

GRZEGORZ NOWAK

SORPCJA KWASÓW HUMINOWYCH ZNACZONYCH ^{14}C PRZEZ GLEBY W ZALEŻNOŚCI OD CZASU HUMIFIKACJI MATERII ORGANICZNEJ

Katedra Chemii Rolnej
Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie

WSTĘP

Próchnica glebowa oraz koloidy nieorganiczne oddziałujące na siebie tworzą kompleksy ilasto-próchnicze. W większości gleb połączenia takie stanowią 70 - 90% całkowitej ilości próchnicy i wywierają znaczny wpływ na fizykochemiczne właściwości i aktywność biologiczną gleb. Zdolność sorpcyjna układów próchniczno-ilastych określa także kinetykę reakcji chemicznych i procesów biochemicznych zachodzących w glebach [12]. Mechanizm tworzenia tych połączeń jest jeszcze mało znany. Tworzenie kompleksów ilasto-próchnicznych jest wynikiem adsorpcji próchnicy, głównie na powierzchni minerałów ilastych, i reakcji z uwodnionymi tlenkami na peryferiach cząstek ilastych gleby [4]. Udowodniono, że sorpcja kwasów fulwowych ma charakter powierzchniowy i zachodzi wyłącznie na zewnętrznej części minerałów ilastych [3, 11]. Powinowactwo tych związków zależy od potencjałów jonowych lub zdolności polaryzacyjnej kationów w minerałach oraz może być wywołane dodatkowo zdolnością do kompleksowania tych kationów. Modelowe badania sorpcji organicznych związków niepróchnicznych, różniących się ciężarem cząsteczkowym, na minerałach ilastych wykazały, że związki te nie mogą być sorbowane w międzypakietowych przestrzeniach minerałów [1]. Wykazano natomiast możliwość sorpcji niskocząsteczkowych związków organicznych (asparagina) w przestrzeniach międzypakietowych [5]. Potwierdziły to również inne badania, w których przebieg sorpcji wskazywał na intramicelarne wiązanie kwasu octowego i glukozy, a kwasów huminowych i fulwowych przez powierzchnię zewnętrzną minerałów ilastych w glebach [10].

Wyniki licznych prac świadczą ponadto, że związki organiczne o dużym ciężarze molekularnym są sorbowane w większych ilościach niż po-

łączenia niskocząsteczkowe [6 - 8]. Wielkość sorpcji może być także dodatnio uzależniona od ilości części spławialnych w glebach [2, 9].

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu wiek nowo wytworzonych kwasów huminowych, a tym samym wielkość ich cząsteczek wpływa na zdolność tworzenia kompleksów ilasto-huminowych w różnych glebach.

METODYKA

Do badań sorpcji zastosowano kwasy huminowe znaczone ^{14}C . Wyizolowano je z piasku gliniastego lekkiego (zawierającego 1,02% C), do którego dodano części wegetatywne owsa znaczone ^{14}C w wyniku 42-dobowej ekspozycji tych roślin w komorze asymilacyjnej wypełnionej $^{14}\text{CO}_2$. W celu zróżnicowania stopnia humifikacji, a tym samym obecności izotopu w związkach próchnicznych nisko- i wysokocząsteczkowych, próbki kwasów huminowych izolowano z gleby po 15, 60, 300 i 1200 dniach rozkładu materii organicznej. Przebieg ekstrakcji oraz oczyszczania próbek kwasów huminowych podano w poprzedniej pracy [10]. Oczyszczone roztwory kwasów huminowych wyrównano pod względem stężenia (0,5 mg C w 4 cm³). Aktywność właściwa roztworów wynosiła około 4 μCi w mg C.

Przeznaczone do badań gleby wysuszono, a następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Właściwości fizykochemiczne gleb oraz metodykę oznaczania sorpcji i desorpcji kwasów huminowych znaczonych izotopem ^{14}C podano w poprzedniej pracy [10].

Obliczenia statystyczne wyników wykonano na maszynie cyfrowej Odra-1204 według programu MK-35, analizę wariancji przeprowadzono dla doświadczeń dwuczynnikowych, ortogonalnych w układzie całkowicie losowym.

