

BERNARD GAŁKA, BEATA ŁABAZ

Właściwości kwasów huminowych poziomów próchnicznych gleb leśnych Gór Stołowych*

Properties of humic acids in humus horizons in forest soils of the Stołowe Mountains

ABSTRACT

Gałka B., Łabaz B. 2013. Właściwości kwasów huminowych poziomów próchnicznych gleb leśnych Gór Stołowych. Sylwan 157 (10): 780-785.

Study presents physical-chemical and chemical properties of humic acids in ectohumus (Ol and Ofh) and mineral humus (A) horizons of brown soils developed on granite, siltstone and permian sandstone. The examined profiles were located in forest habitat representing the fresh mountain forest under spruce and beech stands growing on moder type of forest humus.

KEY WORDS

organic and humus horizons, humic acids, absorbance, elemental composition, IR spectra

ADDRESSES

Bernard Gałka – e-mail: bernard.galka@up.wroc.pl

Beata Łabaz – e-mail: beata.labaz@up.wroc.pl

Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska; Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu;
ul. Grunwaldzka 53; 50-357 Wrocław

Wstęp

Badania transformacji materii organicznej górskich siedlisk leśnych wskazują, że na zróżnicowanie składu ilościowego i jakościowego połączeń próchnicznych znaczący wpływ ma przede wszystkim rodzaj zbiorowiska roślinnego [Czępińska-Kamińska 1986; Drozd i in. 1998; Licznar i in. 2000; Gonet i in. 2007; Jamroz 2009a, b; Fabiánek i in. 2009]. W zależności od fizykochemicznych i chemicznych właściwości ściółki leśnej, materia organiczna podlega procesom mineralizacji, humifikacji i wymywania z różną intensywnością [Dziadowiec 1990; Bonifacio i in. 2006]. Tempo dekompozycji martwej materii organicznej uzależnione jest przede wszystkim od zawartości trudno rozkładalnych substancji, takich jak lignina, garbniki i woski, gdyż wyraźnie spowalniają one jej przemiany [Drewnik 2006].

Celem niniejszej pracy jest charakterystyka fizykochemicznych i chemicznych właściwości kwasów huminowych w powierzchniowych poziomach organicznych oraz mineralnych gleb leśnych pod drzewostanami świerkowymi i bukowymi w Górach Stołowych.

Materiał i metody

Badaniami objęto podpoziomy ektopróchnicy (Ol – surowinowy i Ofh – detrytusowy) oraz mineralny poziom próchniczny A w 6 profilach gleb brunatnych kwaśnych wytworzonych z granitów

* Badania prowadzono w ramach projektu badawczego N N309 281737 sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

(stanowiska na wysokości 490 m n.p.m), mułowców górnokredowych (730 m n.p.m) oraz piaskowców permskich (430 m n.p.m) o składzie granulometrycznym glin piaszczystych [Klasyfikacja... 2008]. Badane profile glebowe zlokalizowane były na siedlisku lasu górskiego świeżego pod drzewostanem świerkowym i bukowym. Na wszystkich stanowiskach wykształcił się modyfikowany typ próchnicy leśnej o różnej miąższości warstw ektohumusu. Badane gleby według World... [2006] zaliczono do Haplic Cambisols (Distric).

Analizy właściwości fizykochemicznych i chemicznych kwasów huminowych przeprowadzono w ekstraktach przygotowanych według zaleceń Schnitzera i Kahna [1972] oraz Dziadowiec i Goneta [1999]. Za pomocą aparatu DR 5000 firmy HACH Long (10 mg preparatu kwasu huminowego rozpuszczono w 50 cm³ 0,1 mol NaHCO₃ dm⁻³) oznaczono absorbancję przy długości fal 464 nm i 665 nm, a na tej podstawie wyliczono wartość współczynnika A_{4/6}. Autoanalizatorem CHNS EA 1110 firmy CE Instruments ustalono skład pierwiastkowy (C, H, N), a zawartość O obliczono jako dopełnienie do 100%. Widma w podczerwieni w zakresie 400-4000 cm⁻¹ uzyskano spektrometrem FTIR Spectrum BX firmy Perkin-Elmer (3 mg kwasów huminowych zhomogenizowano z 800 mg KBr, a następnie z tak przygotowanego materiału sporządzono tabletki).

