Acta Agrophysica, 2001, 56, 115-123

WŁAŚCIWOŚCI KWASÓW HUMINOWYCH WYDZIELONYCH Z GLEBY LEKKIEJ UŻYŹNIONEJ WERMIKOMPOSTEM Z OSADU ŚCIEKOWEGO

M. Flis-Bujak, G. Żukowska

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, Akademia Rolnicza
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
e-mail: zukowska@consus.ar.lublin.pl

Streszczenie. Kwasy huminowe wydzielono z próbek glebowych pobranych z doświadczenia mikropoletkowego, realizowanego na glebie brunatnej kwaśnej wytworzonej z piasku słabo gliniastego, w 3 lata po zastosowaniu nawożenia wermikompostem w dawkach 30, 150 i 600 t ha^{-1}. Kontrolę stanowiła gleba bez nawożenia organicznego. W preparatach kwasów huminowych oznaczono skład pierwiastkowy, zawartość grup funkcyjnych oraz właściwości optyczne w zakresie światła widzialnego. Analiza wskaźników jakościowych kwasów huminowych wykazała, że dawki wermikompostu 30 i 150 t ha^{-1} nie zaznaczyły większego wpływu na jakość wydzielonych kwasów huminowych. Nawożenie wermikompostem w dawce 600 tha^{-1} zaznaczyło wyraźny wpływ na zmniejszenie wartości ekstynkcji $E_{465-0.001}$ i zwiększenie wartości stosunku H:C.

Słowa kluczowe: kwasy huminowe, skład elementarny, właściwości optyczne, gleba lekka, wermikompost.

WSTĘP

Wykorzystanie osadów ściekowych do nawożenia gleb uznawane jest za jedną z możliwych oraz ekologicznie i ekonomicznie uzasadnionych metod ich utylizacji [1, 9, 12, 16].

Możliwość wykorzystania osadów na cele nieprzemysłowe w dużym stopniu uzależniona jest od techniki ich otrzymywania. W stanie surowym osady ściekowe zawierają dużo wody, są uciążliwe zapachowo, a pod względem sanitarnym nie zawsze bezpieczne. Stąd też, przyrodnicze wykorzystanie osadów często poprzedza ich wstępne uzdatnienie.

Jedną z metod wstępnego uzdatnienia osadów ściekowych jest wermikompostowanie. W czasie tego procesu materia organiczna zawarta w osadach podlega transformacji przy udziale dżdżownicy *Eisenia fetida* (Sav.) [9].

Podczas wermikompostowania dochodzi do obniżenia suchej masy osadów a uzyskany wermikompost nabiera cech nawozu organicznego o optymalnym odczynie, dużej pojemności sorpcyjnej, wysokiej zawartości składników pokarmowych oraz wysokim stopniu ich przyswajalności [4, 8, 10].

Według Concheriego i in. [3] w czasie wermikompostowania przebiega proces humifikacji. Badania przemian substancji organicznej wermikompostowanych osadów ściekowych wykazały, że podczas tego procesu następuje spadek zawartości węgla organicznego, przy jednoczesnym zmniejszeniu udziału frakcji podatnych na rozkład oksydacyjny [4, 8, 19], zwiększa się też udział kwasów huminowych oraz stopień polimeryzacji ich cząsteczek [5, 9, 10].

Celem pracy była charakterystyka właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby lekkiej nawożonej wermikompostem z osadu ściekowego.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Preparaty kwasów huminowych wydzielono z próbek glebowych pobranych z doświadczenia mikropoletkowego, realizowanego na glebie brunatnej kwaśnej wytworzonej z piasku słabo gliniastego, po 3 latach od zastosowania nawożenia. Próbki pobrano z poziomu 0–25 cm, z następujących kombinacji nawożeniowych:

1. gleba nie nawożona (kontrola),
2. gleba + 30 t ha^{-1} suchej masy wermikompostu,
3. gleba + 150 t ha^{-1} suchej masy wermikompostu,
4. gleba + 600 t ha^{-1} suchej masy wermikompostu.

Opis doświadczenia, właściwości fizykochemiczne oraz skład frakcyjny substancji organicznej gleby, na której realizowano doświadczenie oraz wermikompostu przedstawiono we wcześniejszych pracach [19, 20].