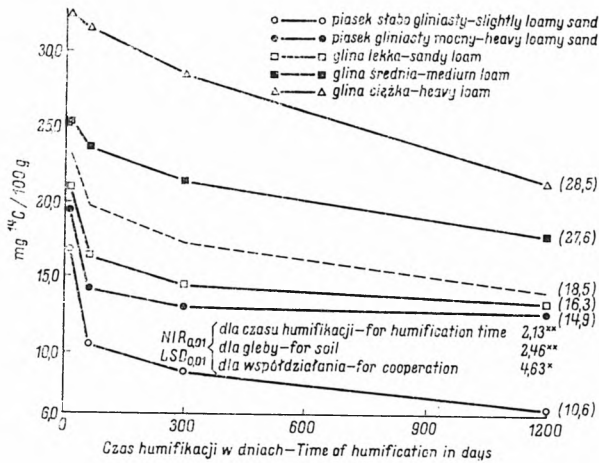
WYNIKI

Sorpcję kwasów huminowych znaczonych ^{14}C badano w pięciu glebach, różniących się składem mechanicznym oraz właściwościami fizykochemicznymi. Ilość kwasów huminowych, która weszła w połączenia z minerałami ilastymi gleb, zależała w znacznym stopniu od czasu humifikacji materii organicznej.

W największym stopniu wpływ wieku kwasów huminowych (a tym samym obecności ^{14}C we frakcjach wysokocząsteczkowych) na wielkość sorpcji wystąpił po 25 minutach kontaktu roztworów z glebami. Dotyczyło to wszystkich badanych gleb (rys. 1). Kwasy huminowe wyizolowane po 15 dniach humifikacji znaczonej materii organicznej były sorbowane przez gleby w 1,6-krotnie większej ilości niż wyodrębnione po 1200

żelaza i glinu. Gлина ciężka i średnia zasorbowały ponad 2,6-krotnie więcej statystycznie udowodniona.

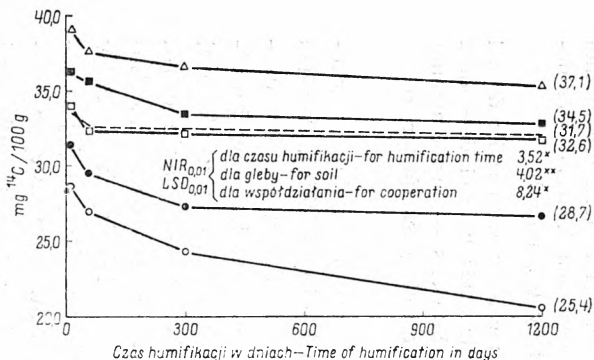
Ilość zasorbowanych kwasów huminowych znaczących ^{14}C była tym większa, im więcej w glebach występowało ilu koloidalnego, a także dniach. Różnica ta, jak również między pozostałymi wariantami, była ceją kwasów huminowych znaczących ^{14}C niż piasek słabo gliniasty, zaś



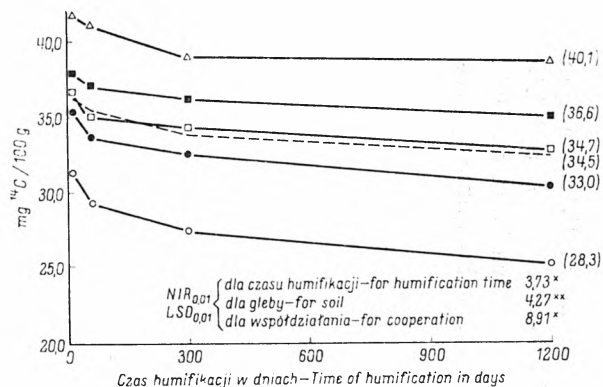
Rys. 1. Sorpcja kwasów huminowych znaczących ^{14}C po 25 minutach kontaktu z glebami: linia przerywana — średnia ilość zasorbowanych kwasów huminowych znaczących ^{14}C przez gleby w zależności od czasu humifikacji materii organicznej (czynnik 1); w nawiasach podano średnią ilość zasorbowanych kwasów huminowych znaczących ^{14}C przez poszczególne gleby (czynnik 2)