Wyniki i dyskusja

Gęstość optyczna jest jedną z podstawowych właściwości fizykochemicznych kwasów huminowych, wynikającą z ich budowy wewnętrznej [Arada, Oyonarte 2006]. Jest ona uzależniona od stosunku ilości węgla w jądrze aromatycznym do ilości węgla w rodnikach bocznych. „Młodsze” pod względem chemicznym kwasy huminowe odznaczają się mniejszą gęstością optyczną w porównaniu do kwasów „dojrzałych”. Związane jest to z dużą kondensacją jądra aromatycznego w tych drugich oraz przewagą łańcuchów bocznych w kwasach „młodszych” [Chen i in. 1977; Martin-Neto i in. 1998; Gonet i in. 2007].

Zmiany gęstości optycznej kwasów huminowych z podpoziomów Ol, Ofh i poziomów A wyrażone były wartościami stosunku absorbancji A₄₆₄:A₆₆₅ (A_{4/6}). Przyjmuje się, że wartość A₄₆₄ określa absorbancję substancji w początkowym stadium humifikacji, a A₆₆₅ o wysokim stopniu humifikacji [Gonet, Dębska 1993; Kondratowicz-Maciejewska, Gonet 1997]. Malejące wartości A_{4/6} w sekwencji Ol-Ofh-A (tab.) wskazują na wzrastający stopień kondensacji struktur aromatycznych kwasów huminowych, a co za tym idzie większą ich „dojrzałość”. Tak więc w analizowanych poziomach genetycznych, na wszystkich stanowiskach, bez względu na typ drzewostanu i skałę macierzystą, w poziomach A obserwowany był liczniejszy udział kwasów huminowych o większej masie cząsteczkowej. Kwasy huminowe poziomów surowinowych Ol pod drzewostanem świerkowym charakteryzowały się nieco „dojrzałszą” budową w porównaniu z kwasami huminowymi pod drzewostanem bukowym (tab.). W poziomach Ofh i A współczynnik A_{4/6} był natomiast wyraźnie niższy pod drzewostanem bukowym, a tworzące się kwasy huminowe charakteryzowały się obecnością struktur aromatycznych o wyższym stopniu kondensacji. Większy udział kwasów huminowych o wyższym stopniu „dojrzałości” w próchnicy gleb pod drzewostanem liściastym potwierdza wyniki badań Goneta i in. [2007] oraz Jamroz [2009a, b].

Skład pierwiastkowy kwasów huminowych jest ściśle uzależniony od zmieniających się warunków siedliska, w którym zachodzi proces humifikacji. Jest to jedna z podstawowych cech substancji humusowych, którą wykorzystuje się do identyfikacji oraz wnioskowania o ich budowie [Stevenson 1994; Gonet i in. 2007]. Kwasy huminowe wyizolowane z gleb pod badanymi drzewostanami charakteryzowały się dość zbliżoną zawartością węgla, wodoru i tlenu. Zawartość azotu była na ogół wyraźnie wyższa pod drzewostanem bukowym (tab.). Zarówno na stanowiskach świerka, jak i buka obserwowany był wyraźny wzrost udziału węgla i azotu oraz spadek

Tabela.

Skład pierwiastkowy oraz właściwości optyczne kwasów huminowych
Elementary composition and optical properties of humic acids

