

CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI FULWOKWASÓW β -HUMUSU WYBRANYCH TYPÓW GLEB

A. Księżopolska

Institut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego, PAN

ul. Doświadczalna 4, 20-280 Lublin

e-mail: aksiezo@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie: W niniejszej pracy skupiono się głównie na scharakteryzowaniu właściwości fizykochemicznych frakcji fulwokwasów β -humusu wybranych typów gleb na tle kwasów huminowych oraz określono rolę tej frakcji w kształtowaniu sorpcyjnych właściwości gleb. W pracy tej zamieszczono wyniki składu pierwiastkowego w procentach wagowych i atomowych oraz wyliczone na ich podstawie wskaźniki, jak: stosunki atomowe H/C i C/N oraz stopień utlenienia wewnętrznego. Oprócz tych podstawowych a zarazem najważniejszych analiz związków próchnicznych, przedstawiono także ważne parametry fizykochemiczne, określające strukturę, budowę oraz aktywność powierzchniową, jak: powierzchnia właściwa wewnętrzna i zewnętrzna, molowa energia adsorpcji oraz mikroporowatość. Otrzymane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że preparaty β -humusu charakteryzują się znacznym zanieczyszczeniem pomimo dokładnego ich oczyszczania, co daje podstawę do wnioskowania, że jest to trwały kompleks organiczno-mineralny, występujący w glebach w warunkach naturalnych w postaci osadu, jako stały sorbent i poprawiający właściwości sorpcyjne gleby. β -humus w stosunku do kwasów huminowych wykazał większą obecność aktywnych grup funkcyjnych, będących centrami adsorpcyjnymi i mającymi większą zdolność pochłaniania cząsteczek adsorbentu na swojej powierzchni, stąd też posiada większą powierzchnię właściwą i molową energię adsorpcji. Frakcja ta wykazała również mniejszy stopień aromatyzacji, w porównaniu do kwasów huminowych, większą ilość łańcuchów bocznych wykazujących większe właściwości hydrofilne, stąd też większe właściwości sorpcyjne. Ze względu na specyficzne właściwości, obecność tej frakcji w glebie wyraźnie wpływa na poprawę właściwości sorpcyjnych.

Słowa kluczowe: Frakcja fulwokwasów β -humus, kwasy huminowe, skład pierwiastkowy, aktywność powierzchniowa, mikroporowatość.

WSTĘP

Stabilizacja związków próchnicznych w glebach oraz jakość kompleksów mineralno-organicznych jest efektem zmiennego w czasie ukształtowania się czynników glebotwórczych. Rola związków próchnicznych w procesach glebotwórczych i w kształtowaniu się właściwości gleb jest ogromna, szczególnie w takich procesach glebowych jak: bielicowanie, przemywanie i oglejenie. Związane jest to przede wszystkim z możliwością tworzenia się kompleksowych związków mineralno-organicznych oraz z ich podatnością na migrację w głąb profilu glebowego. Spośród komponentów związków próchnicznych najbardziej zdolne do kompleksowania i migracji są kwasy fulwowe. W niniejszej pracy oparto się głównie na charakterystyce fizykochemicznej jednej z frakcji kwasów fulwowych - β -humusie, pełniącej rolę trwałego kompleksu mineralno-organicznego, zdecydowanie podnoszącego właściwości sorpcyjne, a zarazem produkcyjne gleby. Frakcję tę wyizolowano z różnych typów gleb, jak: bielica i czarnoziem, jak również próbowano ją wyekstrahować z gleby murszowej. Jako materiał wyjściowy wybrano gleby kształtujące się w zdecydowanie różnych warunkach bioekologicznych, aby wychwycić różnice w stopniu zanieczyszczenia tych frakcji, budowie cząsteczkowej, właściwościach powierzchniowych i sorpcyjnych oraz w ich mikrostrukturze.

MATERIAŁY I METODYKA

Zawartość związków próchnicznych w różnych poziomach genetycznych gleb stanowi element ich diagnostyki. Najbogatsze w próchnicę są wierzchnie poziomy gleb lecz również poziomy głębsze, np. poziom iluwalny gleb bielicowych B_h , co związane jest z migracją związków próchnicznych w głąb profili oraz z tworzeniem się kompleksów mineralno-organicznych. Biorąc to pod uwagę, kwasy huminowe i frakcje fulwokwasów β -humus wyizolowano z gleb zróżnicowanych typologicznie: bielicy, czarnoziemu i murszu, metodą Schnitzera i Stevensena [13,15]. Próby glebowe do ekstrakcji pobrano z poziomu próchnicznego czarnoziemu spod lasu oraz z poziomu próchniczno-żelazistego bielicy pochodzącej z boru sosnowego. Wyekstrahowano również kwasy huminowe z poziomu poddarniowego gleby murszowej, zaś frakcji β -humusu nie wyizolowano. W metodzie Schnitzera [13] 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 kwaś-

