

Dorota Piękła

*Institut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Institut Badawczy
w Puławach*

WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNYCH KWASÓW HUMINOWYCH DO OCENY WŁAŚCIWOŚCI PRÓCHNICY*

Słowa kluczowe: humifikacja, próchnica, kwasy huminowe, spektrometria UV-VIS, właściwości fizyko-chemiczne gleb

Wstęp

Substancje humusowe, definiowane jako naturalna mieszanina względnie odpornych na rozkład (mineralizację), ciemno zabarwionych, bezpostaciowych produktów przemian materiału organicznego różnego pochodzenia, są głównym składnikiem materii organicznej gleb (25). Powstają one w wyniku procesu humifikacji, na który składają się chemiczne i mikrobiologiczne procesy rozkładu resztek roślinnych i zwierzęcych w glebie oraz przebudowa i synteza związków organicznych, w wyniku których tworzy się próchnica (10, 19, 20, 24). Ilość i jakość powstałych substancji humusowych zależy od rodzaju i odczynu gleby, jej wilgotności i temperatury, nawożenia oraz ilości i jakości przetwarzanego przy udziale mikroorganizmów materiału organicznego (6, 7, 8, 12, 21, 22). W wyniku przemian świeżej materii organicznej w glebie, substancje humusowe tworzą naturalną mieszaninę amorficznych związków koloidalnych, różniących się między sobą zarówno strukturą, masą, rozmiarem, składem chemicznym, jak i właściwościami. Literatura przedmiotu podaje, że około 20-25% materii organicznej corocznie wprowadzanej do gleby w postaci nawozów naturalnych oraz resztek roślinnych i zwierzęcych przekształca się w swoiste substancje próchniczne (20). Doświadczenia naukowe potwierdzają, że substancje humusowe pozytywnie wpływają na żyzność gleb, głównie ze względu na dużą pojemność wymiany kationów i ponadprzeciętną pojemność wodną (10, 20). Zwiększają pojemność wodną gleby, dlatego odgrywają ważną rolę w ochronie gleb lekkich przed zagrożeniem suszą.

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.2 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

Dla plonowania roślin uprawnych i żyzności gleby zasadnicze znaczenie ma duży udział bardziej stabilnych frakcji glebowej materii organicznej takich jak: kwasy huminowe, kwasy fulwowe oraz huminy (1, 12, 14, 17, 18, 26). O jakości próchnicy nie decyduje jednak bezwzględna zawartość kwasów humusowych, ale ich procentowy udział (16). Na podstawie procentowego udziału wyizolowanych poszczególnych frakcji próchnicy w całkowitej puli węgla organicznego i stosunku węgla kwasów huminowych do węgla fulwowych $C_{KH}:C_{KF}$ można oszacować zmiany zachodzące w glebie pod wpływem uprawy różnych gatunków roślin czy stosowania określonych zabiegów agrotechnicznych oraz ocenić jakość i stabilność próchnicy (1, 3, 8, 16, 22, 26). W celu dokonania oceny przemian materii organicznej jakie zachodzą w glebie oraz stopnia jej rozkładu, konieczne jest określenie właściwości spektrometrycznych kwasów huminowych w wyodrębnionych frakcjach próchnicy.

Celem opracowania jest przybliżenie wiedzy na temat możliwości wykorzystania metod spektrofotometrii w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego (UV i VIS) do oceny stopnia rozkładu materii organicznej i charakterystyki kwasów huminowych gleb.

Spektrometria w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego UV-VIS

Poza tradycyjnymi metodami chemicznymi pozwalającymi scharakteryzować jakość materii organicznej, zaczęto w ostatnich latach do tego celu wykorzystywać nowoczesne metody optyczne. Jest to możliwe dzięki temu, że substancje humusowe wykazują silną absorpcję w zakresie UV-VIS (od 190 do 800 nm); (23). Z tego względu w badaniach substancji humusowych, tj. kwasów huminowych i kwasów fulwowych, wykorzystuje się spektrofotometrię UV-VIS. Metoda spektrofotometrii UV-VIS to technika instrumentalna, wykorzystująca do celów analitycznych energetyczne przejścia spowodowane pochłanianiem promieniowania elektromagnetycznego w zakresach nadfioletu (200-400 nm) i światła widzialnego (380-780 nm). Zastosowanie absorpcji elektronowej w zakresie UV-VIS pozwala na charakterystykę struktury chemicznej cząstek kwasów huminowych (2, 3, 6, 10, 11, 12, 15). Za pomocą tej metody można oznaczać zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne, które są zdolne do absorpcji roztworu gleby wymienionych już wyżej rodzajów promieniowania (2, 5). Ilościową miarą wielkości absorpcji jest absorbancja. Pomiar właściwości optycznych (absorbancji i ilorazów absorbancji) w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego (UV i VIS) pozwala ocenić jakość substancji humusowych. W literaturze przedmiotu można znaleźć liczne interpretacje pasm absorpcyjnych, specyficzne dla każdego z nich struktury, grupy funkcyjne, czy też rodzaje wiązań chemicznych, które występują w budowie kwasów huminowych (2, 3, 7, 11). Metoda UV-VIS pozwala ustalić także tzw. „wiek” kwasów huminowych dzięki analizie ich chemicznej budowy i interpretacji właściwości optycznych. Zgodnie z charakterystyką właściwości optycznych substancji humusowych, „młode” kwasy huminowe charakteryzują się na ogół mniejszą gęstością optyczną w porównaniu

