

## WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE FRAKCJI KWASÓW PRÓCHNICZNYCH WYBRANYCH GLEB

*A. Książkowska*

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego, PAN  
ul. Doświadczalna 4, 20-280 Lublin, e-mail: aksiczo@demeter.ipan.lublin.pl

**Streszczenie:** Specyficzna struktura chemiczna związków humusowych, zawartość grup funkcyjnych pełniących rolę centrów adsorpcyjnych oraz niestalość składu pierwiastkowego sprawiają, że materiał organiczny jest uważany za bardzo skomplikowany i trudny do pomiarów, zwłaszcza badań powierzchniowych. W niniejszej pracy przeprowadzono pomiary powierzchni właściwej kwasów humusowych (kwasu huminowego i frakcji fulwokwasów  $\beta$ -humusu) metodami opartymi na podstawach adsorpcyjnych. Stosowano w tym celu adsorbent polarny – parę wodną oraz apolarny – azot. Przy zastosowaniu niskotemperaturowej adsorpcji azotu (metodą chromatograficzną) oznaczano powierzchnię właściwą zewnętrzną. Na podstawie zaś izoterm adsorpcji pary wodnej w 20 i 40°C wyznaczono powierzchnię właściwą całkowitą i molową energię adsorpcji dla monowarstwy badanego adsorbenta. Powierzchnia właściwa całkowita kwasów huminowych mieściła się w przedziale od 201 do 238 m<sup>2</sup>/g, zaś  $\beta$ -humusu od 319 do 385 m<sup>2</sup>/g. Powierzchnia zaś zewnętrzna kwasów huminowych wyniosła ok. 1 m<sup>2</sup>/g, zaś dla  $\beta$ -humusu ok. 34,5 m<sup>2</sup>/g. Duże różnice sorpcji azotu i pary wodnej na preparatach kwasów próchnicznych są efektem skomplikowanego mechanizmu adsorpcji adsorbentem polarnym i apolarnym na tym preparacie. Uzyskane duże wielkości powierzchni właściwej mierzonej parą wodną na preparatach kwasów humusowych oraz kształt izoterm adsorpcji wskazują, że pod wpływem działania pary wodnej następuje ruch cząsteczek pary wodnej wewnątrz i ich adsorpcja na centrach aktywnych. Z powyższego wynika, że wytworzona w stanie uwilgotnionym mikrostruktura kwasu humusowego jest nietrwała, zaś po wysuszeniu tego kwasu (niezależnie od metody suszenia), ta mikrostruktura zanika, następuje załamanie się struktury (collapse) i występuje ona w formie zbitej, nieporowatej, niedostępnej zarówno dla rtęci jak też dla adsorbatów apolarnych, co wykazały pomiary adsorpcji i desorpcji azotu na tym preparacie.

**Słowa kluczowe:** Kwasy humusowe, powierzchnia właściwa zewnętrzna, powierzchnia właściwa całkowita, molowa energia adsorpcji, zmienna mikrostruktura.

## WSTĘP

Substancja organiczna gleb jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o żyzności gleb. Głównym składnikiem substancji organicznej gleb są związki próchniczne (humusowe), które charakteryzuje specyficzna struktura chemiczna związana z bardzo skomplikowaną budową cząsteczkową oraz z obecnością charakterystycznych grup funkcyjnych jak: karboksylowe, hydroksylowe, aminowe i inne. Niestąłość składu pierwiastkowego związków humusowych spowodowana jest heterogenicznością i warunkami w jakich powstają. Ważne informacje dotyczące struktury substancji humusowych pochodzą z pomiarów powierzchniowej aktywności mierzonej powierzchnią właściwą, która jest bardzo silnie skorelowana z właściwościami sorpcyjnymi i oraz z tworzeniem się i trwałością mikrostruktury. Wynika to z faktu, że wszystkie procesy sorpcyjne i strukturotwórcze przebiegają pod działaniem sił powierzchniowych i zależą od wielkości i natury powierzchni.

Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie właściwości powierzchniowych frakcji kwasów próchnicznych w celu poznania mechanizmu adsorpcji.