Ekstrakcję i oczyszczanie kwasów huminowych przeprowadzono metodą Schnitzera [15]. Kwasy huminowe ekstrahowano 0,5 mol dm^{-3} NaOH w stosunku 1:10 (w/v) przez 24 godziny w atmosferze azotu. Kwasy humusowe (huminowe i fulwowe) oddzielono od części stałych gleby przez wirowanie. Otrzymany ekstrakt zakwaszono 6 mol dm^{-3} HCl do pH = 2,0 i pozostawiono do następnego dnia, w celu strącenia kwasów huminowych.

Strącone kwasy huminowe oddzielono od roztworu przez wirowanie. Otrzymane kwasy huminowe oczyszczono przy użyciu mieszaniny HF-HCl. Po oczyszczeniu, kwasy huminowe przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony Cl^-. Oczyszczone kwasy huminowe wysuszono w temperaturze 40^0C i przechowywano w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5.

W preparatach kwasów huminowych oznaczono:

- skład pierwiastkowy: zawartość C, H i N oznaczono na autoanalizatorze CHN Perkin Elmer 2400, zawartość O (a właściwie O+S) obliczono z różnicy uzyskanej z sumowania zawartości C, H, N i wartości 100%. Wyniki składu pierwiastkowego przedstawiono w % wagowych i atomowych po przeliczeniu na bezpopielną masę. Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono wartości stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) wg Żdanowa [18]:

$$\omega = \frac{(2O+3N)-H}{C}$$

  gdzie: C, H, N i O - zawartość pierwiastków wyrażona w procentach atomowych.
- kwasowość całkowitą oraz zawartość grup karboksylowych oznaczono metodą Dragonowej i Kucharenki [za Kononową 11]. Zawartość grup wodorotlenowych obliczono z różnicy.
- właściwości spektrofotometryczne w zakresie światła widzialnego oznaczono na spektrofotometrze Hitachi U-2010, w 0,02 % roztworach kwasów huminowych w 0,05 mol dm^{-3} $NaHCO_3$. Pomiar absorbancji przeprowadzono przy długościach fal 465 i 665 nm i obliczono współczynnik A_4:A_6. Oznaczono również wartość absorbancji przy długości fali 465 nm dla 1 cm warstwy 0,001 % roztworów kwasów huminowych w 0,05 mol dm^{-3} $NaHCO_3$ ($A_{465\text{-}0,001}$).

WYNIKI I DYSKUSJA

Właściwości badanych kwasów huminowych oceniano na podstawie składu pierwiastkowego, zawartości grup funkcyjnych i właściwości optycznych.

Skład elementarny

W badaniach składu pierwiastkowego kwasów huminowych wykazano, że jest on charakterystyczny dla gleb o wyraźnych różnicach genetycznych [6,11,13].

Wskaźnik ten wykorzystuje się także do określania wpływu czynników agrotechnicznych na strukturę humusu glebowego [6, 11].

Analiza składu pierwiastkowego (Tab. 1) wykazała tendencje zróżnicowania kwasów huminowych z kombinacji nawożonych wermikompostem, w porównaniu do kwasów huminowych z gleby nie nawożonej organicznie. W preparatach kwasów huminowych z obiektu nawożonego najwyższą dawką wermikompostu (600 t·ha^{-1}) stwierdzono nieco mniejszą zawartość węgla, a większą wodoru i azotu. Wyniki te wskazują, że skład pierwiastkowy kwasów huminowych uwarunkowany jest nie tylko czynnikami siedliskowymi, ale może być także w pewnych, węższych, granicach modyfikowany przez nawożenie wermikompostem.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych oraz stopień utlenienia wewnętrznego

Table 1. Elemental composition of humic acids and values of internal oxidation degree

