

JERZY DROZD, MICHAŁ LICZNAR

NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI KWASÓW HUMINOWYCH GLEB WSPÓŁCZESNYCH I ZAGRZEBANYCH TERENÓW ERODOWANYCH

Katedra Gleboznawstwa Akademii Rolniczej
we Wrocławiu

WSTĘP

Warunki panujące w glebach kopalnych i zagrzebanych przyczyniają się do stabilizacji ukształtowanych pierwotnie związków próchnicznych [3, 4, 7, 8, 9].

Według Birjukowej i Orłowa [3] do najbardziej trwałych właściwości należą m.in.: skład frakcyjny próchnicy, stosunek $C_{kh} : C_{kf}$ oraz skład elementarny i właściwości fizykochemiczne kwasów huminowych, wyrażone wartością współczynników ekstynkcji. Stabilność niektórych grup połączeń próchnicznych wykazana w świetle dotychczasowych opracowań [3, 4, 8, 9, 12], może być podstawą odtworzenia kierunków przebiegu procesów humifikacji zachodzących w glebach kopalnych i zagrzebanych we wcześniejszych okresach geologicznych. Właściwości bowiem wytworzonych związków próchnicznych zależą od panujących w tych czasach warunków bioklimatycznych, które decydowały o typie procesu glebotwórczego oraz warunkach kumulacji i przemian substancji organicznej [2, 4, 6, 8, 9, 12].

W polskiej literaturze gleboznawczej zagadnienia powyższe nie znalazły dotąd szerszego opracowania [7], zwłaszcza w odniesieniu do gleb występujących w rejonie Płaskowyzu Głubczycko-Raciborskiego. Dlatego celem pracy było poznanie kierunku przebiegu humifikacji w glebach zagrzebanych Płaskowyzu Głubczyckiego, na podstawie porównania budowy i właściwości występujących w nich kwasów huminowych z właściwościami podobnych związków próchnicznych gleb współczesnych.

BADANIA WŁASNE

Obiektem badań były kwasy huminowe wydzielone z poziomów A_p gleb współczesnych reprezentujących: czarnoziem leśno-stepowy zdegradowany, szarą glebę leśną i glebę brunatną kwaśną, oraz z poziomów A_k gleb zagrzebanych występujących na terenach erodowanych w rejonie wspomnianych wyżej jednostek. Z próbek glebowych wymienionych poziomów, po przeprowadzeniu dekalcytacji 0,1 M roztworem HCl, wydzielono związki próchniczne 0,1 M roztworem NaOH, z których wytrącono kwasy huminowe (kh) przez zakwaszanie mieszaniną HCl + HF. Kwasy huminowe, oczyszczone przez trzykrotne ich rozpuszczanie w 0,01 M NaHCO_3 i wytrącanie kwasami, dializowano w obecności kationitu Dowex-50 do uzyskania roztworu o pH 2,9–3,1. Otrzymane roztwory kh liofilizowano w temperaturze -40°C i ciśnieniu 10^{-4} mm Hg. Tak przygotowane preparaty kh stanowiły materiał do dalszych badań laboratoryjnych, a mianowicie:

- oznaczenia składu elementarnego, w tym zawartości C, H, O, N oraz popiołu,
- oznaczenia widma w podczerwieni,
- analizy termograficznej (DTA).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Skład elementarny kwasów huminowych. Przeprowadzone badania (tab. 1) wskazują, że kwasy huminowe wydzielone z gleb współczesnych (czarnoziem zdegradowany, szara gleba leśna i gle-