## MATERIAŁY I METODYKA

Materiał badawczy do badań stanowiły frakcje kwasów próchnicznych (humusowych): kwasy huminowe i frakcja fulwokwasów  $\beta$ -humus wyizolowane z gleb różnicowanych typologicznie (czarnoziem, bielicy i murszu) metodą Schnitzera i Stevensona [13, 15]. W metodzie Schnitzera ekstrahowano gleby 0,5 M NaOH, a następnie zakwaszono roztwór 6 M HCL do pH 2. Otrzymany osad kwasów huminowych oczyszczano mieszaniną HCL-HF oraz wodą destylowaną. Z kwaśnego przesącza kwasów fulwowych wytrącano  $\beta$ -humus metodą Stevensona [15]. W tym celu roztwór alkalizowano 5 M NaOH oraz 0,1 M NaOH do pH 4,8. Otrzymany osad  $\beta$ -humusu oczyszczano kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie suszono metodą zamrażającą freeze drying (FD) lub poprzez obniżenie wilgotności pod próżnią i dalsze podsuszanie w suszarce próżniowej nad środkiem wysuszającym (stężonym kwasem siarkowym) [8]. Wybrano te metody suszenia aby zapobiec zmianom powierzchniowym i zachować naturalną mikrostrukturę preparatów frakcji kwasów próchnicznych.

Przedstawione metody ekstrakcji, oczyszczania i suszenia miały na celu otrzymanie preparatów zawierających małe ilości popiołu i o niezmienionej strukturze. Popielność otrzymanych preparatów kwasów huminowych mieści się w granicach do 5%, zaś frakcja fulw kwasów  $\beta$ -humus pomimo długotrwałego oczyszczania charakteryzuje się dużą popielnością (22–35%), co pozwala przypuszczać, że jest to trwale połączenie organiczno-mineralne występujące w glebach mineralnych i podnoszące jej właściwości sorpcyjne [8, 9, 10, 11]. Na uwagę zasługuje również fakt, że frakcji  $\beta$ -humusu nie wyizolowano z gleby murszowej pomimo wielu starań, zaś z gleb mineralnych bielicy i czarnoziemiu wykonano to z łatwością.

Na otrzymanych preparatach frakcji kwasów próchnicznych wykonano następujące badania fizykochemiczne:

1. Wyznaczono izotermy adsorpcji w 20 oraz w 40°C grawimetrycznie (wagowo) wykorzystując w tym celu jako komorę pomiarową suszarkę próżniową w termostatowanym pomieszczeniu wg. Stawińskiego [14, 16].
2. Oznaczono powierzchnię właściwą całkowitą metodą adsorpcji pary wodnej BET [1, 3, 5, 7, 12, 14, 16], korzystając z początkowego fragmentu izotermy adsorpcji w 20°C, w przedziale ciśnień względnych  $P/P_0 = 0,03-0,35$ . Pomiarów wykonano metodą grawimetryczną.
3. Oznaczono powierzchnię zewnętrzną metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą chromatograficzną [1, 4, 6].
4. W oparciu o izotermy adsorpcji pary wodnej w dwóch temperaturach (20 i 40°C) wyznaczono molową energię adsorpcji (dla monowarstwy) [8, 16].

Niezbędnymi danymi do obliczeń były:

- wartość  $P_0 = f(T)$  H<sub>2</sub>O dla temp. 293 K = 17,535, dla temp. 316 K = 64,800,
- temp. bezwzględne  $1/T$  ( 0,00341, 0,00316),
- wartości  $A_m$  pojemność monowarstwy) dla każdej frakcji kwasów humusowych,
- odczytane z wykresu izoterm wartości  $P/P_0$ ,
- wyliczone wartości  $P$  oraz  $\log P$ ,
- odczytane z wykresu zależności  $\log P$  od  $1/T$ ,  $\text{tg } \alpha$ .

Do obliczeń molowej energii adsorpcji dla monowarstwy wykorzystano wzór:

$$\Delta aH_m^s = \text{tg} \alpha \cdot 2,3038 \cdot R_0 \quad (1)$$

$R_0$  – stała gazowa =  $8,3143 \times 10^7 \text{ erg}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ .

Wartości molowej energii adsorpcji (dla monowarstwy) poszczególnych frakcji kwasów humusowych są zgodne z teorią, tzn. zawsze większe od wartości molowego ciepła parowania (kondensacji)  $L = 40,72 \text{ kJ/mol}$ .