Fig. 1. Sorption of ^{14}C labelled humic acids after 25-min contact with soils: dotted line — the mean amount of adsorbed ^{14}C labelled humic acids by soil depending on the organic matter humification time (factor 1), in brackets — mean amount of adsorbed ^{14}C labelled humic acids by particular soil types (factor 2)

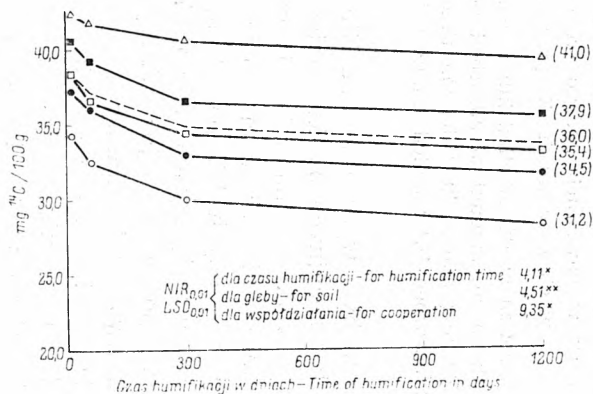
różnica ta była wysoce istotna. Nie stwierdzono istotnej różnicy w zdolnościach sorpcyjnych piasku gliniastego mocnego i gliny lekkiej. Analiza wariancji wykazała natomiast istotny efekt współdziałania między czasem humifikacji a składem mechanicznym gleb. Sorpcja kwasów huminowych znaczących ^{14}C po 50 min kontaktu ich roztworu z glebami znacznie się zwiększyła (średnio 1,7-krotnie). Dalsze przedłużanie czasu ekspozycji powodowało już sukcesywne zmniejszenie przyrostu zasorbowanych kwasów huminowych (rys 2 - 5). Według niektórych autorów [3, 4, 11], taki przebieg sorpcji świadczy o powierzchniowym jej przebiegu. Istotne różnice w ilości zasorbowanych kwasów huminowych znaczących ^{14}C po 50, 100 i 200 min wytrząsania ich roztworu z glebami stwierdzono tylko w przypadku preparatów wyizolowanych z gleby po 15 i 1200 dniach. Uwidoczniły się także różnice pomiędzy pozostałymi



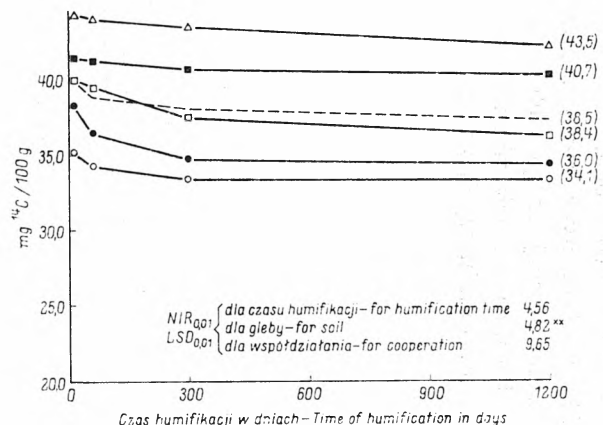
Rys. 2. Sorpcja kwasów huminowych znaczonych ^{14}C po 50 min kontaktu z glebami. Objaśnienia jak na rys. 1
 Fig. 2. Sorption of ^{14}C labelled humic acids after 50-min contact with soils. Explanations — see Fig. 1



Rys. 3. Sorpcja kwasów huminowych znaczonych ^{14}C po 100 minutach kontaktu z glebami. Objaśnienia jak na rys. 1
 Fig. 3. Sorption of ^{14}C labelled humic acids after 100-min contact with soils. Explanations — see Fig. 1



Rys. 4. Sorpcja kwasów huminowych znaczonych ^{14}C po 200 minutach kontaktu z glebami. Objaśnienia jak na rys. 1
 Fig. 4. Sorption of ^{14}C labelled humic acids after 200-min contact with soils. Explanations — see Fig. 1



Rys. 5. Sorpcja kwasów huminowych znaczonych ^{14}C po 400 minutach kontaktu z glebami. Objaśnienia jak na rys. 1
 Fig. 5. Sorption of ^{14}C labelled humic acids after 400-min contact with soils. Explanations — see Fig. 1