z kwasami „dojrzałymi”, co wynika z mniejszej kondensacji jądra aromatycznego i przewagi łańcuchów bocznych. Ponadto charakteryzują się wyższymi wartościami współczynników absorpcji przy odpowiednich długościach fal, w porównaniu z kwasami huminowymi o wysokim współczynniku humifikacji (4, 7, 8, 16).

Wskaźniki określające stopień zaawansowania procesu humifikacji

Ekstrakcję kwasów huminowych często wykonuje się 0,5 M roztworem NaOH po uprzedniej dekalcytacji próbki gleby 0,01 M HCl. Następnie, poprzez zakwaszenie roztworem HCl do pH=2 wytrąca się z ekstraktu kwasy huminowe. Wytrącone kwasy huminowe oczyszcza się mieszaniną HCl + HF, liofilizuje i uciera w moździerzu agatowym (9). Właściwości spektralne w zakresie UV-VIS oznacza się dla 0,02% roztworów kwasów huminowych w 0,1 mol·dm⁻³ NaOH-spektrometrem (7, 9). Na podstawie pomiarów absorpcji przy długościach fal 280 nm (A₂₈₀), 400 nm (A₄₀₀), 465 nm (A₄₆₅), 665 nm (A₆₆₅) wylicza się wartości współczynników absorpcji A_{2/4}, A_{2/6} i A_{4/6}, które wykorzystuje się do oceny stopnia zaawansowania procesu humifikacji materiału organicznego oraz interpretacji „wieku” powstałych kwasów huminowych (9).

Dla środowiska glebowego duże znaczenie ma część materii organicznej, która łatwo ulega rozkładowi z udziałem mikroorganizmów. W skład takiej próchnicy wchodzi spolimeryzowane substancje próchniczne, czyli kwasy humusowe i huminy, jak również trudniej ulegające rozkładowi żywice, woski, ligniny – składniki resztek roślinnych i zwierzęcych (18, 20). Ponieważ kwasy huminowe są najważniejszą frakcją próchnicy, do oceny jakości próchnicy wykorzystuje się pomiary absorpcji ich roztworów przy długości fal: 280, 465 i 665 nm. Wartość absorpcji przy długości fali 280 nm (A₂₈₀) związana jest z występowaniem struktur typu lignin, przy długości fali 465 nm (A₄₆₅) – substancji humusowych w początkowym stadium rozkładu, a przy długości fali 665 nm (A₆₆₅) – substancji charakteryzujących się zaawansowanym stopniem humifikacji (4, 6, 11, 12, 15). Wartości absorpcji przy wyżej wymienionych długościach fal są wykorzystywane następnie do obliczenia wartości stosunków absorpcji. Wartość A_{2/4} określa stosunek związków typu lignin do ilości substancji organicznej w początkowym stadium rozkładu. Wartość A_{2/6} – opisuje stosunek ilość związków typu lignin do substancji w zaawansowanym stopniu humifikacji. Wartość A_{4/6} – określa stosunek substancji w początkowym stadium rozkładu do substancji będących w zaawansowanej humifikacji. Przyjmuje się, że wartość stosunku A_{4/6} jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia kondensacji pierścieni aromatycznych w cząsteczkach substancji humusowych oraz/lub masy cząsteczkowej kwasów humusowych. O stopniu kondensacji pierścieni aromatycznych w strukturze kwasów humusowych świadczy również intensywność wybarwienia tych związków. Porównując budowę chemiczną kwasów huminowych i ich właściwości optyczne wykazano, że „młode” kwasy huminowe, wykazują relatywnie niskie