Tabela 1

Skład elementarny kwasów huminowych
Elementary composition of humic acids

Gleba - Soil	Poziom genetyczny Genetic horizon	Głębokość pobrania Sampling depth cm	Zawartość popiołu Ash content %	Procent w stosunku do masy bezpopielnej % in relation to ashless matter				C/H	C/N
				C	H	O	N		
Gleby współczesne - Present-day soils									
Czarnoziem leśno-stepowy zdegradowany Degraded forest-steppe chernozem	A_p	5-15	2,75	55,30	4,53	36,56	3,61	12,2	15,3
Szara gleba leśna Gray forest soil	A_p	5-15	2,50	56,71	4,08	36,01	3,20	13,9	17,7
Gleba brunatna kwaśna Acid brown soil	A_p	5-15	3,00	56,60	5,71	33,08	4,61	9,9	12,3
Gleby zagrzebane - Buried soils									
Gleba zagrzebana 1 Buried soil 1	A_k	90-100	6,25	57,26	4,08	35,85	2,81	14,0	20,4
Gleba zagrzebana 2 Buried soil 2	A_k	70-85	8,50	57,01	4,04	36,50	2,45	14,1	23,3
Gleba zagrzebana 3 Buried soil 3	A_k	150-160	4,00	58,44	4,33	34,30	2,93	13,5	19,9

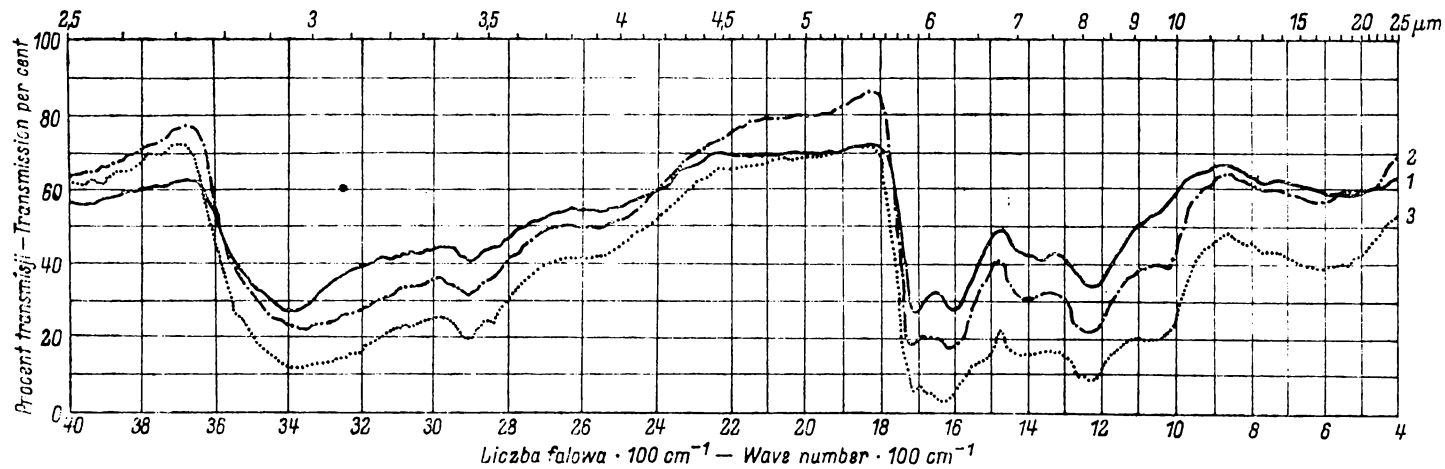
ba brunatna) odznaczają się niską zawartością popiołu (2,5—3,0%), w porównaniu do preparatów z gleb zagrzebanych (4,0—8,5%), co świadczyć może o silniejszym powiązaniu kwasów huminowych z częścią mineralną gleby w glebach zagrzebanych.