nego przesączu kwasów fulwowych wytrącano frakcję β -humus metodą Stevensena [15]. W tym celu roztwór alkalizowano 5 M NaOH oraz 0,1 M NaOH do pH 4,8. Otrzymany osad β -humusu oczyszczano kilkakrotnie wodą destylowaną. Osad kwasów huminowych oraz β -humusu suszono stosując metodę zamrażającą - z ang. freeze drying (FD). Taki sposób suszenia, jak wykazały między innymi prace [3, 5], zapewnia, że struktura badanych preparatów nie zmienia się lub zmienia się bardzo nieznacznie.

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 od 3,9 do 5%, zaś frakcja fulwokwasów β -humus, pomimo długotrwałego oczyszczania, charakteryzuje się dużą popielnością (22-35%), co pozwala przypuszczać, że jest to trwały kompleks organiczno-mineralny występujący w glebach mineralnych i podnoszący jej właściwości sorpcyjne [8-10]. Na uwagę zasługuje również fakt, że frakcji β -humusu nie wyizolowano z gleby murszowej, zaś z gleb mineralnych wykonano to z łatwością. W niniejszej pracy skupiono się głównie na charakterystyce frakcji fulwokwasów β -humusie, kwasy huminowe przedstawiono w celach porównawczych.

Na wstępie określono stopień rozpuszczalności frakcji β -humusu. Okazało się, że frakcja ta rozpuszcza się w kwasach i alkaliach, słabo zaś w wodzie, w metanolu i w acetonie. Następnie w preparatach frakcji β -humusu oznaczono skład pierwiastkowy na analizatorze Perkin Elmer, typ 2400. Wyniki przedstawiono zarówno w procentach wagowych, jak i atomowych. Obliczono stosunki atomowe H/C i C/N, wzór sumaryczny, masę podstawowej cząsteczki badanych związków oraz stopień wewnętrznego utlenienia, korzystając ze wzoru $\omega = [20-H]: C$ [1]. Oprócz tych podstawowych analiz wykonano pomiary powierzchni właściwej wewnętrznej metodą adsorpcji pary wodnej BET, [1, 11, 14], powierzchni zewnętrznej metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu [14] oraz mikroporowatość metodą porozymetryczną [5, 7].

WYNIKI I DISKUSJA

Chcąc odpowiedzieć dlaczego niniejszą pracę poświęcono badaniom mało znanej frakcji fulwokwasów β -humusu, co to jest w ogóle za frakcja oraz czy będąc jakościowo różnym składnikiem w różnych glebach ma wpływ na genezę tych gleb i jaką spełnia rolę w aspekcie produkcyjnym, zamieszczono poniżej tabelę ze składem pierwiastkowym badanych frakcji, celem wyjaśnienia postawionych sobie pytań.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy * kwasów huminowych i frakcji fulwokwasów β -humusu, stosunki atomowe H/C i C/N, wzór sumaryczny, masa podstawowej cząsteczki kwasów, stopień utlenienia wewnętrzznego ω

Table 1. Elemental composition of humic acids and β -humus fractions, of the atomic ratio of H/C, C/N, summary formula, molecular mass, internal oxidation state

| Preparat | Popiel ność (%) | C | H | O | N | H/C | C/N | Wzór | m.cz. | ω |
|---|-----------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|------|-------|-----------------------|-------|----------|
| KH bielicy | 5,25 | <u>56,50</u> | <u>4,60</u> | <u>35,9</u> | <u>3,00</u> | 0,96 | 21,67 | $C_{22}H_{21}O_{10}N$ | 459 | -0,0252 |
| | | 40,53 | 39,08 | 19,03 | 1,87 | | | | | |
| KH czarnoz. spod lasu | 3,98 | <u>55,9</u> | <u>6,40</u> | <u>35,0</u> | <u>2,80</u> | 1,36 | 23,20 | $C_{23}H_{32}O_{11}N$ | 498 | -0,4253 |
| | | 34,8 | 47,4 | 16,3 | 1,50 | | | | | |
| KH murszu | 5,43 | <u>53,50</u> | <u>5,80</u> | <u>37,50</u> | <u>3,30</u> | 1,27 | 18,95 | $C_{19}H_{24}O_{10}N$ | 426 | -0,2457 |
| | | 35,24 | 44,82 | 18,08 | 1,86 | | | | | |
| β -humus bielicy | 35,1 | <u>45,4</u> | <u>5,80</u> | <u>47,3</u> | <u>1,50</u> | 1,53 | 34,40 | $C_{34}H_{53}O_{27}N$ | 907 | 0,0301 |
| | | 29,9 | 45,9 | 23,4 | 0,87 | | | | | |
| β -humus czarnoz. spod lasu | 22,2 | <u>32,9</u> | <u>5,70</u> | <u>57,1</u> | <u>4,2</u> | 2,08 | 8,92 | $C_9H_{19}O_{12}N$ | 333 | 0,5247 |
| | | 22,3 | 46,3 | 29,0 | 2,5 | | | | | |