wartości absorbancji i wyższe wartości stosunku A4/6 w porównaniu z kwasami „dojrzałymi” (17, 18). Takie kwasy huminowe są charakterystyczne dla gleb ze świeżo wprowadzoną materią organiczną, np. w postaci wermikompostów, obornika, słomy oraz resztek roślin uprawnych. Gleby nawożone wyłącznie nawozami mineralnymi lub nie nawożone, nie wykazują natomiast właściwości tzw. „chemicznej młodości”, charakterystycznej dla gleb nawożonych m.in. obornikiem. Zależność tę dokumentują badania Dębskiej (7), która stwierdziła, że w widmach UV kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą, intensywność pasma przy 280 nm jest wyższa niż w widmach kwasów huminowych gleby nawożonej wyłącznie NPK, a wraz ze zwiększeniem ilości materii organicznej wprowadzanej wraz z gnojowicą zmniejszał się stopień kondensacji jądra aromatycznego i malała masa cząsteczkowa kwasów huminowych. Świadczy to o obniżaniu stopnia humifikacji, zarówno w wyniku bezpośredniego, jak i następczego działania gnojowicy. Podobne rezultaty w badaniach jakości próchnicy gleby nawożonej gnojowicą uzyskali Gonet i Wegner (14). Literatura przedmiotu potwierdza także, że w widmach UV kwasów huminowych tzw. nowopowstałych, a więc „młodych”, może pojawić się również pasmo o maksimum przy około 280 nm, które zanika w miarę postępu procesu humifikacji. Kwasy huminowe wyizolowane z gleb inkubowanych razem z resztkami roślinnymi także charakteryzują się pojawieniem pasma z maksimum przy około 280 nm, a wartości współczynników absorbancji A2/4 i A2/6 są wyższe w porównaniu ze współczynnikami kwasów huminowych wyizolowanych z gleb bez resztek roślinnych (6, 7, 8).

Właściwości kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą

Wpływ nawożenia gnojowicą na jakość materii organicznej i właściwości kwasów huminowych gleby lekkiej badano w doświadczeniu mikropoletkowym przeprowadzonym w IUNG-PIB (7). Gnojowicę stosowano w dawkach 25, 50, 100 i 200 m³·ha⁻¹, uwzględniono również wariant, w którym gnojowicę stosowano łącznie z mineralnymi nawozami azotowymi, jako obiekt kontrolny traktowano glebę nawożoną wyłącznie nawozami mineralnymi NPK, na czterech poziomach (NPK1-NPK4).

W pracy zacytowano wyniki oznaczeń dla próbek gleb pobranych z doświadczenia z 1989 roku (7). Łączna ilość nawozów mineralnych zastosowanych w latach 1973-1989, średnio dla 4 kombinacji nawozowych, wyniosła odpowiednio: N- 2987,5; P-657,7; K-2426,7 kg·ha⁻¹.

W tabeli 1 zamieszczono wartości współczynników absorbancji kwasów huminowych dla dawek gnojowicy: 25, 50, 100 i 200 m³/ha i dla wartości średnich z 4 kombinacji nawozowych (G1,G1+N,G2 i G2+N); G-dawka gnojowicy, G1+N i G2+N- gnojowca z dodatkiem azotu w nawozach mineralnych.

Tabela 1

Wartości współczynników absorbancji kwasów huminowych z gleby lekkiej nawożonej gnojowicą i NPK (warstwa 0-25 cm)

Kombinacja nawozowa	Wartości współczynników absorbancji kwasów huminowych		
	1989 rok		
	A2/4	A2/6	A4/6
NPK*	5,21	24,2	4,64
G (25)**	5,60	27,3	4,87
G (50)**	6,01	30,6	5,09
G (100)**	6,37	35,1	5,50
G (200)**	6,70	41,6	6,21

*wartości średnie dla NPK1-NPK4

** wartości średnie dla dawek gnojowicy: 25, 50, 100 i 200 m³·ha⁻¹ stosowanej samodzielnie i z mineralnymi nawozami azotowymi

Źródło: Dębska, 2004 (7)