Poziom glebowy	Popiół [%]	C [%*]	H [%*]	N [%*]	O [%*]	H/C	N/C	C/N	O/C	O/H	ω	$A_{4/6}$
Skała macierzysta: granit; drzewostan: 100% świerk												
Ol	0,88	33,42	47,12	1,81	17,64	1,41	0,05	18,43	0,53	0,37	-0,192	7,23
Ofh	1,77	34,14	45,11	2,00	18,75	1,32	0,06	17,01	0,55	0,42	-0,047	6,88
A	3,93	34,08	44,75	2,52	18,65	1,31	0,07	13,53	0,55	0,42	0,003	5,52
Skała macierzysta: granit; drzewostan: 90% buk, 10% jawor + lipa												
Ol	0,38	34,51	45,11	1,26	19,12	1,31	0,04	27,33	0,55	0,42	-0,089	9,46
Ofh	3,09	35,94	42,62	2,71	18,73	1,19	0,08	13,26	0,52	0,44	0,083	4,69
A	2,49	36,27	42,19	2,73	18,83	1,16	0,07	13,37	0,52	0,45	0,099	4,30
Skała macierzysta: mułowiec górnokredowy; drzewostan: 90% świerk, 10% buk												
Ol	0,48	36,34	45,32	1,22	17,04	1,25	0,03	29,79	0,47	0,38	-0,208	8,27
Ofh	0,82	36,34	43,28	1,30	17,99	1,19	0,04	27,95	0,50	0,42	-0,093	7,87
A	2,68	38,05	42,74	1,60	18,79	1,12	0,04	23,85	0,49	0,44	-0,010	5,39
Skała macierzysta: mułowiec górnokredowy; drzewostan: 100% buk												
Ol	1,00	33,62	46,59	1,47	18,32	1,39	0,04	22,85	0,54	0,39	-0,165	9,61
Ofh	1,23	36,16	43,23	2,12	18,48	1,20	0,06	17,02	0,51	0,43	0,003	7,30
A	3,60	36,20	42,23	2,29	17,98	1,17	0,06	15,83	0,50	0,43	0,017	5,19
Skała macierzysta: piaskowiec permski; drzewostan: 70% świerk, 20% modrzew, 10% sosna												
Ol	0,49	35,36	46,41	1,26	16,58	1,31	0,04	28,12	0,47	0,36	-0,268	8,70
Ofh	0,03	35,60	45,13	1,36	17,91	1,27	0,04	26,14	0,50	0,40	-0,147	7,85
A	3,47	37,41	43,58	1,54	17,47	1,16	0,04	24,22	0,47	0,40	-0,107	7,03
Skała macierzysta: piaskowiec permski; drzewostan: 100% buk												
Ol	0,54	33,70	47,46	1,60	16,92	1,41	0,05	21,11	0,50	0,36	-0,262	9,80
Ofh	0,67	35,36	45,39	1,91	17,65	1,28	0,05	18,48	0,50	0,39	-0,123	8,18
A	1,39	36,07	44,17	2,09	17,67	1,22	0,06	17,29	0,49	0,40	-0,071	6,06

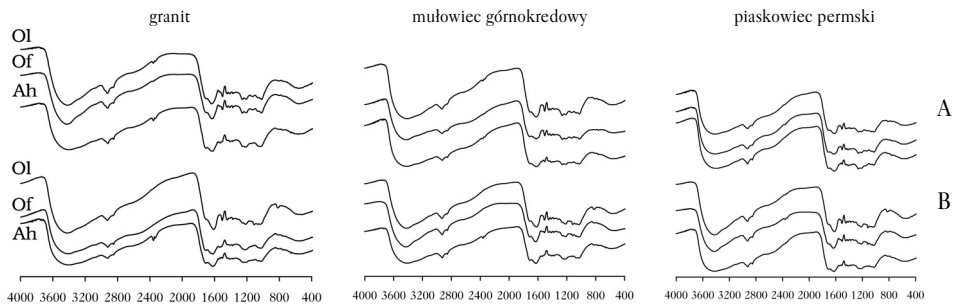
* % atomowe w stosunku do substancji bezpopielnej; % in relation to ash-less material

udziału wodoru w sekwencji poziomów Ol-Ofh-A, co jednoznacznie wskazuje na wzrastający stopień humifikacji w głąb profilu. Również Dębska i in. [2005], Bonifacio i in. [2006] oraz Gonet i in. [2007] stwierdzają, że wraz z postępem humifikacji w cząsteczkach kwasów huminowych wzrasta zawartość węgla i azotu, a maleje wodoru.