Tabela 1

Średnie ilości zasorbowanych kwasów huminowych przez gleby w mg C/100 g
 Mean amounts of humic acids adsorbed by soil, in \geq g C/100 g

Gleba — Soil	Czas humifikacji w dniach Humification time in days				Średnio Mean
	15	60	300	1200	
Piasek słabo gliniasty Slightly loamy sand	29,2	26,7	24,8	22,8	25,9
Piasek gliniasty mocny Heavy loamy sand	32,3	30,0	28,1	27,1	29,4
Gлина lekka Light loam	34,0	31,9	30,6	29,4	31,5
Gлина średnia Medium loam	36,2	35,2	33,7	32,3	34,4
Gлина ciężka Heavy loam	40,0	39,3	37,6	35,3	38,1
Średnio — Mean	34,3	32,6	31,0	29,4	
NIR—LSD _{0,10} dla — for:					
czasu humifikacji humification time		3,61*			
gleby — soil		4,18**			
współdziałania interaction		8,36*			

wariantami (60 i 300 dni), lecz nie były one statystycznie udowodnione. Podobnie uległy również pewnemu złagodzeniu różnice w ilości związanych przez badane gleby kwasów huminowych znaczących ^{14}C (rys. 2 - 4).

Na uwagę zasługuje przebieg linii obrazującej średnią sorpcję przez wszystkie gleby. Jest ona bardzo zbliżona do linii dla gliny lekkiej po 400 min praktycznie proces sorpcji przez gleby kwasów huminowych znaczących ^{14}C został zakończony. Uzyskane wyniki wykazują tylko tendencję do mniejszej zdolności zatrzymywania przez gleby kwasów huminowych znaczących ^{14}C odwrotnie do ich wieku (rys. 5). Różnice nie są jednak statystycznie udowodnione. W dalszym ciągu utrzymuje się zdolność do większego sorbowania tych związków przez gleby cięższe, zwłaszcza glinę średnią i ciężką.

Analiza wariancji wykazała, że czas humifikacji materii organicznej, a tym samym obecność izotopu we frakcjach kwasów huminowych o coraz to większym ciężarze cząsteczkowym, istotnie zdecydował o ilości tych związków, które uległy sorpcji w glebach (tab. 1). Uwidocznilo się to zwłaszcza między wariantami 15 i 1200 dni humifikacji. Przyczyną takiego przebiegu sorpcji mogła być prawdopodobnie obecność ^{14}C

w przeważającej ilości niskocząsteczkowych frakcji kwasów huminowych, w preparatach wyizolowanych z gleby po 15 i 30 dniach humifikacji. W pozostałych preparatach kwasów huminowych znaczonych ^{14}C (300 i 1200 dni) izotop prawdopodobnie został wbudowany do frakcji o dłuższych łańcuchach i odpowiednio większym ciężarze cząsteczkowym. Na podstawie danych literatury [5] można sądzić, że większa sorpcja przez gleby kwasów huminowych znaczonych ^{14}C o krótkich łańcuchach (15 i 30 dni humifikacji) jest prawdopodobnie spowodowana możliwością wiązania ich nie tylko na powierzchni minerałów ilastych, ale również wewnątrz przestrzeni międzypakietowych. Proces sorbowania międzypakietowego kwasów huminowych znaczonych ^{14}C o większym ciężarze cząsteczkowym (300 i 1200 dni humifikacji) jest znacznie ograniczony, na co wskazują także inni autorzy [1, 3, 4, 11].

Obecność większej ilości frakcji łu koloidalnego w glebach zwiększył wysoce istotnie adsorpcję kwasów huminowych znaczonych ^{14}C . Zdecydowane i statystycznie udowodnione różnice wystąpiły między glinami a piaskami. W grupie glin istotnie większa sorpcja uwidoczniła się między gliną ciężką i lekką. Ponadto analiza wariancji wykazała pozytywny efekt współdziałania czasu humifikacji materii organicznej i składu mechanicznego na ilość zasorbowanych kwasów huminowych znaczonych ^{14}C .