Jak wynika z danych zamieszczonych w powyższej tabeli, nawożenie gnojowicą modyfikuje istotnie właściwości optyczne kwasów huminowych. Intensywność zmian, które zachodziły w cząsteczkach kwasów huminowych, zależała od dawki gnojowicy - wartości współczynników absorbancji A2/4, A2/6 i A4/6 zwiększały się wraz ze wzrostem dawki gnojowicy (Tab. 1.). Wskazuje, to na to, że wraz ze wzrostem dawki gnojowicy zmniejsza się między innymi stopień skondensowania jądra aromatycznego i masa cząsteczkowa kwasów huminowych (7). Gonet i Wegner (14) w swoim badaniach również udowodnili, że kierunek zmian właściwości kwasów huminowych wyizolowanych z gleb nawożonych gnojowicą jest podobny, jak w przypadku nawożenia obornikiem i prowadzi do obniżenia stopnia humifikacji, gdyż nawożenie nawozami naturalnymi zwiększa w cząsteczkach kwasów huminowych udział struktur aromatycznych pochodzenia ligninowego. W konsekwencji, w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z gleby, na której stosowano gnojowicę, w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie nawozami mineralnymi notowano wyższe wartości współczynników absorbancji: A2/4, A2/6, A4/6 (7). Wskazuje to na obecność w materii organicznej kwasów huminowych powstających z materiału organicznego gnojowicy o niskim stopniu humifikacji (7, 14). Mimo, że w większości literatury można znaleźć informacje, że gnojowica jest nawozem działającym podobnie jak nawozy mineralne, zarówno pod względem efektywności, jak również szybkości działania i ulega intensywnemu rozkładowi w glebie bezpośrednio po wprowadzeniu do gleby (7, 21), to prezentowane powyżej wyniki badań potwierdzają, że materia organiczna gnojowicy jest względnie odporna na rozkład w glebie, bardziej niż uważano dotychczas (7). Dębska wykazała, że nawet po 10 latach od zaprzestania stosowania tego nawozu naturalnego w warstwie 0-25 cm stwierdza się istotnie wyższą zawartość próchnicy w porównaniu z zawartością oznaczoną przed jej stosowaniem. Zatem w warunkach niedoboru obornika, coroczne stosowanie gnojowicy w dawce

25 m³·ha⁻¹ (odpowiadającej pod tym względem zawartości materii organicznej 10 ton obornika ·ha⁻¹) zabezpiecza pulę próchnicy w glebie oraz poprawia jej jakość (7).

Właściwości kwasów huminowych gleby w zmianowaniach

Podobne wyniki badań uzyskano w badaniach własnych w oparciu o wieloletnie doświadczenie zlokalizowane w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym w Grabowie (22), w dwóch zmianowaniach różniących się gatunkami uprawianych roślin, tzw. zubożającymi (A) i wzbogacającymi (B) glebę w materię organiczną. W zmianowaniu A uprawiano: kukurydzę na ziarno, pszenicę ozimą, jęczmień jary i kukurydzę na silos. W zmianowaniu B: kukurydzę na ziarno, pszenicę ozimą + poplon gorczycy, jęczmień jary z wsiewką, mieszankę koniczyny z trawami. Ilość i jakość próchnicy oceniano w zależności od zróżnicowanego nawożenia azotem mineralnym (na czterech poziomach: N₀, N₁, N₂, N₃, dostosowanym do wymagań pokarmowych uprawianych roślin w obu zmianowaniach oraz nawożenia obornikiem w dawkach: 0, 20, 40, 60 i 80 t·ha⁻¹. W pracy przedstawiono wyniki wybranych kombinacji nawozowych, zgodnie z objaśnieniami pod tabelą 2. Wartości współczynników absorpcji kwasów huminowych wyizolowanych z gleby w zmianowaniach A i B, w zależności rodzaju nawożenia, zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2

Wartości współczynników absorpcji kwasów huminowych
w zależności rodzaju nawożenia i zmianowania

Kombinacja nawozowa		Wartości absorpcji			Wartości współczynników absorpcji		
		A280	A465	A665	A2/4	A2/6	A4/6
Zmianowanie A	A1N0	2,16	0,401	0,0871	5,39	24,8	4,60
	A1N3	2,09	0,384	0,0864	5,44	24,2	4,44
	A5N0	1,85	0,325	0,0695	5,69	26,6	4,68
	A5N3	2,03	0,318	0,0657	6,38	39,0	4,84
Zmianowanie B	B1B0	2,08	0,346	0,0736	6,01	28,3	4,70
	B1N3	1,96	0,318	0,0650	6,61	32,0	4,89
	B5N0	2,04	0,306	0,0585	6,66	34,9	5,23
	B5N3	2,09	0,339	0,0657	6,20	31,8	5,16

Objaśnienia: A – zmianowanie z roślinami tzw. zubożającymi glebę w materię organiczną