* W liczniku w procentach wagowych, w mianowniku w procentach atomowych, w przeliczeniu na masę bezpopielną

KH - kwas huminowy

$\omega = [20-H]:C$ (stopień utlenienia wewnętrznego), C,H,O,N w procentach atomowych.

Na podstawie składu pierwiastkowego można wiele powiedzieć o jakości tej frakcji oraz o wpływie procesu glebotwórczego na tworzenie się tej frakcji w glebach [2,4,6,12]. β -humus w porównaniu do kwasów huminowych charakteryzuje się dużym stopniem zanieczyszczenia. Obie frakcje z bielicy i z czarnoziemem w jednakowym stopniu oczyszczono, jednak frakcja z bielicy posiada dużo większą popielność, co związane jest z występowaniem większej ilości żelaza, glinu i innych minerałów oraz jonów wielowartościowych w badanym poziomie tego profilu glebowego. Frakcje β -humusu zawierają mniej węgla, zaś nieco więcej wodoru, w stosunku do kwasów huminowych. Przy czym β -humus z bielicy zawiera więcej węgla - 29,9 % atom., zaś wyraźnie mniej azotu - 0,87 % atom.

W związku z tym, udział stosunków atomowych H/C i C/N jest w obu frakcjach różnicowany. Wartości liczbowe stosunku H/C pozwalają wnioskować o stopniu „aromatyzacji” molekuł związku organicznego. Stosunek ten we frakcjach β -humusu mieści się w granicach od 1,53 z bielicy, do 2,08 z czarnoziemiu. Wartości tych stosunków świadczą o słabszej aromatyzacji frakcji β -humusu, co związane jest z mniejszą zawartością węgla i nieco większą zawartością wodoru we frakcjach β -humusu. Mała zaś ilość N (0,87 % atom.), a w związku z tym bardzo duży stosunek C/N (34,4 % atom.) wskazuje na powolną mineralizację, produkującą niezbyt duże ilości azotu. β -humus z czarnoziemiu posiada mniej C (22,3% atom.), więcej N (2,5%atom.), w związku z tym większy stosunek H/C (2,08) i dużo mniejszy stosunek C/N (8,92), co świadczy o intensywnej humifikacji i mineralizacji, prowadzącej do powstania większych ilości azotu (2,5% atom). Stosunek C/N maleje w miarę stopnia humifikacji. Dzieje się to w skutek szybszego ubywania węgla niż azotu w rozkładających się szczątkach. Widzimy tu, jak silnie proces glebotwórczy i stopień humifikacji mają wpływ na skład jakościowy frakcji β -humusu.

Na podstawie powyższych rozważań można stwierdzić, frakcja β -humus będąc jakościowo różnym składnikiem w różnych glebach pomaga zdecydowanie w wyjaśnieniu genezy gleby. Zastanawiającym jest również fakt, dlaczego z gleby murszowej nie otrzymano tej frakcji? Proces glebotwórczy w glebie murszowej, tzw. proces murszenia przebiega, w bardzo odmiennych warunkach w porównaniu do innych procesów glebowych i powoduje zmiany struktury masy organicznej. Gleby organiczne charakteryzują się swoistym składem masy glebowej, w której dominują części organiczne, niezhumifikowane. Zawarte związki próchniczne różnią się od próchnicy gleb mineralnych. Mają one charakter organicznych koloidów hydrofilowych, bardziej wrażliwych na przesuszanie niż koloidy próchniczne spotykane w glebach mineralnych. Przyczyną łatwej podatności próchnicy torfowej na przesuszanie koloidów i przechodzenie ich w stan nieodwracalny jest to, że nie są one zespolone z częściami mineralnymi w części kompleksowe, jak w glebach mineralnych. Wynika z tego, że właściwości substancji humusowych stanowią parametry charakterystyczne dla danego typu gleby. Charakter połączeń organiczno-mineralnych, stopień wysycenia jonem metalicznym, adsorpcja kompleksu na mineralnej cząstce gleby, a także biodegradacja organicznego składnika decyduje o ruchliwości jonów metalicznych w glebie, o ich przemieszczaniu się w profilu glebowym i wytrąceniu, a w konsekwencji o przebiegu procesu glebotwórczego i o kształtowaniu się profilu glebowego.

