

Joanna Cieślewicz*

**ZRÓŻNICOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OSADÓW
DENNYCH PIĘCIU JEZIOR POJEZIERZA IŁAWSKIEGO
(CZĘŚĆ II – KWASY HUMINOWE)**

**THE DIFFERENTIATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF BOTTOM SEDIMENTS FROM FIVE LAKES OF THE IŁAWA
LAKE DISTRICT
(PART II – HUMIC ACIDS)**

Słowa kluczowe: osady jeziorne, kwasy huminowe, właściwości spektrometryczne, właściwości termiczne, Pojezierze Iławskie.

Key words: lake sediments, humic acids, spectrometric properties, thermal properties, Iława Lake District.

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy było porównanie właściwości kwasów huminowych formowanych w osadach dennych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Próbki osadów dennych, po 3 z każdego zbiornika, zostały pobrane z 5 jezior: Jeziorak, Stęgwica, Zielone, Silm i Kolmowo, zlokalizowanych na Pojezierzu Iławskim. W uzyskanym materiale oznaczono zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC), węgla nieorganicznego (IC) i azotu ogółem (TN), zawartość barwników oraz wartość pH. Z osadów dennych wyekstrahowano, przy użyciu 0,5 M NaOH, frakcję kwasów huminowych (KH). W uzyskanych preparatach wykonano analizy składu pierwiastkowego oraz oznaczono właściwości termiczne i spektrometryczne w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego (UV-VIS) oraz podczerwieni (IR).

Osady denne różniły się istotnie właściwościami fizykochemicznymi, a przede wszystkim zawartością TOC i IC oraz zawartością barwników. Wyekstrahowane z nich kwasy huminowe charakteryzował istotnie zróżnicowany skład pierwiastkowy oraz zróżnicowane właściwości spektrometryczne w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i podczerwieni. Za-

* **Dr Joanna Cieślewicz – Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Katedra Chemii Środowiska Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz; tel.: 52 374 95 42; e-mail: joanna@utp.edu.pl**

wartość węgla w kwasach huminowych wahała się od 28,46 do 32,95%, zawartość azotu natomiast mieściła się w zakresie 2,63–3,84%. W widmach UV-VIS stwierdzono występowanie dodatkowych pasm absorpcji przy długościach fal około 404 i około 660 nm, co wskazuje na obecność w cząsteczkach kwasów struktur pochodzenia barwnikowego. Średnia intensywność tych pasm, wyrażona w postaci 4-pochodnej, wynosiła od 3,7 do 25,1 i od 0,7 do 5,1 ($D4_{404}$ i $D4_{660}$, odpowiednio). Najmniejsza intensywność tych pasm charakteryzowała kwasy huminowe (KH) z jeziora Stęgwica, największa natomiast kwasy te z jeziora Jeziorak. Kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów jeziora Stęgwica charakteryzowały odmienne właściwości, takie jak: monotonicznie malejący przebieg widma UV-VIS, niskie wartości stosunku H:C i wartości 4-pochodnych, w porównaniu z właściwościami kwasów huminowych z pozostałych jezior. Było to prawdopodobnie spowodowane dopływającymi do jeziora rozpuszczonymi substancjami humusowymi pochodzenia lądowego.

Summary

The research aimed at comparing the properties of humic acids produced in bottom sediments of diverse physicochemical properties. Bottom sediment samples, 3 from each reservoir, were collected from 5 lakes – Jeziorak, Stęgwica, Zielone, Silm and Kolmowo, located in the Iława Lake District. The content of total organic carbon (TOC), inorganic carbon (IC), total nitrogen (TN), the content of pigments and the pH value were determined in the obtained material. Using 0.5 M NaOH, the fraction of humic acids (HAs) was extracted from bottom sediments. The elemental composition was analysed for the obtained preparations, thermal and spectrometric properties were determined in ultraviolet and visible light (UV-VIS), as well as in infrared (IR).