Zmianom składu pierwiastkowego towarzyszą zmiany wartości stosunków atomowych. Na podstawie H/C można w przybliżeniu ocenić „aromatyczność” lub stopień skondensowania pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych [Stevenson 1994; Aranda, Oyonarte 2006; Gonet i in. 2007]. Otrzymane wartości H/C mieściły się w zakresie 1,12-1,41, co odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z alifatycznym łańcuchem zawierającym do 10 atomów węgla [Gonet i in. 2007]. Kwasy huminowe poziomów surowinowych Ol i detrytu-sowych Ofh charakteryzowały się wyższymi wartościami H/C w porównaniu do kwasów z poziomu A. Wskazuje to na wzrost stopnia aromatyczności kwasów huminowych w mineralnych poziomach próchnicznych. Wartość stosunku C/N jest odwrotnie proporcjonalna do aromatyczności związków organicznych [Aranda, Oyonarte 2006]. Pozwala to wnioskować, że cząsteczki kwasów huminowych w poziomach Ofh i A pod drzewostanem bukowym charakteryzowały się obecnością kwasów huminowych o większej masie cząsteczkowej i stopniu kondensacji pierścieni aromatycznych. Podobne zależności stwierdzili Jamroz [2009a] i Gonet i in. [2007]. Parametry O/C, O/H oraz $\omega=(2O+3N-H)/C$ są wskaźnikami utlenienia cząsteczek kwasów huminowych.

Stopień utlenienia wewnętrznego ω uwzględnia połączenia węgla z tlenem, wodorem i azotem. Jak podaje Dębska [2004], może być on wykorzystywany zarówno do oceny stopnia zaawansowania procesu humifikacji świeżo wprowadzonych do gleby substancji organicznych, jak i charakterystyki powstałych substancji humusowych. Przyjmuje się, że im wyższa jest jego wartość, tym wyższy jest stopień humifikacji kwasów huminowych. Wartości O/C i O/H w badanych poziomach genetycznych nie wskazały jednoznacznie na zmiany w tempie humifikacji i stopniu „dojrzałości” drobin kwasów huminowych między badanymi siedliskami oraz poziomami genetycznymi, co wykazane było również w badaniach Goneta i in. [2007]. Bardziej miarodajnym wskaźnikiem mówiącym o „dojrzałości” kwasów huminowych jest stopień ich utlenienia wewnętrznego [Gonet, Dębska 1993; Dębska 2004; Dębska i in. 2005]. Wyższe wartości tego parametru w poziomach próchnicznych A na wszystkich badanych stanowiskach potwierdzają kierunek zaawansowania stopnia humifikacji materii organicznej. Wyższe wartości ω , jak również niższe wartości C/N w większości badanych próbek pod drzewami bukowymi wskazują na ich większą „dojrzałość” w porównaniu do gleb pod drzewostanami świerkowymi.

We wszystkich widmach w podczerwieni wyraźnie zaznaczone są szerokie pasma absorpcyjne w zakresie $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy -OH kwasów, alkoholi i fenoli, przede wszystkim w alifatycznej części molekuly próchnicy (ryc.). Na rozbudowaną część alifatyczną cząstek kwasów huminowych wskazują również intensywne pasma absorpcyjne w zakresie $2900\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ i 2850 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla drgań wiązań grup metylowych -CH₃ i metylenowych =CH₂ związków alifatycznych [Gonet 1989; Haberhauer i in. 1998; Dębska i in. 2005]. W części aromatycznej jądra kwasów huminowych bardzo słabo zaznaczają się strefy absorpcji w zakresie długości fal $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań wiązań C=O w grupach karboksylowych i karbonylowych, natomiast wyraźnie widoczne są pasma absorpcyjne w zakresie $1600\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ związane między innymi z obecnością drgań rozciągających C=C w pierścieniu aromatycznym oraz drgań wiązań N=H. W dalszej części widm w poziomach Ol i Ofh ujawnia się pasmo absorpcyjne w zakresie $1530\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ stopniowo zanikające w poziomie A. Identyfikowane ono jest jako właściwe dla drgań grup aromatycznych związków azotowych typu peptydów oraz drgań rozciągających C-NO₂ aromatycznych związków nitrowych. Uzyskane widma są bardzo podobne do widm kwasów huminowych prezentowanych przez Haberhauer i in. [1998]. Autorzy ci sugerują, że zanik pasm absorpcyjnych w zakresie $1530\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ związany jest z rozkładem świeżego opadu roślinnego i pogłę-



Ryc.

