.

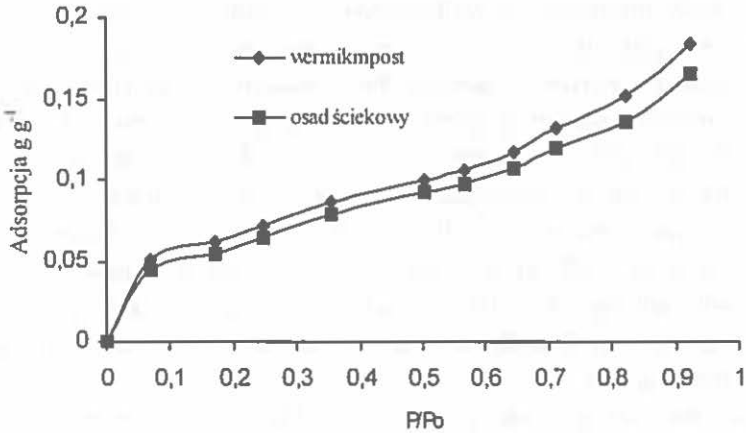
Powierzchnia właściwa frakcji kwasów fulwowych - β-humusu z gleby nienawożonej wynosi 329 $m^2 g^{-1}$ i jest zbliżona do wartości jaką podaje Księżopolska i inni autorzy [5-7, 9]. Powierzchnia właściwa frakcji β-humusu z kombinacji nawożonej obornikiem, osadem ściekowym i wermikompostem była zdecydowanie mniejsza.

Stwierdzone zmniejszenie powierzchni właściwej β-humusu szczególnie silnie ujawniło się w wariancie „gleba + 600 Mg ha^{-1}" i „gleba + 30 Mg ha^{-1} wermikompostu" (i odpowiednio wynosiła 219 $m^2 g^{-1}$ i 222 $m^2 g^{-1}$). Dla pozostałych β-humusów (poza kombinacją „gleba + 30 Mg ha^{-1} osadu") powierzchnia właściwa zbliżona była do powierzchni β-humusu z gleby obiektu kontroli obornikowej (262 $m^2 g^{-1}$) i wahała się między 254 i 264 $m^2 g^{-1}$, natomiast frakcja β-humusu wydzielona z wermikompostu 335 $m^2 g^{-1}$.



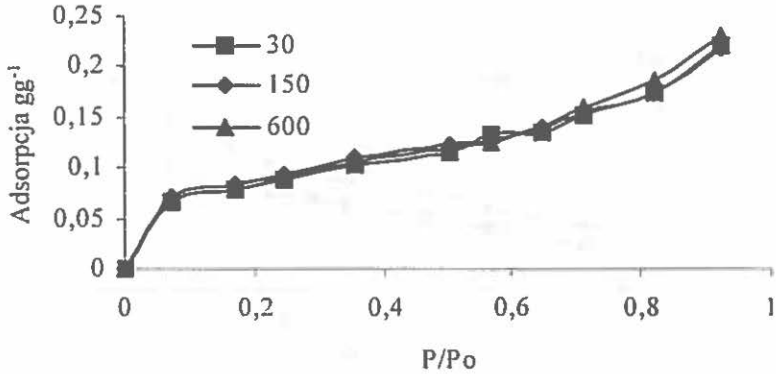
Rys. 1. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych z gleby kontrolnej i z gleby z obornikiem.

Fig. 1. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids from control soil and soil with manure addition.



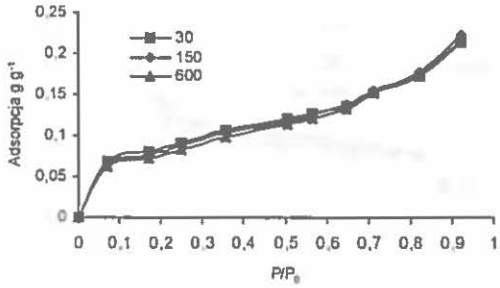
Rys. 2. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych z wermikompostu i osadu ściekowego.

Fig. 2. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids from vermicompost and sewage sludge.