## WYNIKI I DYSKUSJA

Rezultaty badań przedstawiono w tabeli oraz na wykresach.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe kwasów humusowych

Table 1. Surface properties of humus acids fractions

| Preparat                                | S Powierzchnia właściwa mierzo-<br>na parą wodną<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | Am Pojemność monowarstwy<br>$\text{g g}^{-1}$ | $R^2$ – kwadratowy błąd standardowy | E Molowa energia adsorpcji<br>$\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---|---|---|-------------------------------------|--|
| Kwas huminowy bielicy                   | 238   | 0,070   | 0,990                               | 58,6   |
| Kwas huminowy czarnoziemiu pod lasem    | 201   | 0,056   | 0,983                               | 57,4   |
| Kwas huminowy czarnoziemiu spod uprawy  | 219   | 0,061   | 0,988                               | 58,9   |
| Kwas huminowy gleby murszowej           | 220   | 0,061   | 0,979                               | 55,5   |
| $\beta$ -humus bielicy                  | 319   | 0,090   | 0,999                               | 121  |
| $\beta$ -humus czarnoziemiu pod lasem   | 329   | 0,090   | 0,992                               | 65,0   |
| $\beta$ -humus czarnoziemiu spod uprawy | 385   | 0,106   | 0,987                               | 66,1   |

Charakteryzując przedstawione parametry fizykochemiczne na uwagę zasługują różnice pomiędzy wielkościami powierzchni właściwej i molowej energii adsorpcji pary wodnej kwasów humusowych różnych typów gleb. Kwas huminowy z bielicy posiada większą powierzchnię właściwą ( $238 \text{ m}^2/\text{g}$ ) w porównaniu do kwasu huminowego z czarnoziemów (śr.  $213 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Jednocześnie porównując kwasy huminowe z  $\beta$ -humusem można zauważyć, że powierzchnia właściwa  $\beta$ -humusu jest znacznie większa niż kwasów huminowych (319 i  $385 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Jeżeli

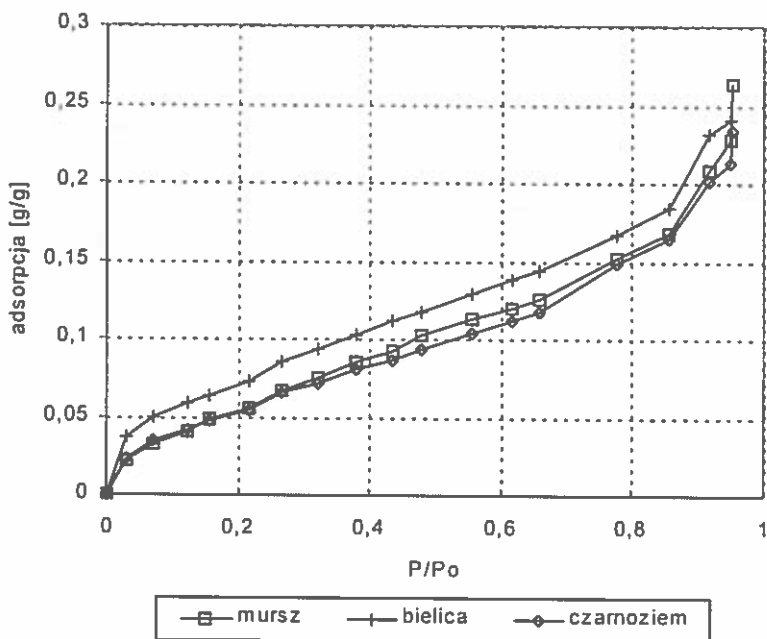
chodzi o wielkości molowej energii adsorpcji, to w przypadku kwasów huminowych nie stwierdzono istotnego zróżnicowania tej wielkości (od 55,5–58,6 kJ/mol), zaś dla  $\beta$ -humusu jest większa i wynosi od (65–121 kJ/mol). Przedstawione wielkości powierzchni właściwej mierzonej parą wodną i molowej energii adsorpcji odzwierciedlają różnice w stopniu kondensacji jądra aromatycznego kwasów humusowych z bielicy i czarnoziemem. Jeden z  $\beta$ -humusów pochodzący z bielicy wykazał bardzo dużą molową energię adsorpcji pary wodnej (121 m<sup>2</sup>/g), co może być związane z wysoką popielnością tej frakcji oraz występowaniem adsorpcji specyficznej, charakteryzującej się większą energią.

Na podstawie pomiarów powierzchni właściwej i molowej energii adsorpcji oraz izoterm adsorpcji można stwierdzić, że kwas huminowy z bielicy wykazał większą aktywność, większe właściwości sorpcyjne, znacznie więcej aktywnych grup funkcyjnych, będących centrami adsorpcyjnymi i mającymi większą zdolność pochłaniania cząsteczek adsorbentu na swojej powierzchni, stąd też większa jest ich powierzchnia właściwa. Na podstawie otrzymanych wyników i dotychczasowych rozważań można stwierdzić, że specyfika materiału, jakim są kwasy humusowe, zawartość grup funkcyjnych i różnice w budowie cząsteczkowej tych kwasów wpływają na wielkości powierzchni właściwej i molowej energii adsorpcji, a w związku z tym również na mikrostrukturę.