Drobiny kh gleb współczesnych wykazują mniejszą zawartość węgla oraz więcej wodoru i azotu w porównaniu do preparatów kwasów huminowych z gleb zagrzebanych. Na podstawie analizy powyższych wyników można równocześnie stwierdzić, iż preparaty kh gleb zagrzebanych odznaczają się bardziej zbliżonym składem elementarnym poszczególnych składników. W badanych glebach współczesnych obserwujemy natomiast większe różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków, które są bardziej zależne od dominującego obecnie procesu glebotwórczego. Wrazem tych zmian są stosunki C/H oraz C/N, świadczące o stopniu kondensacji jąder aromatycznych i udziale azotu w budowie drobin kwasów huminowych [5]. Stopień kondensacji jąder kh wyraźnie zależy od badanego typu gleby. Jądra kwasów huminowych gleby brunatnej odznaczają się najniższym stopniem kondensacji w porównaniu z preparatami pochodzącymi z czarnoziemiu i szarej gleby leśnej. Niższy stopień kondensacji jąder aromatycznych kh gleb brunatnych, wyrażony mniejszym stosunkiem C/H, związany jest przypuszczalnie z większą liczbą łańcuchów bocznych o charakterze alifatycznym.

Preparaty kh z gleb zagrzebanych odznaczają się wyraźnie większym stopniem kondensacji jąder oraz mniejszym udziałem szotu w drobinach, o czym informuje większy stosunek C/H i C/N.

Badania w podczerwieni. Zmiany w składzie elementarnym kh znajdują swoje odzwierciedlenie w budowie drobinowej, czego potwierdzeniem są widma w podczerwieni (ryc. 1—2). Wynika z nich, że ogólna struktura drobinowa kh w glebach współczesnych i zagrzebanych jest zbliżona. Mają one z reguły podobne grupy funkcyjne, różnią się jednak intensywnością absorpcji w poszczególnych zakresach widma. We wszystkich preparatach kwasów huminowych występuje silna absorpcja w strefie około 3200—3400 cm^{-1} , związana z licznym występowaniem grup OH w ich drobinach.

Kwasy huminowe gleb współczesnych zawierają więcej grup $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ w połączeniach alifatycznych, o czym wyraźnie świadczy słabo zaznaczająca się strefa absorpcji w zakresie 2930 i 2850 cm^{-1} (ryc. 1). Spośród tych gleb najsilniej wyrażoną strefę absorpcji w omawianym zakresie mają kh z gleby brunatnej. Preparaty kh z gleb czarnoziemnych mają słabiej wyrażoną strefę absorpcji w tym zakresie i upodabniają się bardziej do kh z gleb kopalnych (ryc. 2). We wszystkich badanych glebach stwierdzono występowanie intensywnych pasm absorpcji w zakresie 1720 cm^{-1} , wskazujących na obecność grup karboksylowych COOH, oraz w zakresie 1630 cm^{-1} , świadczących o wiązaniach C=C i C=O, występujących w połączeniach aromatycznych [5, 10].