WNIOSKI

1. Wielkość sorpcji kwasów huminowych znaczonych ^{14}C wyizolowanych z gleb po 15 dniach humifikacji materii organicznej była większa niż po 1200 dniach.
2. Kwasy huminowe znaczone ^{14}C były sorbowane w większych ilościach przez gleby o większej zawartości łu koloidalnego, żelaza i glinu.
3. Układ roztworu kwasów huminowych znaczonych ^{14}C — gleba osiągnął równowagę sorpcyjną po ekspozycji trwającej około 100 min.

LITERATURA

- [1] Dudas M. J., Pawluk S. Naturally occurring organo-clay complex of orthic black chernozems. *Geoderma*, 1969, 3 s. 5-17.
- [2] Evans L. T., Russel E. W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *Soil Sci.*, 1959, 10 (1) s. 119-132.
- [3] Fokin A. D., Sriwastow B. C. Kinetyka sorpcji i přewrasczenia oddzielnych frakcji mieczennych fulwokiśłot w podzolistoj poczwie. *Izw. TS-Ch A.* 1973, s. 114-121.
- [4] Greenland D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* 1971, 111 (2) s. 34-41.
- [5] Harter R. D., Stotzky D. Formation of clay — protein complexes. *Proc. Soc. Soil Sci. Am.* 1971, 35 (3) s. 383-389.

- [6] Kobus J. Rola montmorylonitu w przemianach związków organicznych. Pam. Puł. 1970, 39 s. 189 - 205.
- [7] Koter M., Mazur T., Chodań J. Sorpcja aminokwasów w glebach. Roczn. Nauk Rol. 1988, ser. A, 88 (4) s. 4 - 14.
- [8] Koter M., Panak H., Nowak G. Sorpcja różnych form siarki znakowanej izotopem ^{35}S przez gleby lekkie. Zesz. Nauk. ART Olszt. 1973, 2 s. 3 - 22.
- [9] Mazur T., Chodań J., Kucharski J. Sorption of organic compounds in sandy soil of different agriculture utilization. Pol. J. Soil Sci., 1976, 9 (1) s. 19 - 26.
- [10] Nowak G. Kinetyka sorpcji i desorpcji kwasów huminowych znaczonej ^{14}C przez gleby w zależności od stężenia ich w roztworze. Roczn. Glebozn. 1988, t. 39, z. 1 s. 5 - 17.
- [11] Theng B. K. Interaction between montmorillonite and fulvic acid. Geoderma, 1976, 15 (3) s. 243 - 251.
- [12] Trojanowski J. Przemiany substancji organicznych w glebie. PWRiL, Warszawa 1973.

Г. НОВАК

СОРБЦИЯ ПОЧВОЙ МЕЧЕНЫХ ^{14}C ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Кафедра агрохимии Сельскохозяйственно-технологической академии в Ольштыне

Резюме

Исследовали сорбцию гуминовых кислот изолированных из песка, к которому прибавляли вегетативные части овса меченые ^{14}C , а затем инкубировали в течение 15, 60, 300 и 1200 дней. Четыре вытяжки меченых ^{14}C гуминовых кислот отвечающие возрастом периоду инкубации встряхивали поочередно с пятью почвами различающимися содержанием коллоидного ила. Количество сорбированных меченых ^{14}C гуминовых кислот изолированных из почв через 15-дневный период инкубации было больше, чем через 1200-дневный период. Они сорбировались также в больших количествах почвами содержащими высшие количества коллоидного ила, железа и алюминия.

G. NOWAK

SORPTION BY SOIL OF ^{14}C LABELLED HUMIC ACIDS DEPENDING ON THE ORGANIC MATTER HUMIFICATION TIME

Department of Agricultural Chemistry, Agricultural Technology University
of Olsztyn

Summary

Humic acids isolated from sand with added ^{14}C labelled vegetative parts of oats and then incubated for 15, 60, 300 and 1200 days, were applied in the sorption investigations. Four extracts of ^{14}C labelled humic acids corresponding with age

to the incubation time, were shaken subsequently with five soils differing with the colloidal clay content. The amount of adsorbed ^{14}C labelled humic acids isolated from soils after 15 days of humification was higher than after 1200 days. They were sorbed also in greater amounts by soils containing more colloidal clay, iron and aluminium.

Doc. dr G. Nowak
Katedra Chemii Rolnej
Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie
10 - 744 Olsztyn Kortowo, bl. 38

Praca wpłynęła do redakcji w marcu 1987 r.