Oprócz powierzchni właściwej mierzonej metodą adsorpcji pary wodnej BET wyznaczono także powierzchnię zewnętrzną stosując adsorbat apolarny (azot) metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. W wyniku pomiarów kwasy huminowe wykazały powierzchnię zewnętrzną mniejszą od 1 m<sup>2</sup>/g, zaś  $\beta$ -humus wykazał powierzchnię zewnętrzną ok. 34,2 m<sup>2</sup>/g. Duże różnice sorpcji azotu i pary wodnej na preparatach kwasów próchnicznych są efektem skomplikowanego mechanizmu adsorpcji adsorbentem polarnym i apolarnym na tych substancjach. W przypadku adsorbatów apolarnych (N<sub>2</sub>) niska energia adsorpcji nie pozwala na przenikanie cząsteczek adsorbentu do wnętrza materiału. Mamy tu doczynienia z powierzchnią właściwą zewnętrzną.

W przypadku adsorbentu polarnego jakim jest woda, molowa energia adsorpcji jest dość wysoka (od 55–121 kJ/mol). W związku z tym cząsteczki adsorbentu adsorbują się na polarnych grupach funkcyjnych tych preparatów. Otwiera się niejako nowy rodzaj powierzchni, którą można by nazwać powierzchnią wewnętrzną. Suma powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej daje powierzchnię całkowitą. Zastanawiającym jest czy mechanizm adsorpcji pary wodnej na prepara-

tach kwasów próchnicznych nie jest przypadkiem chłonięciem cząsteczek pary wodnej całą objętością (adsorpcja). Jednakże kształt izoterm adsorpcji jest zawsze taki sam, odpowiada II typowi wg. Klasyfikacji Brunauera [1, 16], która jest charakterystyczna dla fizycznej adsorpcji gazów. Dlatego uprawnionym jest stwierdzenie, że adsorpcja pary wodnej odbywa się nie tylko na powierzchniach zewnętrznych, ale również na wewnętrznej powierzchni badanych preparatów. Potwierdzeniem tego są izotermi adsorpcji pary wodnej, które przedstawiono na poniższym wykresie jako przykład (Rys. 1).



Rys. 1. Izotermi adsorpcji pary wodnej w 20°C, kwas huminowy z trzech gleb.

Fig. 1. Isotherms of water vapour adsorption in 20°C, humus acids fractions of three soils.

## WNIOSKI

1. Proces glebotwórczy wpływa na zmianę właściwości powierzchniowych kwasów humusowych, co odzwierciedla się w występowaniu różnic w wielkościach powierzchni właściwej i molowej energii adsorpcji pary wodnej.

2. Różnice w stopniu kondensacji jądra aromatycznego kwasów humusowych bielicy i czarnoziemiu wpływają na powierzchniową aktywność tych preparatów.
3. Powierzchnia właściwa całkowita kwasów huminowych z bielicy wynosi 238 m<sup>2</sup>/g, zaś z czarnoziemiu 201–219 m<sup>2</sup>/g. Frakcja fulwokokwasów β-humus charakteryzuje się znacznie większą powierzchnią właściwą (319–385 m<sup>2</sup>/g) w porównaniu do kwasów huminowych, co związane jest z większymi właściwościami hydrofilnymi oraz ze znacznie większą ilością łańcuchów bocznych w stosunku do słabiej ukształtowanego jądra aromatycznego w strukturze chemicznej.
4. Nie stwierdza się dużego zróżnicowania wielkości molowej energii adsorpcji pary wodnej na kwasach huminowych (waha się od 55,5–58,6 kJ/mol), w przypadku β-humusu zróżnicowanie to jest większe i wynosi od 65–121 kJ/mol, co jest spowodowane większą popielnością tej frakcji oraz występowaniem adsorpcji specyficznej, charakteryzującej się większą energią.
5. Zauważono duże różnice między powierzchnią właściwą zewnętrzną mierzoną azotem oraz powierzchnią właściwą mierzoną parą wodną. Kwasy huminowe wykazały powierzchnię zewnętrzną mniejszą od 1 m<sup>2</sup>/g, zaś β-humus ok. 34,2 m<sup>2</sup>/g. Małe wielkości powierzchni właściwej mierzonej azotem świadczą o tym, że powstała mikrostruktura jest niestabilna i przy suszeniu preparatu następuje jej załamanie się (collapse).
6. Uzyskane duże wielkości powierzchni właściwej mierzonej parą wodną na preparatach kwasów humusowych oraz kształt izoterm adsorpcji wskazują, że pod wpływem działania pary wodnej powstaje zmienna mikrostruktura kwasu, co umożliwia ruch cząsteczek pary wodnej wewnątrz i jej adsorpcję na centrach aktywnych.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319, 1938.
2. Burford J.R., Deshpande T.L., Grenland D.J., Quirk J.P.: Influence of organic materials on the determination of the specific surface areas of soils. *J. Soil Sci.* 15, 192–201, 1964.
3. Chiou C.T., Lee J.F., Boyd S.A.: The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1164–1166, 1990.