Frakcja fulwokwasów β -humus w porównaniu do kwasów huminowych wykazuje zdecydowanie większą aktywność powierzchniową, czego odzwierciedleniem są wartości parametrów fizykochemicznych, jak: powierzchnia właściwa wewnętrzna, zewnętrzna i molowa energia adsorpcji. Frakcje β -humusu posiadają w swej strukturze chemicznej znacznie więcej łańcuchów bocznych w stosunku do słabiej ukształtowanego jądra aromatycznego. Te proporcje w budowie cząsteczkowej rzutują na wielkości powierzchni właściwej wewnętrznej i molowej energii adsorpcji. Powierzchnia właściwa wewnętrzna wyznaczona metodą adsorpcji pary wodnej dla frakcji β -humusu wynosi ok. 320 m²/g. Molowa energia adsorpcji dla frakcji β -humusu z bielicy wynosi 121 kJ/mol, zaś dla tej frakcji z czarnoziemiu wynosi tylko 65 kJ/mol. Tak duża molowa energia adsorpcji dla frakcji β -humusu z bielicy związana jest z większą obecnością zanieczyszczeń oraz z występowaniem adsorpcji specyficznej, charakteryzującej się większą energią, która powoduje, że cząsteczki adsorbentu penetrują do polarnych grup funkcyjnych tych frakcji i są na tych grupach adsorbowane. Powierzchnia właściwa zewnętrzna, mierzona adsorbentem apolarnym (azotem), jest dużo mniejsza i wynosi ok. 34 m²/g, ponieważ adsorpcja odbywa się jedynie na powierzchniach zewnętrznych. Tak duże różnice pomiędzy powierzchnią właściwą mierzoną parą wodną i azotem, świadczą o odmiennym mechanizmie adsorpcji oraz o zróżnicowanej mikroporowatości. Spostrzeżenia te potwierdziły analizy porozymetryczne, w wyniku których okazało się, że preparaty kwasów huminowych w stanie suchym charakteryzują się obecnością jedynie porów międzyziarnowych rzędu 3 μ m, zaś preparaty β -humusu oprócz porów międzyziarnowych posiadają także pory wewnętrzne ok. 0,006 μ m. Zjawisko mikroporowatości wewnętrznej preparatów β -humusu okazało się niespodziewane. W związku z tym powstało przypuszczenie, że ta mikroporowatość pochodzi od zanieczyszczeń. W celu weryfikacji tego, spopielono te preparaty w temp. 800°C i następnie próbkę popiołu poddano analizom porozymetrycznym, w wyniku czego nie wykryto mikroporów o tych rozmiarach. Dopiero gdy preparat β -humusu spalono na mokro (w perhydrołu) i poddano próbę popiołu analizom porozymetrycznym, pojawiła się mikroporowatość wewnętrzna. Można więc śmiało stwierdzić, że ta mikroporowatość pochodzi od zanieczyszczeń, bądź są to trwałe połączenia frakcji β -humusu z częścią mineralną gleby.

Jak wykazały powyższe badania frakcja fulwokwasów β -humus posiada specyficzne właściwości, zaś obecność tej frakcji w glebach wyraźnie wpływa na poprawę właściwości sorpcyjnych gleb.

WNIOSKI

1. Frakcja fulwokwasów β -humus charakteryzuje się dużym zanieczyszczeniem dochodzącym do ok. 35%, co pozwala przypuszczać, że jest to trwały kompleks organiczno-mineralny, występujący w glebach w postaci osadu, jako trwałe sorbent i podnoszący właściwości sorpcyjne gleby.
2. β -humus w porównaniu do kwasów huminowych charakteryzuje się mniejszą ilością węgla, większą wodoru i tlenu, zaś bardzo zróżnicowaną zawartością azotu, jak również zróżnicowanymi wartościami liczbowymi wskaźników stosunków atomowych H/C i C/N, co jest odzwierciedleniem mniejszego stopnia aromatyzacji tej frakcji.
3. Preparaty β -humusu w stosunku do kwasów huminowych wykazały większą obecność aktywnych grup funkcyjnych, pełniących rolę centrów adsorpcyjnych i mających większą zdolność pochłaniania cząsteczek adsorbatu na swojej powierzchni, stąd też większa jest ich powierzchnia właściwa wewnętrzna i molowa energia adsorpcji.
4. Preparaty β -humusu charakteryzują się występowaniem mikroporowatości wewnętrznej wynikającej ze znacznej popielności, tej frakcji, co potwierdziły analizy porozymetryczne.