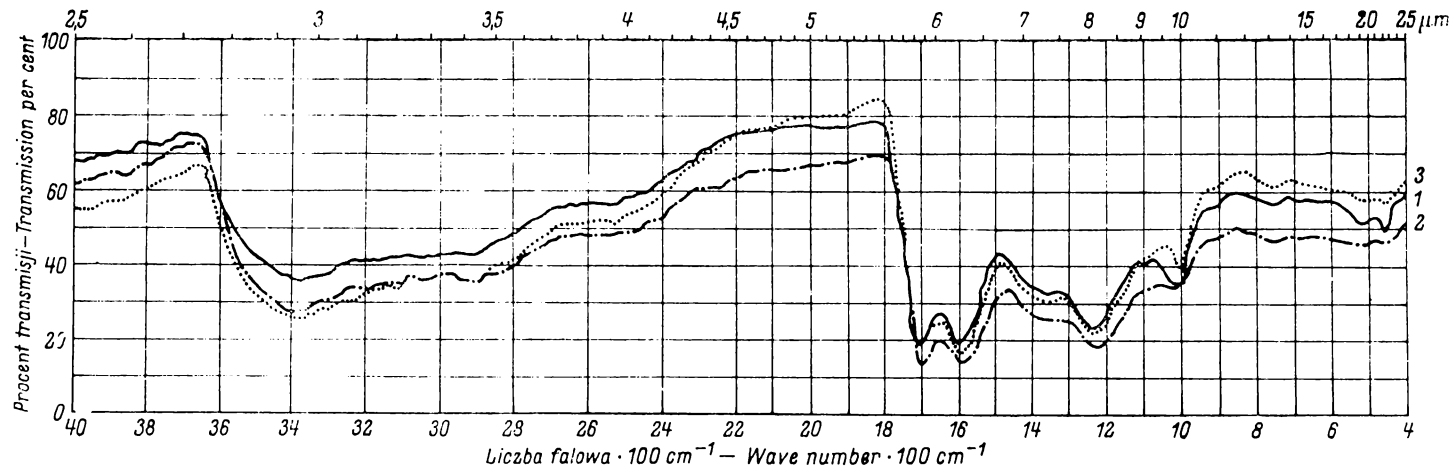


Ryc. 1. Widma w podczerwieni kwasów huminowych z poziomów A_p gleb współczesnych

1 - szara gleba leśna, 2 - czarnoziem zdegradowany, 3 - gleba brunatna

Infrared spectra of humic acids from A_p horizons of present-day soil

1 - grey forest soil, 2 - degraded chernozem, 3 - brown soil



Ryc. 2. Widma w podczerwieni kwasów huminowych z poziomów A_k gleb zagrzebanych

1, 2, 3 — odpowiadają numerom gleb zagrzebanych

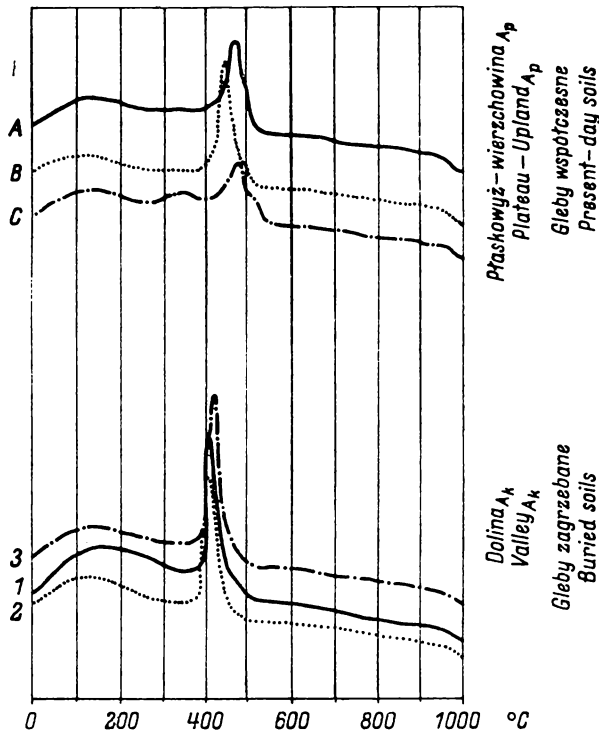
Infrared spectra of humic acids from A_k horizons of buried soils