4. **Chiou C.T., Rutherford D.W., Manes, M.:** Sorption of N<sub>2</sub> and EGME vapors on some soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1587–1594, 1993.
5. **Feller C., Schouller E., Thomas F., Rouiller J., Herbillon A.J.:** N<sub>2</sub>-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil. Sci.* 153, 293–299, 1992.
6. **Flis-Bujak M., Książopolska A., Stawiński J., Dąbek-Szreniawska M.:** Microstructure of humic and  $\beta$ -humic acids from water and N<sub>2</sub> adsorption. In: *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*, 121–126, IHSS, Wrocław 1997.
7. **Grismer M.E.:** Water vapour adsorption and specific surface. *Soil. Sci.* 144, 233, 1987.
8. **Książopolska A.:** Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego. Praca doktorska. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1996.
9. **Książopolska A., Stawiński J.:** Rola  $\beta$ -humusu w kształtowaniu sorpcyjnych właściwości gleb. *Materiały I Zjazdu Naukowego PTA, Lublin*, 67–69, 1997.
10. **Książopolska A., Flis-Bujak M., Żukowska G., Stawiński J.:** Chemical composition and surface area of  $\beta$ -humus fraction extracted from soil fertilized with organic wastes. *Polish J. Soil Sci.*, vol. XXXII, No. 2, 45–51, 1999.
11. **Książopolska A., Flis-Bujak M.:** Właściwości powierzchniowe kwasów humusowych wyseparowanych z gleby używanej osadami ściekowymi i wermikompostem. *Acta Agrophysica*, 23, 65–77, 1999.
12. **Newman A.C.D.:** The specific surface of soils determined by water sorption. *J. Soil Sci.* 34, 23, 1983.
13. **Schnitzer M., Schluppli P.:** Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1989.
14. **Stawiński J.:** Interrelationship between the specific surface and some physico-chemical properties of soils. *Zesz. Probl. Post Nauk Roln.* 197, 229–240, 1977.
15. **Stevenson F.J.:** *Genesis, Composition, Reactions. Humus Chemistry.* John Wiley Sons, New York, 1982.
16. **Ościł J.:** *Adsorption.* PWN, W-wa, 1973.



THE SURFACE PROPERTIES OF HUMUS ACIDS FRACTIONS  
EXTRACTED FROM THE SELECTED SOILS*A. Książopolska*

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-280 Lublin, Poland

**Summary.** The specific chemical structure of humus compounds, the content of functional groups acting as adsorption centres, and the instability of elementary composition cause organic material to be considered as highly complex and difficult to measure, especially in surface studies.

In this study the author conducted measurements of the specific surface area of humous acids (humic acid and  $\beta$ -humus fulvic acid fraction), employing methods based on adsorption. For the purpose she used a polar adsorbate – water vapour, and an apolar adsorbate – nitrogen. Using low temperature nitrogen adsorption (chromatographic method) she determined the external specific surface area. Specific surface area determinations by means of water vapour were performed by weight, using a vacuum drier to determine the initial fragment of water vapour adsorption isotherms at 20°C and calculating the specific surface area by means of the BET equation. Also, the molar energy of adsorption was determined on the basis of the isotherms at 20 and 40°C. The specific surface area of the humic acids fell within the range of 201–238 m<sup>2</sup>/g, while that of the  $\beta$ -humus fulvic acid fraction varied from 319 to 385 m<sup>2</sup>/g. The external specific surface area of the humic acids was about 1 m<sup>2</sup>/g, while that of the  $\beta$ -humus was approximately 34,5 m<sup>2</sup>/g. The high values of specific surface area measured by means of water vapour on humous preparations and the shape of the isotherms indicate that the effect of water vapour on the material causes the formation of a variable microstructure, while the drying of the organic material (irrespective of the drying method employed) results in the disappearance of the microstructure; it appears in a compact and non-porous form, inaccessible for mercury and for apolar adsorbates, which was demonstrated by measurements of nitrogen adsorption and desorption on the material.

**Keywords:** Humic acids, external specific surface area, internal specific surface area, molar energy of adsorption, variable microstructure.