PIŚMIENNICTWO

- 1 **Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.:** Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- 2 **Grisina L.A.:** Gumusobrazovaniye i gumusnoje sostojanie poczv. Izd. Moskovskowo Universiteta, Moskva, 1986.
- 3 **Greene-Kellye R.:** The preparation of clay soils for determination of structure. *J. Soil Sci.*, 24, 1973.
- 4 **Kawatsuka S., Tsutsuki K., Kumada K.:** Elementary composition of humic acids. Chemical studies on soil humic acids. *J. Soil Sci. Plant. Nutr.*, 24, 337-347, 1978.
- 5 **Kozak E.:** Aspekty metodyczne wyznaczania rozkładu rozmiarów porów i wymiaru fraktalnego materiałów glebowych. Praca doktorska, Lublin, 1994.
- 6 **Kononowa M.:** Substancje organiczne gleb, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRL, W-wa, 1968.
- 7 **Konstankiewicz K., Stawiński J.:** The use of the mercury porosimeter for studies of some soils properties. *Polish J. Soil Sci.*, 9, 3-10, 1976.

8. **Księżopolska A.:** Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego. Praca doktorska. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1996.
9. **Księżopolska A., Flis-Bujak M., Żukowska G., Stawiński J.:** Chemical composition and surface area of β -humus fraction extracted from soil fertilized with organic wastes. Polish J. Soil Sci., 32 (2), 45-51, 1999.
10. **Księżopolska A., Stawiński J.:** Rola β -humusu w kształtowaniu sorpcyjnych właściwości gleb. Materiały I Zjazdu Naukowego PTA, Lublin, 67-69, 1997.
11. **Ościak J. :** Adsorpcja. PWN, Warszawa, 1973.
12. **Roszyk E.:** Skład elementarny kwasów huminowych niektórych typów gleb. Zesz. Nauk. WSR-Wrocław, 16, 49, 29-36, 1962.
13. **Schnitzer M., schluppli P.:** Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 1418-1424, 1989.
14. **Stawiński J.:** Interrelationships between the specific surface and some physico-chemical properties of soils. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 197, 229-240, 1977.
15. **Stevensen F.J.:** Humus chemistry. Genesis, Composition, Reactions. J. Wiley, New York, 1982.

CHARACTERISATION OF β -HUMUS FULVIC ACID FRACTION OF SELECTED TYPES OF SOIL

A. Księżopolska

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

Summary: In this study the author concentrated mainly on the characterisation of the physico-chemical properties of β -humus fulvic acid fraction of selected types of soil against the background of humic acids, and tried to determine the role of that fraction in the determination of the sorptive properties of the soils. The paper presents results of the elementary composition as atomic percentages as well as by weight, and such indexes calculated on their basis as the H/C and C/N atomic ratios, and the degree of internal oxidation. Apart from those basic and fundamental analyses of humus compounds, the author presents also important physico-chemical parameters characterizing their structure and surface activity, such as the inner and outer specific surface area, molar energy of adsorption, and micro-porosity. The results obtained permitted the conclusion that β -humus preparations are characterized by considerable contamination in spite of their careful purification, which gives ground for the conclusion that β -humus is a permanent organic-mineral complex, occurring in soils under natural conditions in the form of a sediment, as a solid sorbent

improving the sorptive properties of the soils. With relation to humic acids, β -humus displayed a higher content of active functional groups acting as adsorption centres and having a greater capacity of absorbing adsorbate particles on their surface, hence β -humus has greater specific surface area and molar energy of adsorption. The fraction showed also a lower degree of aromatisation, as compared to humic acids, and a greater number of lateral chains with stronger hydrophilic properties, hence the greater sorptive properties. Due to its specific properties, the presence of the fraction in soil results in a distinct improvement of the sorptive and productive properties of the soil.

Key words: β -humus fulvic acid fraction, humic acids, elementary composition, surface activity, microporosity