Widma w podczerwieni kwasów huminowych z poziomów Ol, Ofh i A gleb wytworzonych z granitów, mułowców górnokredowych i piaskowców permskich pod drzewostanem świerkowym (A) i bukowym (B)
Infrared spectra of humic acids in Ol, Ofh and A horizons in soils developed on granite, siltstone and permian sandstone under spruce (A) and beech (B) stands

biającym się procesem humifikacji w głębszych poziomach genetycznych i może posłużyć do identyfikacji materii organicznej z poszczególnych poziomów ekto- i endopróchnicznych. Obecność strefy absorpcyjnej w zakresie 1250-1270 cm^{-1} świadczy natomiast o obecności wiązań C-O fenoli w części aromatycznej jądra kwasów huminowych. We wszystkich widmach widoczne jest pasmo absorpcyjne w zakresie 1000-1100 cm^{-1} wskazujące na obecność w jądrach cząsteczek kwasów huminowych struktur ligninowych, charakterystycznych dla kwasów huminowych związków próchnicznych słabo shumifikowanych [Dębska i in. 2005; Aranda, Oyonarte 2006]. Obecność tej strefy absorpcyjnej, szczególnie w poziomach A, może być również związana z zanieczyszczeniami krzemianowymi w preparatach kwasów huminowych [Haberhouer i in. 1998]. W interpretacji budowy kwasów huminowych istotny jest wzajemny układ stref absorpcyjnej przy długości fal 1710-1730 cm^{-1} , 1600-1660 cm^{-1} i 1530-1570 cm^{-1} . Zdecydowanie silniej wyrażona strefa absorpcyjnej w zakresie 1630 cm^{-1} i 1530-1550 cm^{-1} w porównaniu do absorpcyjnej w paśmie 1720 cm^{-1} w poziomach Ol i Ofh potwierdza wzrost intensywności procesu humifikacji w sekwencji Ol-Ofh-A, nie różnicuje natomiast wyraźnie kwasów huminowych pod względem ich „dojrzałości”.

Wnioski

- ✦ Stosunek absorpcyjnej $A_{4/6}$, jak również stosunki H/C i C/N oraz wartości stopnia utlenienia wewnętrznego w poziomie próchnicznym A pod drzewostanem świerkowym oraz bukowym wskazują na większy udział kwasów huminowych o większej masie cząsteczkowej i wyższym stopniu kondensacji struktur aromatycznych w porównaniu do poziomów wyżej zalegających.
- ✦ Silniej wyrażona strefa absorpcyjnej w zakresie 1630 cm^{-1} i 1530-1550 cm^{-1} w relacji do absorpcyjnej w paśmie 1720 cm^{-1} w poziomach Ol i Ofh potwierdza prostszą budowę kwasów huminowych tych poziomów w porównaniu do kwasów huminowych z poziomu A.
- ✦ Powstające w procesie humifikacji ściółek leśnych kwasy huminowe pod drzewostanem bukowym charakteryzują się wyższymi wartościami ω oraz niższymi wartościami stosunków C/N, co wskazuje na ich większą „dojrzałość” w porównaniu do kwasów huminowych pod drzewostanem świerkowym.

Literatura

- Aranda V., Oyonarte C. 2006. Characteristics of organic matter in soil surface horizons derived calcareous and metamorphic rocks and different vegetation types from the Mediterranean high-mountains in SE Spain. *European Journal of Biology* 42: 247-258.
- Bonifacio E., Santoni S., Celi L., Zanini E. 2006. Spodosol-Histosol evolution in the Karkonoše National Park. *Geoderma* 131: 237-250.
- Chen Y., Senesi N., Schnitzer M. 1977. Information provided on humic substances by E4/6 ratios. *Soil Sci. Soc Am. J.* 41: 352-358.
- Czepińska-Kamińska D. 1986. Zależność między rzeźbą terenu a typami gleb obszarów Puszczy Kampinoskiej. W: Wpływ działalności człowieka na środowisko glebowe w Kampinoskim Parku Narodowym. SGGW, Warszawa. 5-72.
- Dębska B. 2004. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. *Akademia Techniczno-Rolnicza. Bydgoszcz. Rozprawy* 110.
- Dębska B., Drąg M., Andersen D. O. 2005. Properties of organic matter and molecular size distribution of humic acids isolated from forest soil. *Latvijas Universitātes Raksti* 692: 19-28.
- Drewnik M. 2006. Właściwości stropowych poziomów próchnicznych gleb polskiej części Karpat. *Roczniki Bieszczadzkie* 14: 221-235.
- Drozd J., Licznar M., Weber J., Licznar S. E., Jamroz E., Dradrach A., Mastalska-Cetera B., Zawerby T. 1998. Degradacja gleb w niszczonej ekosystemach Karkonoszy i możliwości jej zapobiegania. Wrocław.
- Dziadowiec H. 1990. Rozkład ściółek w wybranych ekosystemach leśnych. *Rozprawy UMK*.
- Dziadowiec H., Gonet S. 1999. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. *Prace Komisji Naukowych PTG*.