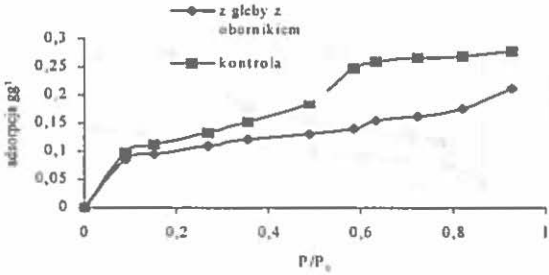
Rys. 3. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych z gleb z dodatkiem 30, 150, 600 Mg ha^{-1} vermicompost addition.

Fig. 3. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids from soil with 30, 150, 600 Mg ha^{-1} vermicompost addition.



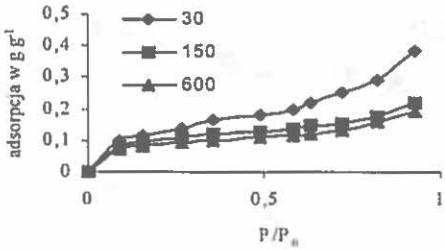
Rys. 4. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych z gleb z dodatkiem 30, 150, 600 Mg ha^{-1} osadu ściekowego.

Fig. 4. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids from soil with 30, 150, 600 Mg ha^{-1} sevage sludge addition.



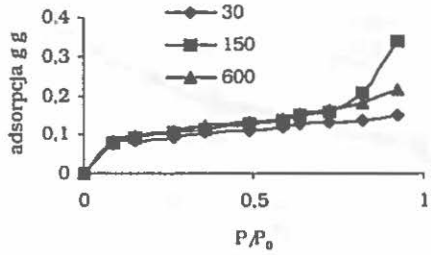
Rys. 5. Izotremy adsorpcji pary wodnej na β-humusie z gleby kontrolnej i z gleby z obornikiem.

Fig. 5. Isotherms of water vapour adsorption for β-humus from control and soil with manure addition.



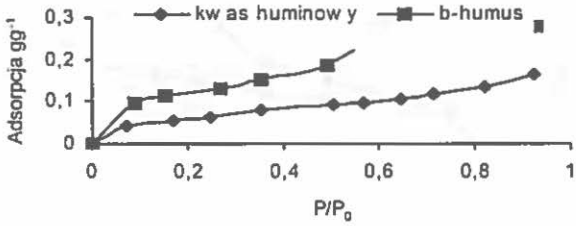
Rys. 6. Izotermy adsorpcji pary wodnej na β-humusie z gleby z dodatkiem 30, 150, 600 Mg ha^{-1} osadów ściekowych.

Fig. 6. Isotherms of water vapour adsorption for β-humus from soil with 30, 150, 600 Mg ha^{-1} sewage sludge addition.



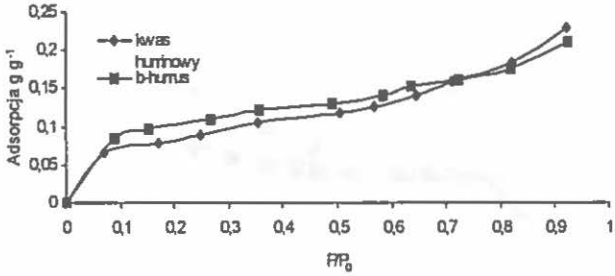
Rys. 7. Izotermy adsorpcji pary wodnej na β-humusie z gleby z dodatkiem 30, 150, 600 Mg ha^{-1} wermikompostu.

Fig. 7. Isotherms of water vapour adsorption for β-humus from soil with 30, 150, 600 Mg ha^{-1} vermicompost addition.



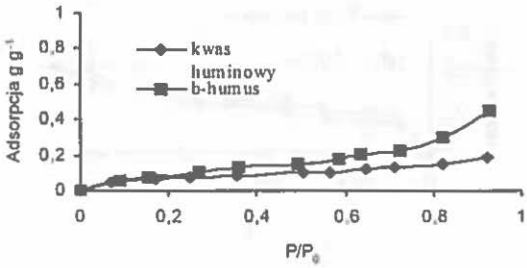
Rys. 8. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby kontrolnej.

Fig. 8. Isotherms of water vapour adsorption for humic acid and β-humus from control soil.



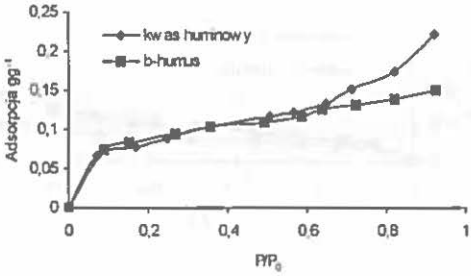
Rys. 9. Izotermy adsorpcji pary wpodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem obornika.