B – zmianowanie z roślinami tzw. wzbogacającymi glebę w materię organiczną

1 – obiekt bez obornika

5 – obiekt z najwyższą dawką obornika 80 t·ha⁻¹

N0- obiekt bez nawożenia mineralnego

N3 – obiekt z najwyższą dawką azotu mineralnego 120 kg·ha⁻¹

Źródło: Rutkowska i Pikula, 2012 (22)

Wartość współczynnika A2/6 wyraża stosunek zawartości odpornych na rozkład związków typu lignin do silnie shumifikowanej materii organicznej (10, 13). Zamieszczone powyżej wyniki badań z wybranych kombinacji doświadczenia wykazały, że widma kwasów huminowych wyizolowanych z gleb nawożonych

obornikiem i azotem mineralnym charakteryzowały się wysokimi wartościami absorbancji przy 280 nm w obu zmianowaniach A i B, co wskazuje na wczesny etap procesu humifikacji charakteryzujący się wysoką zawartością lignin. Dane przedstawione w literaturze wskazują, że dla widma UV-VIS „młodych” kwasów huminowych maksymalny sygnał przy 280 nm zanika wraz ze zaawansowanym procesem humifikacji (7, 12, 18). Taki obraz widma obserwuje się również w glebach nawożonych gnojowicą i nawozami mineralnymi (2, 3, 7, 11, 14). Wartość współczynnika A4/6 maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej kwasów huminowych lub stopniem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek (2, 3). Najwyższe wartości współczynnika absorbancji A4/6 zanotowano w zmianowaniu B, w wariantach z obornikiem. Jest to wyraźny dowód, na obecność „młodych” kwasów humusowych o niższym poziomie kondensacji struktur aromatycznych, które dominują w strukturze kwasów huminowych w porównaniu z kwasami humusowymi w zaawansowanym procesie humifikacji (11, 13, 14, 15, 22). Badania własne potwierdziły, że zastosowanie nawozu naturalnego zwiększa zawartość lignin w cząstkach kwasów huminowych (wyższe wartości stosunku absorbancji A2/4) w porównaniu z KH z gleb z nawożeniem mineralnym (4, 7, 13, 22); (Tab. 2). Dalsza analiza widm kwasów huminowych UV-VIS wykazała lepszą jakość próchnicy gleb w zmianowaniu B. Większą masę cząsteczkową i wyższy stopień kondensacji pierścieni aromatycznych kwasów huminowych z tego zmianowania potwierdza niższa wartość stosunku A4/A6. Kwasy huminowe wykazujące niższą wartość stosunku A4/A6, znajdują się w zaawansowanej humifikacji i określane są jakie „dojrzałe” (3, 13, 22). Dla zmianowania tzw. zubożającego glebę z materii organicznej (A) uzyskano wyższe wartości stosunków A2/4 i A2/6 w porównaniu ze zmianowaniem wzbogacającym (B). Nawożenie azotem mineralnym nie wpływało na właściwości optyczne kwasów huminowych.

Właściwości kwasów huminowych gleby w monokulturach

Wielu badaczy wskazuje również na zmiany właściwości optycznych kwasów huminowych pod wpływem resztek pozostawionych po zbiorze roślin (6, 7, 8). Potwierdza to celowość i znaczenie pozostawiania na polu resztek pozbiorowych roślin w poprawie jakości próchnicy, ocenianej na podstawie właściwości optycznych kwasów huminowych. Problem ten był zgłębiany w badaniach Cieścińskiej i Dębskiej (4), które oceniały wpływ monokultury żyta i ziemniaka oraz nawożenia mineralnego i obornikiem na skład frakcyjny próchnicy i właściwości optyczne kwasów huminowych. Badania obejmowały następujące kombinacje nawozowe: Ca (obiekt kontrolny), NPK, Ca+NPK, Ca+obornik (20 t·ha⁻¹), Ca+NPK+obornik (30 t·ha⁻¹, co cztery lata). Stosowane co cztery lata wapnowanie w dawce 1,6 t·ha⁻¹ miało na celu utrzymanie odczynu gleby w zakresie 5,6-6,4. Właściwości optyczne kwasów huminowych wyizolowanych z gleb w monokulturze żyta i ziemniaka zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

Wartości absorbancji kwasów huminowych frakcji I* i III** w monokulturach ziemniaka i żyta