- Fabiánek T., Menšík L., Tomášková I., Kulhavý J. 2009. Effects of spruce, beech and mixt commercial stand of humus conditions of forest soil. *Journal of Forest Science* 55 (3): 119-126.
- Gonet S. 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. *Akademia Techniczno-Rol. Bydgoszcz, Rozprawy* 33.
- Gonet S., Dębska B. 1993. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Prob. Post. Nauk. Rol.* 411: 241-247.
- Gonet S., Dębska B., Zaujec A., Banach-Szott M., Szombathowa N. 2007. Wpływ gatunku drzew i warunków glebowo-klimatycznych na właściwości próchnicy gleb leśnych. Rola materii organicznej w środowisku. Wrocław. 61-98.
- Haberhauer G., Rafferty B., Strebl F., Gerzabek M. H. 1997. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* 83: 331-342.
- Jamroz E. 2009a. Charakterystyka próchnic gleb w rejonie Puszczy Jaworowej w Górach Białskich. *Rocz. Glebozn.* 60 (2): 47-52.
- Jamroz E. 2009b. Wpływ zrębu zupełnego na właściwości związków próchnicznych biellic w rejonie Masywu Śnieżnika. *Rocz. Glebozn.* 60 (4): 35-41.
- Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych. 2008. *Rocz. Glebozn.* 60 (2): 5-16
- Kondratowicz-Maciejewska K., Gonet S. 1997. Charakterystyka preparatów humusowych powstałych z oxhumolitów. *Humic Subst. Environ.* 1: 135-140.
- Licznar S. E., Łabaz B., Licznar M. 2000. Właściwości fizykochemiczne i skład frakcyjny związków próchnicznych w różnie degradowanych ekosystemach kosodrzewiny *Pinus mugo*. *Opera Corcontica* 37: 486-491.
- Martin-Neto L., Rosell R., Sposito G. 1998. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma* 81: 305-311.
- Schnitzer M., Kahn S. U. 1972. *Humic substances in the environment*. New York.
- Stevenson F. J. 1994. *Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter*. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. Wiley, New York. 24-58.
- World Reference Base for Soil Resources. 2006. FAO, Rome.

SUMMARY

Properties of humic acids in humus horizons in forest soils of the Stołowe Mountains

Study presents physical-chemical and chemical properties of humic acids in ectohumus (O1 and Ofh) horizons and in mineral endohumus A horizon in 6 brown soil profiles developed on granite, siltstone and permian sandstone. The examined profiles were located in forest habitat representing the fresh mountain forest of spruce trees and beech trees dominating with moder type of forest humus. Investigated soils belonged to Haplic Cambisols (Distric).

Absorbance ratios $A_{4/6}$, H/C and C/N, and internal oxidation (ω) values confirmed that humic acids with high molecular weight and a higher degree of condensation of aromatic structure constituted A horizons in the largest extent. Absorbance at 1630 cm^{-1} and $1530\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ expressed stronger than absorbance at 1720 cm^{-1} in O1 and Ofh horizons, which confirmed humic acid in that horizon are of simpler construction compared to the ones in A horizons. The humic acids under the beech trees, characterized by higher values of ω , and lower values of C/N ratio. This indicates their more 'mature' character compared to humic acid in spruce trees.