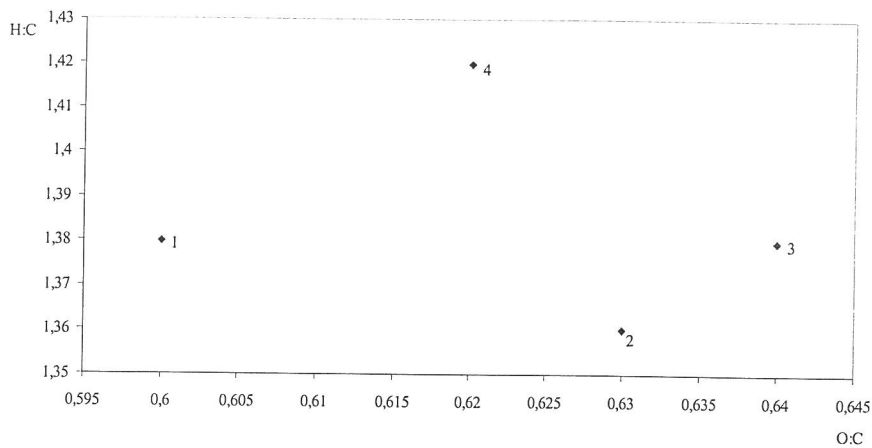
Kombinacja	C	H	N	O	H:C	O:C	N:C	ω
Gleba	49,57* / 32,67**	5,73 / 44,94	4,72 / 2,70	39,98 / 19,79	1,38	0,60	0,081	0,080
Gleba + wermikompost 30 t ha^{-1}	49,00 / 32,67	5,99 / 44,34	5,50 / 2,57	40,90 / 20,42	1,36	0,63	0,078	0,129
Gleba + wermikompost 150 t ha^{-1}	48,73 / 32,25	5,66 / 44,64	4,34 / 2,46	41,57 / 20,65	1,38	0,64	0,076	0,125
Gleba + wermikompost 600 t ha^{-1}	48,72 / 31,99	5,80 / 45,31	4,83 / 2,72	40,64 / 20,02	1,42	0,62	0,085	0,090

* w % wagowych, ** w % atomowych.

W konsekwencji zróżnicowania składu pierwiastkowego stwierdzono wyższą wartość stosunku atomowego H:C. Według Van Krevelena [17] na podstawie stosunku atomowego H:C można w przybliżeniu oceniać aromatyczność oraz stopień skondensowania pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych. Wartość stosunku atomowego H:C jest odwrotnie proporcjonalna do aromatyczności związków próchnicznych. Pozwala to wnioskować, że nawożenie wermikompostem w dawce 600 t ha^{-1} wpłynęło na zmniejszenie aromatyczności kwasów huminowych.

Kwasy huminowe z obiektów nawożonych wermikompostem, charakteryzowały się w porównaniu do kwasów huminowych z gleby nie nawożonej organicznie, wyższym stopniem utlenienia wewnętrznego. W obrębie kwasów huminowych z kombinacji nawożonych wermikompostem wyższym stopniem utlenienia wewnętrznego charakteryzowały się kwasy huminowe z obiektów 30 i 150 t ha^{-1} wermikompostu.

W kwasach huminowych z wariantów z wermikompostem i bez nawożenia organicznego stosunek N:C przyjmował podobne wartości i wynosił około 0,08.



Rys. 1. Diagram stosunków atomowych H:C i O:C kwasów huminowych.
1 - gleba nie nawożona, 2 - gleba + 30 t ha^{-1} wermikompostu, 3 - gleba +150 t ha^{-1} wermikompostu, 4 - gleba +600 t ha^{-1} wermikompostu.
Fig. 1. H:C versus O:C diagram for humic acids.
1 - non fertilized soil, 2 - soil + vermicompost 30 t ha^{-1}, 3 - soil + vermicompost 150 t ha^{-1}, 4 – soil + vermicompost 600 t ha^{-1}

Diagram stosunków atomowych H:C i O:C dla wydzielonych kwasów huminowych (Rys.1) daje możliwość oceny różnic w ich uwodornieniu, hydratacji, utlenieniu, karboksylacji i metylacji [17]. Z diagramu H:C i O:C wynika, że kwasy huminowe z gleby nawożonej wermikompostem, w stosunku do kwasów huminowych z gleby nie nawożonej organicznie, wyróżniają się większym utlenieniem, a kwasy huminowe z obiektu nawożeniowego 600 t ha^{-1} odznaczają się większą hydrogenizacją.

Pojemność sorpcyjna

Cechą charakteryzującą kwasy huminowe pod względem chemicznym, obok składu pierwiastkowego, jest zawartość grup funkcyjnych, głównie karboksylowych -COOH i fenolowych -OH, których wodór bierze udział w reakcjach wymiany [11, 13, 14], od obecności tych grup zależy kwasowość całkowita (Tab. 2). Kwasy huminowe z gleby nie nawożonej organicznie charakteryzowały się kwasowością całkowitą równą 3,67 cmol(+) kg^{-1}, w tym grupy -COOH stanowiły 3,23 cmol(+) kg^{-1}. Podobną zawartość grup -COOH i -OH stwierdzono w kwasach huminowych z obiektów nawożonych wermikompostem.