Wariant nawożenia	I frakcja kwasów huminowych			III frakcja kwasów huminowych		
	A2/4	A2/6	A4/6	A2/4	A2/6	A4/6
Monokultura ziemniaka						
Ca (obiekt kontrolny)	6,07	27,91	4,59	6,99	21,61	3,10
NPK	5,39	22,97	4,26	6,87	19,37	2,82
CaNPK	5,65	26,98	4,78	6,68	18,38	2,75
Ca+obornik	6,91	39,13	5,67	7,10	23,55	3,32
CaNPK+obornik	6,79	36,09	5,32	7,12	24,43	3,43
Monokultura żyta						
Ca (obiekt kontrolny)	7,54	46,27	6,14	7,07	22,30	3,15
NPK	6,46	35,51	4,88	6,30	16,09	2,55
CaNPK	7,37	41,21	5,59	7,15	23,80	3,33
Ca+obornik	8,28	57,62	6,96	7,57	27,48	3,63
CaNPK+obornik	8,19	55,43	6,77	7,65	28,95	3,78
Średnie dla rośliny						
ziemniak	6,16	30,62	4,92	6,95	21,47	3,08
żyto	7,57	44,41	6,07	7,15	23,72	3,29
Średnie dla nawożenia						
Ca (obiekt kontrolny)	6,81	37,09	5,37	7,03	21,96	3,13
NPK	5,93	27,24	4,57	6,59	17,73	2,69
CaNPK	6,51	34,09	5,19	6,92	21,09	3,04
Ca+obornik	7,60	48,38	6,32	7,34	25,52	3,48
CaNPK+obornik	7,49	45,76	6,05	7,39	26,69	3,61

* I frakcja kwasów huminowych - kwasy fulwowe KF i huminowe KH rozpuszczające się w 0,1 M NaOH bez uprzedniej dekalcytacji próbki - kwasy wolne i związane z niekrzemianowymi formami półtoratlenków,

** III frakcja kwasów huminowych - kwasy fulwowe KF i huminowe KH trwale związane z mineralnymi składnikami gleby, przechodzące do wyciągu alkalicznego 0,02 M NaOH na gorąco.

Źródło: Cieślińska i Dębska, 2009 (4)

Powszechnie uważa się, że uprawa roślin w monokulturze zmniejsza zawartość materii organicznej w glebach oraz obniża jej jakość (4, 16, 18, 22). Z badań Cieślińskiej i Dębskiej (4) wynika, że wapnowanie oraz przyorywanie obornika poprawia jakość próchnicy, mierzoną wartościami współczynników absorbancji kwasów huminowych. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że rodzaj nawożenia, jak również gatunek uprawianej rośliny miały wpływ na zmiany zawartości poszczególnych frakcji materii organicznej, a kierunek tych zmian był ściśle powiązany ze zmianami zawartości węgla organicznego w glebie. Niezależnie od nawożenia zawartość węgla frakcji kwasów huminowych była istotnie większa w glebie pod uprawą monokultury żyta, a niezależnie od gatunku uprawianej rośliny najwyższą ich zawartością charakteryzowała się gleba nawożona obornikiem w dawce 30 t·ha⁻¹, stosowanym łącznie z NPK, co 4 lata. Najniższą zawartość frakcji kwasów huminowych stwierdzono w glebie nawożonej wyłącznie nawozami mineralnymi. Znajduje to potwierdzenie w badaniach Goneta (12, 13), który stwierdza, że nawożenie mineralne obniża zawartość frakcji kwasów huminowych i humin, za to zwiększa udział frakcji kwasów fulowych. Z licznych danych literaturowych wynika,

że uprawa roślin okopowych przyczynia się do obniżenia jakości materii organicznej mierzonej wartością stosunku $C_{KH}:C_{KF}$ (1, 8, 14, 21, 22). Jest to związane z faktem, że ilość resztek pozbiorowych pozostawianych po zbożach jest zdecydowanie większa niż po uprawie ziemniaka. W związku z tym dla procesu akumulacji próchnicy w glebie, żyto jest lepszym substratem niż ziemniak i ma wpływ na właściwości optyczne substancji humusowych (4, 8).

Wartości absorbancji kwasów huminowych zależą głównie od ich budowy chemicznej. Schnitzer i Skinner (24) podają, że wraz ze wzrostem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek oraz ich masy, wzrasta gęstość optyczna kwasów huminowych, a maleje wartość stosunku A4/6. Zamieszczone w tabeli 3 wyniki badań wskazują, że wartości współczynnika absorbancji A2/6 i A4/6 przyjmowały najwyższe wartości dla KH z gleb w uprawie żyta w monokulturze (4). Wyższe wartości współczynnika absorbancji A4/6 świadczą o tym, że wyizolowane w procesie frakcjonowania kwasy huminowe charakteryzują się większym udziałem struktur alifatycznych, i mają mniejszą masę cząsteczkową w porównaniu z kwasami huminowymi gleby w monokulturze ziemniaka. Pojawienie się pasma A 280 potwierdza, że w strukturach kwasów huminowych z gleby na stanowisku, w którym uprawiano żyto, udział lignin był wyższy w porównaniu do struktur kwasów huminowych z gleby w monokulturze ziemniaka. Niższe wartości współczynników absorbancji A 2/4, A2/6 i A 4/6 charakterystyczne dla kwasów huminowych gleby spod ziemniaka wskazują na ich większą „chemiczną dojrzałość” w porównaniu z kwasami huminowymi wyizolowanymi spod uprawy żyta (4, 6, 18).