Bottom sediments significantly differed in their physicochemical properties, mainly in respect of the content of TOC and IC, as well as in the content of pigments. Humic acids extracted from sediments were characterized by significantly heterogeneous elemental composition, heterogeneous spectrometric properties in ultraviolet, visible light and infrared. The content of carbon in humic acids ranged from 28.46 to 32.95%, whereas the content of nitrogen – from 2.63 to 3.84%. In UV-VIS spectra, the presence of additional absorption bands was confirmed at the wavelengths of ca. 404 and ca. 660 nm, which indicate that structures of pigment origin are present in molecules of acids. The average intensity of these bands expressed as the 4-derivative ranged from 3.7 to 25.1 and from 0.7 to 5.1 ($D4_{404}$ and $D4_{660}$, respectively). Humic acids from Lake Stęgwica were characterised by the lowest intensity of these bands, whereas HAs from Lake Jeziorak – by the highest intensity. Humic acids extracted from the sediments of Lake Stęgwica were characterised by different properties, as compared with properties of humic acids from other lakes, such as a monotonically decreasing shape of the UV-VIS spectrum, low values of the H:C ratio and low values of 4-derivatives. It was probably caused by dissolved humic substances of terrestrial origin flowing into the lake.

1. WPROWADZENIE

Materia organiczna zdeponowana na dnie zbiornika podlega procesom diagenety. Przede wszystkim degradowane są bogate w azot białka, a także charakteryzujące się wysoką zawartością węgla węglowodany i lipidy [Meyers i Lallier-Vergés 1999]. Zachodzącym procesom utleniania i redukcji sprzyja resuspensja osadów, powodowana zarówno przez mieszanie wód, jak i przez organizmy bentosowe. Głębokość mieszania biologicznego osadów przez zoobentos może sięgać 10 cm [Robbins i Edgington 1975]. Poniżej strefy bioturbacji materiał organiczny jest wystawiony na oddziaływanie bakterii beztlenowych, które wykorzystują mniej odporne formy materii organicznej. Zachodzące procesy degradacji powodują, że w osadach dennych zaczynają dominować mniej aktywne formy materii organicznej. Do utworzonej w ten sposób mieszaniny związków dołączone zostają także pozostałości materii organicznej syntetyzowanej przez mikroorganizmy. Dalej, na drodze kolejnych przemian, syntetyzowane są substancje humusowe. Mogą one stanowić od 60 do 70% materii organicznej w młodych osadach dennych i do 90% w osadach starych [Ishiwatari 1985].

Ogólnie substancje humusowe dzieli się na kwasy fulwowe (rozpuszczalne w kwasach i wodorotlenkach), kwasy huminowe (rozpuszczalne w wodorotlenkach) i huminy (nierozpuszczalne w kwasach i wodorotlenkach). Chociaż substancje humusowe są trudne do scharakteryzowania, dostarczają one wiele informacji o źródłach i przemianach zakumulowanej materii organicznej.

Celem pracy było porównanie właściwości kwasów huminowych formowanych w osadach dennych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych.

Niniejsza praca stanowi kontynuację publikacji autorki zatytułowanej „Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych osadów dennych pięciu jezior Pojezierza Iławskiego, której część I zamieszczono w 50. numerze czasopisma „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” [Cieślewicz 2011]. Z tego względu tematykę związaną z metodami badań i właściwościami fizykochemicznymi osadów dennych przedstawiono w formie skróconej.