Tabela 2. Zawartość grup funkcyjnych i kwasowość całkowita
Table 2. Content of functional groups and total acidity

Kombinacja	-COOH	-OH	Kwasowość całkowita
	cmol(+) kg^{-1} kwasów huminowych		
Gleba	3,25	0,45	3,67
Gleba + wermikompost 30 $t \cdot ha^{-1}$	3,09	0,81	3,90
Gleba + wermikompost 150 $t \cdot ha^{-1}$	3,26	0,40	3,66
Gleba + wermikompost 600 $t \cdot ha^{-1}$	3,07	0,35	3,42

Właściwości optyczne

Widma absorbancji analizowanych kwasów huminowych opisano wartościami $A_{465\text{-}0,001}$ i stosunkiem A_4:A_6 (Tab. 3).

Analizowane kwasy huminowe charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami absorbancji $A_{456\text{-}0,001}$. Wartości te wskazują na małą gęstość optyczną, która jest wskaźnikiem bardzo małej kondensacji jądra aromatycznego [za 7]. Wartości absorbancji $A_{465\text{-}0,001}$ roztworów humianów nieznacznie malały wraz ze wzrostem dawki wermikompostu.

Powszechnie przyjmuje się, ze gęstość optyczna substancji humusowych zależy od budowy chemicznej. Ze wzrostem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek oraz ich masy cząsteczkowej wzrasta gęstość optyczna a maleje wartość współczynnika A_4:A_6 [2]. Stosunek A_4:A_6 dla kwasów huminowych wydzielonych z obiektu kontrolnego przyjmował wartość 5,61, a w wariantach nawożonych wermikompostem wahał się między 5,22 a 5,44. Według Kononowej [11] analizowane kwasy huminowe należą do jednej grupy, niemniej jednak tendencje zmniejszenia wartości A_4:A_6 w roztworach humianów z obiektów nawożonych wermikompostem należy uznać za korzystne.

Tabela 3. Właściwości spektrofotometryczne kwasów huminowych
Table 3. Spectrometric properties of humic acids

Kombinacja	$A_{465-0,001}$	A_{465}	A_{665}	$A_4:A_6$
Gleba	0,0427	0,5974	0,1064	5,61
Gleba + wermikompost 30 t ha^{-1}	0,0412	0,5974	0,1098	5,44
Gleba + wermikompost 150 t ha^{-1}	0,0401	0,6453	0,1236	5,22
Gleba + wermikompost 600 t ha^{-1}	0,0378	0,5524	0,1015	5,44

Reasumując można stwierdzić, że przedstawione tendencje zróżnicowania wskaźników jakościowych kwasów huminowych, wyodrębnionych z obiektów nawożonych wermikompostem, nie zaznaczyły się tak wyraźnie, jak stwierdzone we wcześniejszych badaniach zmiany składu frakcyjnego oraz podatność na utlenianie materii organicznej [4, 19, 20]. Wpływ zastosowanych dawek wermikompostu na zmiany właściwości kwasów huminowych był porównywalny do działania obornika [6].

WNIOSKI

1. Zastosowane w warunkach doświadczenia mikropoletkowego dawki wermikompostu zaznaczyły zróżnicowany wpływ na właściwości kwasów huminowych.
2. Dawki wermikompostu 30 i 150 t ha^{-1} nie wywarły znaczącego wpływu na analizowane wskaźniki jakościowe kwasów huminowych.
3. Dawka 600 t ha^{-1} wermikompostu ujawniła się tendencją zmniejszenia aromatyzacji kwasów huminowych, wyrażona zwiększeniem wartości stosunku H:C i zmniejszeniem absorbancji $A_{465-0,001}$.

PIŚMIENNICTWO

1. **Baran S., Flis-Bujak M., Turski R., Żukowska G.**: Zmiany właściwości fizykochemicznych gleby lekkiej użyźnionej osadem ściekowym. Rocz. Glebozn., 47, 3/4, 123-130, 1996.
2. **Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.**: Information provided on humic substances by E_4/E_6 rations. Soil Sci. Soc. Am. J.,11, 352-358, 1977.
3. **Concheri G., Nardi S., Dell Agnola G.**: Humification of organic waste material during earthworm composting. Frasenius Environ. Bull., 11, 745-759, 1992.