Autorki cytowanych prac (4, 6, 18) potwierdziły ponadto, że na właściwości optyczne kwasów huminowych miał wpływ także rodzaj nawożenia. Wyższymi wartościami współczynników absorbancji A2/4, A 2/6 i A4/6 charakteryzowały się gleby nawożone wyłącznie obornikiem oraz obornikiem łącznie z NPK co potwierdza, że nawożenie obornikiem zwiększa w cząsteczkach kwasów huminowych udział lignin. Wskazuje na to przewaga kwasów o niskiej masie cząsteczkowej, a zatem „młodszych” w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi (4, 12, 16). Potwierdza to wyniki badań Goneta i Wegner (14), że niska wartość współczynnika absorbancji A4/6 świadczy o obecności w glebie dojrzałych i dobrze wykształconych kwasów huminowych. Kononova (17, 18) wskazuje natomiast, że wartość $A4/6 > 5$ może świadczyć o niskim stopniu kondensacji kwasów huminowych i przewadze w nich struktur alifatycznych (Tab. 3). Ponadto większą odpornością na rozkład charakteryzują się kwasy huminowe trwale związane z mineralną częścią gleby, niż kwasy huminowe labilnej frakcji (20, 25).

Powyższy przegląd wyników badań potwierdza, że gatunek rośliny oraz rodzaj stosowanego nawożenia modyfikują właściwości optyczne kwasów huminowych.

Podsumowanie

Właściwości i kierunki przemian związków próchnicznych w glebie determinowane są między innymi ich składem chemicznym, nawożeniem oraz gatunkami uprawianych

roślin. Materia organiczna, w zależności od typu i gatunku gleby, nawożenia, temperatury czy też wilgotności gleby, posiada złożony skład. Ze względu na występowanie w niej materii organicznej w różnych fazach rozkładu oraz różnych chemicznych związków wielocząsteczkowych o specyficznych właściwościach, może ulegać akumulacji w glebie (humifikacji) lub rozkładowi (mineralizacji). Określenie jakości substancji humusowych powstałych w wyniku różnych praktyk rolniczych m.in. uprawy roślin w monokulturach czy też rodzaju nawożenia, jest ważne nie tylko ze względów środowiskowych, ale i nawozowych, tzw. bezpiecznego dawkowania nawozów. Ma to szczególne znaczenie w przypadku nawozów naturalnych, zwłaszcza gnojowicy, której produkcja w Polsce rośnie w ostatnich latach. Istotne jest zatem stosowanie odpowiednich metod analitycznych, pozwalających ocenić nie tylko ilość nowopowstałej próchnicy, ale także jej jakość. Metoda spektrofotometrii UV-VIS jest przydatnym narzędziem, które umożliwia śledzenie procesów rozkładu materii organicznej różnego pochodzenia w glebie (2, 5, 12). Wartości współczynników absorpcji A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6} kwasów huminowych wskazują, że w procesie rozkładu nawozów naturalnych i organicznych następuje interakcja świeżych komponentów materii organicznej wraz z aktywnymi związkami próchnicznymi gleb (4, 6, 7, 8, 12, 16, 20, 22). W widmach UV kwasów huminowych może wystąpić pasmo w zakresie 280 nm, które świadczy o występowaniu w próchnicy ciągle „młodych” kwasów huminowych oraz struktur aromatycznych pochodzących z ligniny, a nawet może być wskaźnikiem zawartości związków odpornych na rozkład (7, 10, 13, 16). Przedstawione w pracy wyniki badań właściwości optycznych kwasów huminowych gleb nawożonych gnojowicą potwierdzają, że materia organiczna gnojowicy i obornika jest relatywnie odporna na rozkład w glebie. Warto podkreślenia jest również, że wprowadzenie do gleby materiałów roślinnych czy też nawozów naturalnych zawierających w strukturze kwasów huminowych dużo lignin warunkuje bardzo powolny przebieg humifikacji.