2. MATERIAŁ I METODY

Badane jeziora są położone na terenie Pojezierza Iławskiego, które stanowi zachodnią część Pojezierza Mazurskiego. Charakteryzowane jeziora, to zbiorniki eutroficzne, płytkie i polimiktyczne, o niewielkiej powierzchni, wyjątek stanowi jezioro Jeziorak, o powierzchni 3219,4 ha i głębokości maksymalnej wynoszącej 12 m. Głównym źródłem materii organicznej osadów jezior Jeziorak, Kolmowo, Silm i Stęgwica jest fitoplankton, natomiast w przypadku jeziora Zielone są to makrofity. Ponadto jezioro Stęgwica zasilane jest wodami zawierającymi rozpuszczone substancje humusowe pochodzenia łądowego. Podsta-

wowe dane morfometryczne objętych badaniami jezior [Jańczak 1997] oraz sposób zagospodarowania zlewni bezpośredniej [Dobies i Planter 1998, Dziedzic 1979, Jarmuż 1987] przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe dane morfometryczne badanych jezior oraz sposób zagospodarowania zlewni bezpośredniej

Table 1. Basic morphometric data of analysed lakes and land use of the basins

Jezioro	Powierzchnia	Objętość	Głębokość maksymalna	Charakter zlewni
	[ha]	[w tys. m ³]	[m]	
Jeziorak	3219,4	141 594,2	12,0	leśna
Stęgwica	39,7	476,4	1,7	leśna
Zielone	20,2	262,6	2,4	leśna z niewielkim udziałem łąk
Silm	58,8	1199,5	3,7	leśna z niewielkim udziałem pól
Kolmowo	43,4	1342,7	5,7	łąki i pastwiska z niewielkim udziałem pól

Próbki osadów dennych zostały pobrane z powierzchniowej warstwy osadów czerpakiem Ekmana, w trzech punktach każdego jeziora. Po dostarczeniu do laboratorium próbek podzielono na dwie części. Z próbek świeżych (część I) wyekstrahowano przy użyciu 100% acetonu barwniki, które poddano analizie spektrometrycznej w zakresie 330–800 nm, spektrometrem Lambda 20 UV-VIS firmy Perkin-Elmer. Zawartość barwników obliczono na podstawie pól powierzchni pod krzywymi absorpcji (PKA) [Manual of Lambda 20 1996]. Wyniki przedstawiono w umownych jednostkach absorbancji, w przeliczeniu na jeden gram materii organicznej osadu ($A/nm \cdot g_{mo}$).

Pozostałą część próbki (część II) po doprowadzeniu do stanu powietrznie suchego zhomogenizowano i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanym materiale oznaczono zawartość węgla całkowitego (TC) i azotu ogółem (TN) analizatorem Vario Max CN firmy Elementar (Niemcy) oraz zawartość węgla nieorganicznego analizatorem Primacs^{sc} firmy Skalar (Holandia). Na podstawie uzyskanych wyników tych pomiarów obliczono zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) z różnicy $TOC=TC-IC$, jak również wartość stosunku TOC/TN . Oznaczono również elektrometrycznie wartość pH osadów w wodzie (w stosunku 1:5 w/v – 10 g osadu:50 cm³ wody).

Ekstrakcję kwasów huminowych przeprowadzono 0,5M roztworem NaOH, po uprzedniej dwukrotnej dekalcytacji 0,2M HCl. Otrzymany ekstrakt alkaliczny zakwaszono 5M HCl do pH = 2 w celu wytrącenia kwasów huminowych. Uzyskany osad oczyszczono mieszaniną HCl-HF [Schnitzer i Skinner 1968]. Po oczyszczeniu preparaty kwasów huminowych zamrożono, zliofilizowano, a następnie zhomogenizowano w młynku agatowym.

Wykonano analizę składu pierwiastkowego otrzymanych preparatów kwasów huminowych analizatorem 2400 CHN, firmy Perkin-Elmer. Zawartość tlenu obliczono z różnicy:

$O=100\%-(C+H+N)$. Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono wartości stosunków atomowych oraz stopień utlenienia wewnętrznego (ω), ze wzoru [Zdanov 1965]:

$$\omega = (2O+3N - H) / C \quad (\text{równanie 1})$$

gdzie:

O, N, H i C – zawartość O, N, H i C, wyrażona w procentach atomowych.