Fig. 9. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with manure addition.



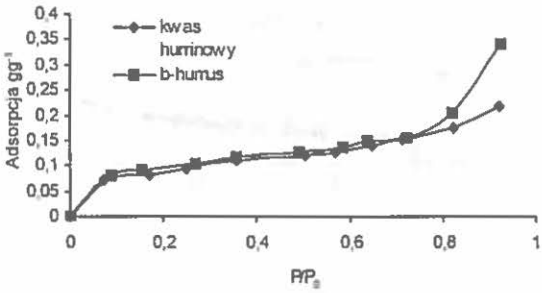
Rys.10. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem wermikompostu.

Fig. 10. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with vermicompost.



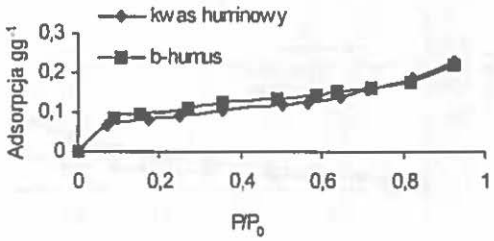
Rys. 11. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 30 Mg ha^{-1}wermikompostu.

Fig. 11. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 30 Mg ha^{-1} vermicompost.



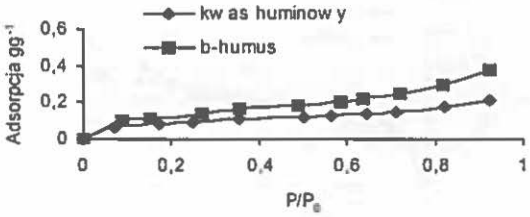
Rys. 12. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 150 Mg ha^{-1} wermikompostu.

Fig. 12. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 150 Mg ha^{-1} vermicompost.



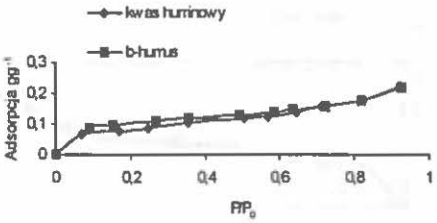
Rys. 13. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 600 Mgha^{-1}wermikompostu.

Fig. 13. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 600 Mg ha^{-1} vermicompost.



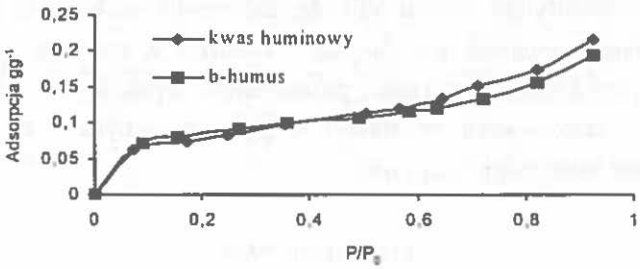
Rys. 14. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 30 Mg ha^{-1}osadu ściekowego.

Fig.14. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 30 Mg ha^{-1} sewage sludge.



Rys. 15. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 150 Mg ha^{-1} osadu ściekowego.

Fig. 15. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 150 Mg ha^{-1} sewage sludge.



Rys.16. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kwasie huminowym i β-humusie z gleby z dodatkiem 600 Mg ha^{-1} osadu ściekowego.

Fig. 16. Isotherms of water vapour adsorption for humic acids and β-humus from soil with 600 Mg ha^{-1} sewage sludge.

Z przedstawionych danych o powierzchni właściwej kwasów huminowych i frakcji fulwokwasów β-humusu wynika, że w większości kombinacji β-humus odznacza się większą powierzchnią właściwą. Potwierdziły to wyniki badań przedstawione przez Księżopolską i in. [7, 8]. Można przypuszczać z analizy krzywych izoterm adsorpcji pary wodnej oraz większych wielkości powierzchni właściwych frakcji β-humusów, że materiał ten charakteryzuje się nieco inną mikrostrukturą i porowatością, co prawdopodobnie ma związek z większą popielnością tych frakcji. Potwierdziły to wcześniejsze badania Księżopolskiej [7, 9], że frakcja β-humusu to trwałe połączenie organo-mineralne, występujące w glebie jako stały sorbent i podnoszące właściwości sorpcyjne gleby.