Literatura

1. Adamus M., Drozd J., Stanisławska E. Współdziałanie nawozów organicznych i mineralnych w kształtowaniu przemian materii organicznej i właściwości fizyko-chemicznych gleb lekkich. w: nawozy organiczne. AR Szczecin, 1988, 1: 118.
2. Chen J., Gu B., LeBoeuf E.J., Pan H., Dai S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, 2002, 48: 59-68.
3. Chen Y., Sensei N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E_{4/6} ratios. *Soil. Sci. Soc. Am, J.*, 41: 352-358.
4. Cieścińska B., Dębska B. Wpływ monokultury żyta i ziemniaka i nawożenia organiczno-mineralnego na skład frakcyjny próchnicy i właściwości spektrometryczne kwasów huminowych. *Roczn. Gleboznw. Warszawa*, 2009, LX, 3: 37-45.
5. Cygański A. Podstawy metod elektroanalitycznych. WNT (Ed.). Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1999.
6. Dębska B. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w glebie w procesie rozkładu mieszanki owies-wyka stosowanej jako nawóz zielony. *Zesz. Nauk AR Szczecin, Rolnictwo*, 1996, 62: 107-114.

7. Dębska B. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. Bydgoszcz, Rozprawy, 2004, **10**: 5-111.
8. Dębska B. Rola resztek roślinnych w kształtowaniu żyzności gleb, w: Substancje humusowe w glebach i nawozach, Dębska B., Gonet S. (red.), PTSH Wrocław 2003: 105-121.
9. Dziadowiec H., Gonet S. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Prace Komisji Naukowej Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego, 1999, **12**: 52-54.
10. Dziamski A. Wpływ nawożenia organicznego na zawartość i jakość próchnicy gleb, w: Substancje humusowe w glebach i nawozach, Dębska B., Gonet S. (red.). PTSH Wrocław 2003: 127-140.
11. Enev V., Pospíšilová L., Klučáková M., Liptaj T., Doskočil L. Spectral characterization of selected humic substances. *Soil & Water Res.*, 2014, **9**: 9-17.
12. Gonet S.S. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawa, ATR Bydgoszcz, 1989, **33**: ss 52.
13. Gonet S.S., Dębska B. Properties of humic acids produced during decomposition of plant residues in soil. *Rostlinna Vyroba*, 1999, **45(10)**: 455-460.
14. Gonet S.S., Wegner K. Wpływ nawożenia na próchnicę gleb. *Zesz. Nauk AR, Wrocław, 1990, Rolnictwo 53, 196*: 127-135.
15. Kalembsa D., Kalembsa S., Amberger A. Spectroscopic characterization of organic compounds extracted from slurries by 0,1 M NaOH. *Humic Substances in Ecosystems 1999*, **3**: 55-57.
16. Kondratowicz –Maciejewska K. Wpływ nawożenia obornikiem i zmianowania na właściwości materii organicznej gleb. Praca doktorska, Bydgoszcz, 2004: 6-106.
17. Kononova M. M. *Soil Organic Matter: Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility*. Pergamon Press Ltd., Oxford: 45-49.
18. Kononova M.M. Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL, Warszawa, 1968: ss 391.
19. McKenney, D. J., Wang, S. W., Drury, C. F. and Findlay, W. I. Denitrification and mineralization in soil amended with legume, grass and corn residues. *Soil Sci. Soc. America* 1993, **57**: 1013-1020.
20. Mocek, A. (Ed). *Gleboznawstwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2015: 467-470.
21. Panak H., Nowak G. Wpływ intensywnego nawożenia mineralnego na rozkład materii organicznej w glebie. *Roczniki Gleboznawcze*, 1989, **40(1)**: 39-52.
22. Rutkowska A., Pikula D. Effect of crop rotation and nitrogen fertilization on the quality and quantity of soil organic matter. *Soil Processes and Current Trends in Quality Assessment*. W: Maria C. Hernandez Soriano (edit.), InTech, 2012, 249-168.
23. Schnitzer M., Khan S., 1972. *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, New York, 1972: ss 327.
24. Schnitzer M., Skinner S.I.M. Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Sci.*, 1968, **105/6**: 391-396.
25. Stevenson F.J. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. John Wiley and Sons (ed.) New York Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore, 1982: ss 443.
26. Wiśniewski W., Gonet S.S. Wpływ nawożenia azotem mineralnym i obornikiem na skład frakcyjny materii organicznej gleby. *Pam. Puł.*, 1986, **87**: 21-27.

Adres do korespondencji:

dr Dorota Pikula
Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy
tel. 81 47 86 837
e-mail: dpikula@iung.pulawy.pl