4. **Flis-Bujak M., Baran S., Żukowska G.**: The characteristics of humus substances from differently composted organic materials. In: The Role of Humus Substances in the Ecosystem and Environmental Protection. IHHS, Wrocław, 863-868, 1996.
5. **Flis-Bujak M., Żukowska G.**: Properties of humic acids extracted from sewage sludge and vermicompost. In.: Biogeochemical Processes and Cycling of Elements in the Environment. PTSH, Wrocław, 491-492, 2001.
6. **Gonet S.S.**: Habitat and anthropogenic factors determining status of soil organic matter. Humic Substances in the Environment, 1, 17-24, 1997.
7. **Griszina L.A.**: Gumusoobrazowanie i gumusnoje sostojanie poczv. Iz. Moskovskovo Universiteta, 1986.
8. **Kalembasa D., Kalembasa S., Godlewska A., Makowiecki K.**: Skład chemiczny oraz frakcje azotu i węgla w wyciągach alkalicznych biohumusów otrzymanych z odpadów organicznych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 409, 167-176, 1993.
9. **Kalembasa D.**: Charakterystyka wermikompostów i ich przemiany w utworach piaszczystych. Rozpr. Nauk. Akad. Podlaskiej, Siedlce, 59, 2000.
10. **Kalembasa S., Kalembasa D., Makowiecki K., Godlewska A.**: The elemental composition and spectrofotometric characteristic of humic acids extracted from vermicompost. Pol. J. Soil Sci., 27 (2), 93-101, 1994.
11. **Kononowa M.**: Substancje organiczne gleby ich budowa, właściwości i metody badań. PWiL, Warszawa, 1968.
12. **Kostecka J.**: Wybrane cechy wermikompostów produkowanych z osadów ściekowych Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 437, 259-264, 1996.
13. **Orlov D.S.**: Elementarnyj sostaw i stepen okislennosti gumusowych kislot. Biol. Nauk, 1, 5-2, 1970.
14. **Pujala M., Sana J.**: Effect of organic fertilizers on functional groups of humic acids in soil. In: Humic Substances in the Global Environment and Implication on Human Health. Elsevier, 695-702, 1994.
15. **Schnitzer M., Skinner S..M. I.**: Alkali versus acid extraction of soil organic matter. Soil Sci., 105, 6, 392-396, 1968.
16. **Siuta J.**: Zasoby i przyrodnicze użytkowanie odpadów organicznych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 437, 23-30, 1996.
17. **Van Krevelen D.W.**: Graphical-statistical method for investigation of the structure of coal. Fuel, 26, 269-284, 1950.
18. **Żdanov J.A.**: Sredniaja stopien okislenija ugleroda i nezamienimost amonikislit. Biochimija, 30, 1257-1259, 1965.
19. **Żukowska G , FlisBujak M., Baran S.,**: Zmiany podatności na utlenianie materii organicznej gleby lekkiej użyźnionej wermikompostem. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 372 (75), 277-284, 2001.
20. **Żukowska G., Flis-Bujak M., Baran S.**: Zmiany składu frakcyjnego próchnicy gleby lekkiej nawożonej wermikompostem. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 372 (75), 267-276, 2001.

PROPERTIES OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM LIGHT TEXTURE SOIL FERTILIZED WITH VERMICOMPOST FROM SEWAGE SLUDGE

M. Flis-Bujak, G. Żukowska

Institute of Soil Science and Environmental Management, Agricultural University
Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
e-mail: zukowska@consus.ar.lublin.pl

Summary. Humic acids were extracted from soil samples taken from a micro-plot experiment carried out on acidic brown soil originating from weak clay sand 3 years after fertilization with vermicompost in doses 30, 150 and 600 t ha^{-1}. The control was non-fertilized soil. In the extracted humic acids elemental composition, content of functional groups and optical properties were determined. Quality indices of humic acids indicated that fertilization with vermicompost in doses 30 and 150 t ha^{-1} did not influence considerably the quality of extracted humic acids. Fertilization with vermicompost in dose 600 t ha^{-1} caused a significant decrease of absorbance $A_{465-0,001}$ and increase value of atomic ratio H:C.

Keywords: humic acids, elemental composition, optical properties, light texture soil, vermicompost.