1, 2, 3 — correspond to the numbers of buried soils

Szczegółowa analiza obejmująca strefy 1720 i 1630 cm^{-1} wyraźnie wskazuje na ich zależność od przebiegającego procesu glebotwórczego (ryc. 1). Spośród badanych preparatów kh z gleby brunatnej odznaczają się szerszym pasmem absorpcji w zakresie 1720—1600 cm^{-1} niż kwasy huminowe pozostałych gleb. Na szczególną uwagę zasługuje w nich brak wyraźnego rozgraniczenia stref absorpcji w tym zakresie, co obserwujemy w kh z gleb czarnoziemnych oraz zagrzebanych. Przedstawione różnice w intensywności omawianego zakresu absorpcji wskazują na większy udział w drobinach kh gleby brunatnej wiązań typu C=C i C=O w pierścieniach aromatycznych. Jednocześnie w cząsteczkach kh gleb współczesnych obserwujemy występowanie strefy absorpcji w zakresie około 1665 cm^{-1} , świadczącej o obecności grup C=C w połączeniach alifatycznych [1]. Szczególnie wyraźnie zaznacza się ona w kh gleby brunatnej, co może sugerować, iż w ich drobinach występuje również więcej rozgałęzionych łańcuchów alifatycznych, zawierających wiązania C=C. Tego typu wiązania nie występują w kh gleb kopalnych, co potwierdzałyby, że ich jądra mają lepiej wyrażoną budowę pierścieniową. Według niektórych autorów [9, 10] w pasmach 1650—1640 oraz 1550—1540 cm^{-1} zaznacza się również absorpcja grup amidowych I- i II-rzędowych, która najsilniej wyrażona jest w kwasach huminowych gleby brunatnej. Intensywność absorpcji w tych strefach wykazuje dużą korelację z najwyższą zawartością azotu w ich drobinach, co może wskazywać na silniej wyrażony polipeptydowy charakter jego wiązania w cząsteczkach kh współczesnych gleb brunatnych.

ANALIZA TERMOGRAFIKAZNA (DTA)

Wykazane powyżej różnice w budowie cząsteczek kh gleb współczesnych i zagrzebanych zostały potwierdzone badaniami termograficznymi (ryc. 3). Analiza rysunku wskazuje, że kh gleb współczesnych i zagrzebanych mają dwa efekty egzotermiczne przy temperaturze około 330°C i 400—500°C, wyrażone z różną intensywnością w zależności od typologicznego procesu glebotwórczego. Efekt egzotermiczny przy niższej temperaturze związany jest prawdopodobnie z obecnością grup COOH, CH₃ i CH₂ w łańcuchach bocznych drobin kh [10]. Efekt ten najwyraźniej zaznacza się w kh gleby brunatnej, natomiast w kh gleb zagrzebanych nie stwierdzono praktycznie jego występowania. Drugi efekt egzotermiczny w zakresie 400—500°C odpowiada wydzielaniu się ciepła podczas spalania centralnej części drobin kh [10, 11]. W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że kh gleb zagrzebanych mają jądra bardziej skondensowane w porównaniu z glebami współczesnymi. Spośród tych ostatnich najbardziej zbliżone do nich w tym zakresie są kwasy huminowe szarej gleby leśnej.



Ryc. 3. Krzywe termograficzne (DTA) kwasów huminowych z poziomów A_p gleb współczesnych i A_k gleb zagrzebanych

A — kwasy huminowe z czarnoziemiu zdegradowanego, B — kwasy huminowe z szarej gleby leśnej, C — kwasy huminowe z gleby brunatnej, 1, 2, 3 — kwasy huminowe gleb zagrzebanych

Thermographic curves (DTA) of humic acids from A_p horizons of present-day soils and from A_k horizons of buried soils

A — humic acids of degraded chernozem, B — humic acids of grey forest soil, C — humic acids of brown soil, 1, 2, 3 — humic acids of buried soils

WNIOSKI

1. Kwasy huminowe gleb zagrzebanych zawierają drobiny, których jądra mają budowę bardziej skondensowaną, co upodabnia je do kwasów huminowych współczesnych gleb czarnoziemnych.

2. Kwasy huminowe gleby brunatnej odznaczają się najsłabiej wyrażoną budową pierścieniową, większą liczbą rozgałęzionych łańcuchów alifatycznych oraz niższym stopniem kondensacji jąder aromatycznych.

3. Gleby zagrzebane na terenie Płaskowyżu Głubczyckiego objęte były procesem czarnoziemnym, o czym świadczy duże podobieństwo budowy i właściwości występujących w nich kwasów huminowych z kwasami huminowymi gleb czarnoziemnych.

LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L. N., Najdienowa O. A.: Sostaw i priroda humusowych wieszczestw poczwy. Humusowije wieszczestwa poczwy. Zap. Lieninogradskowo Siel.-Choz. Inst. Leningrad—Puszkín, 142, 1970, 83—156.
- [2] Birjukowa O. N., Orłow D. S.: Pieriod biologiczeskij aktiwnostii poczw i jego swjaz s gruppowym sostawom gumusa. Naucz. Dokł. Wyższej szkoły bioł. nauki, 1978, 4, 115—119.
- [3] Birjukowa O. N., Orłow D. S.: Sostaw i swojstwa organiczeskowo wieszczestwa pogrzebiennych poczw. Poczwow. 1980, 9, 49—66.
- [4] Degens E. T.: Diagenesis of organic matter. In: Diagenesis in Sediments. Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1967.
- [5] Drozd J.: Studia nad właściwościami chemicznymi i fizykochemicznymi związków próchnicznych niektórych jednostek taksonomicznych gleb. Zesz. nauk. AR Wrocław. Rozprawy 1978, 13.
- [6] Gerasimow I. P.: Chernozems, buried soils and loesses of the russian plain: their age and genesis. Soil Sci. 116, 1973, 3, 202—210.
- [7] Konecka-Betley K.: Distribution and transformations of organic matter in fossile soils among loesses. Roczn. glebozn. 1974, 25, 207—215.
- [8] Morozowa T. D., Cziczagowa O. A.: Issledowanije gumusa iskopajemych poczw i ich znaczenije dla paleoieografii. Poczwow. 1968, 6, 34—44.
- [9] Orłow D. C., Birjukowa O. M., Sadownikowa I. K., Friedland E. W.: Ispolzowanije gruppowo sostawa gumusa i niekotorych biochimizzeskich pokazatel dla diagnostiki poczw. Poczwow. 1979, 4.
- [10] Szajmucha mietow M. Sz., Szurlina E. A.: Termograficzeskaja i IR-spektroskopiczeskaja charakteristika produktow wzaimodiestwija humusowych kislot s hidrokisljami železa, aluminiija i kriejniieskisłotoj. Poczwow. 1980, 4, 59—72.
- [11] Schnitzer M., Hoffman I.: Pyrolysis of soil organic matter. Soil Sci. Soc. of An. Proc. 1964, 28, 4, 520—525.
- [12] Wołobujew W. R.: Poczwa i klimat. Baku, Izd. AN AzSSR, 1953.

Е. ДРОЗД, М. ЛИЧНАР

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ СОВРЕМЕННЫХ И ПОГРЕБЕННЫХ НА ЭРОДИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

Кафедра почвоведения Сельскохозяйственной академии во Вроцлаве

Резюме

Целью соответствующих исследований было сравнение некоторых химических и физико-химических свойств гуминовых кислот из современных и пограбленных почв выступающих на территории Глубицкого плоскогорья. На основании определения элементарного состава, спектров в инфра-красном излучении и анализе ДТА установлено, что гуминовые кислоты (г.к.) погребенных почв, независимо от почв покрывающих современно их поверхность, имеют очень приближенные свойства.

Элементарный состав и молекулярная структура г.к. погребенных почв делает их сходными с г.к. современных черноземов, что позволяет предполагать, что в прошлом они также подвергались черноземному процессу.

J. DROZD, M. LICZNAR

SOME PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF PRESENT-DAY
AND BURIED SOLIS IN ERODED LAND

Department of Soil Science, Agricultural University of Wrocław

Summary

The aim of the study was to compare some chemical and physico-chemical properties of humic acids of present-day and buried soils occurring in the Głubczyce Plateau. The determination of elementary composition, infrared spectrum and differential thermal analysis (DTA) the humic acids of buried soils, irrespective of the soils occurring on their surface nowadays, have proved similar properties. Both the elementary composition and molecular structure of the humic acids of buried soils make them similar to those of present-day chernozem; this would suggest that in the past they were also subjected to the chernozem-forming.

Dr Jerzy Drozd
Katedra Gleboznawstwa AR
Wrocław, ul. Grunwaldzka 53

Wpłynęło do redakcji w listopadzie 1983