WNIOSKI

1. Zastosowane substancje odpadowe wpłynęły na zwiększenie adsorpcji pary wodnej przez kwasy huminowe oraz na zmniejszenie adsorpcji przez frakcje β- humusu.
2. Analizowane izotermy adsorpcji pary wodnej w większości wykazały mniejszą adsorpcje pary wodnej przez kwasy huminowe w porównaniu do frakcji fulwokwasów β-humusu.
3. W większości powierzchnia właściwa frakcji kwasów fulwowych β-humusu jest znacznie większa niż kwasów huminowych.
4. Na wielkość powierzchni właściwej analizowanych kwasów humusowych

najwyraźniej wpłynęła dawka 600 Mg ha^{-1} osadu ściekowego. Kwasy huminowe i frakcja kwasów fulwowych - β-humus wydzielone z tego obiektu charakteryzowały się najmniejszą powierzchnią właściwą.

5. Obornik i zastosowane substancje odpadowe wpłynęły na zmniejszenie powierzchni właściwej β-humusu.

PIŚMIENNICTWO

1. **Baran S., Flis-Bujak M., Turski R., Żukowska G.:** Przemiany substancji organicznej w glebach lekkich nawożonych osadami ściekowymi. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 409, 59-64, 1993.
2. **Berkhheiser C.,E.:** Comparison of water adsorption by monovalent exange ion forms of soil humic materialand exchanges. Soil Sci., 131, 172, 1981.
3. **Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.:** Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, 1938.
4. **Dechnik I., Stawiński J.:** Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. Problemy Agrofizyki. 6, 1973.
5. **Flis-Bujak M., Księżopolska A., Stawiński J., Dąbek-Szreniawska M.:** Microstructure of humic and β-humic acides from water and N adsorption. [w]: Drozd, J., Weber, J.: The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection, Wrocław, 121-126, 1997.
6. **Flis-Bujak M., Księżopolska A., Stawiński J., Turski R.:** The surface properties of humic acids extracted from chernozem and grey-brown podzolic soils. Int. Agrophysics, 9, 115-123, 1995.
7. **Księżopolska A.:** Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1996.
8. **Księżopolska A., Flis-Bujak M., Żukowska G., Stawiński J.:** Chemical composittion and surface area of B-humus fraction extrcted from soil fertilized with organic wastes. Polish J. Soil Sci., (w druku), 1999.
9. **Ksieżopolska A., Stawiński J.:** Materiały I Zjazdu Naukowego PTA, Lublin, 67-69, 1997.
10. **Stawiński J.:** Interrelationship between the specific surface and some physico-chemical properties of soils. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 197, 229-240, 1977.
11. **Żukowska G.:** Wpływ substancji odpadowych na właściwości gleby ze szczególnym uwzględnieniem materii organicznej. Praca doktorska, AR w Lublinie, 1998.

SURFACE PROPERTIES OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM SOIL FERTILIZED WITH SEWAGE SLUDGE AND VERMICOMPOST

A. Księżopolska[1], *M. Flis-Bujak*[2]

[1] Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences
Str. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland
[2]Institute of Soil Science, Agricultural University
Str. Króla Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland

SUMMARY

Isotherms of water vapour adsorption were analyzed and specific surface area of humic acids and fractions of β-humus fulvic acids were determined. Humic acids were separated from soil 4 years after using sewage sludge and vermicompost in doses of 30, 150, 600 Mg ha^{-1}. The control was the nonfertilized soil, as well as the soil fertilized with manure in the dose of 30 Mg ha^{-1}. Humic acids were separated using Schnitzers method, while after their separation, fractions of β-humus fulvic acids were precipitated in the supernatant using Stevensons method. The obtained results indicate that the used waste substances had a modifying effect on the magnitude of vapour adsorption by humic acids. In the case of humic acids it was an increase of adsorption, while for fractions of β-humus fulvic acids, the adsorption decreased. The specific surface area of β-humus fractions is much greater than the one of humic acids. The decrease of the specific surface area of the analyzed humic acids was influenced most significantly by the dose of 600 Mg ha^{-1} of sewage sludge.

Keywords: organic wastes, humic acids, surface properties, isotherms of water vapour adsorption, specific surface area