Właściwości spektrometryczne oznaczono spektrometrem UV-VIS Lambda 20, firmy Perkin-Elmer, dla 0,003% roztworów kwasów huminowych w 0,05M NaOH). Na podstawie otrzymanych wartości obliczono wartości stosunków absorbancji $A_{2/4}$ (A_{280}/A_{465}), $A_{2/6}$ (A_{280}/A_{665}) i $A_{4/6}$ (A_{465}/A_{665}). Obliczono wartości czwartej pochodnej znormalizowanych widm, przy długościach fal 404 nm i około 660 nm. Przy tych długościach fal występują lokalne maksima absorpcji [Cieślewicz 1999, Manual of Lambda 20 1996, Cieslewicz i Gonet 2004]. Wykonano także widma analizowanych preparatów kwasów huminowych w zakresie podczerwieni, Spektrometrem Spectrum BX, firmy Perkin-Elmer dla tabletek 3 mg kwasów huminowych w 800 mg KBr. Następnie określono intensywność 7 podstawowych pasm:

- 1) pasma w zakresie liczb falowych 2920–2960 cm^{-1} , uwarunkowanego obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$;
- 2) pasma w zakresie liczb falowych 1600–1680 cm^{-1} , związanego z występowaniem drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ (1630–1680 cm^{-1}), a także drgań pochodzących od grup $\text{C}=\text{N}$ oraz $\text{C}=\text{C}$ sprzężonych z grupa karbonylową;
- 3) pasma 1540 cm^{-1} – determinowanego obecnością grup amidowych;
- 4) pasma w zakresie liczb falowych 1440–1460 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom deformacyjnym grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$;
- 5) pasma 1380 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom rozciągającym grup $\text{C}-\text{O}$ oraz deformacyjnym $-\text{OH}$ w kwasach karboksylowych;
- 6) pasma 1200–1280 cm^{-1} , determinowanego obecnością grup $\text{C}-\text{O}$ fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów;
- 7) pasma 1030–1080 cm^{-1} , związanego z obecnością polisacharydów, można je także wiązać z obecnością grup $-\text{OCH}_3$ występujących w ligninach i OH w alkoholach [Gonet 1989, Kazicyna i Kupletska 1974, Niemeyer i in. 1992].

Intensywność pasm przedstawiono w jednostkach umownych.

Właściwości termiczne zostały oznaczone derywatografem C systemu Paulik-Paulik-Erdey dla próbek kwasów huminowych zmieszanych z Al_2O_3 w stosunku 1:9 i ogrzewanych z szybkością 3,3°C/min w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 20–700°C. Interpretacja termogramów i obliczenia zostały dokonane w nawiązaniu do metod opublikowanych wcześniej [Gonet 1989, Dziadowiec i in. 1994, Gonet i Cieslewicz 1998].

Na podstawie uzyskanych wyników analizy obliczono:

- 1) stosunek powierzchni pod krzywą DTA i krzywą DTG zakresie niskotemperaturowym (DTA_{exo1}/DTG_{exo1}),
- 2) stosunek powierzchni pod krzywą DTA i krzywą DTG zakresie wysokotemperaturowym (DTA_{exo2}/DTG_{exo2}),
- 3) parametr Z – stosunek powierzchni pod krzywą DTG w zakresie wysoko- i niskotemperaturowym:

$$Z = DTG_{exo2}/DTG_{exo1} \quad (\text{równanie 2})$$

- 4) parametr Q – stosunek powierzchni pod krzywą DTA i krzywą DTG zakresie nisko- i wysokotemperaturowym:

$$Q = SDTA/SDTG \quad (\text{równanie 3})$$

gdzie:

DTG_{exo2} – powierzchnia pików pod krzywą DTG związanego z drugą reakcją egzotermiczną (350–700°C),

DTG_{exo1} – powierzchnia pików pod krzywą DTG związanego z pierwszą reakcją egzotermiczną (100–350°C),

DTA_{exo2} – powierzchnia pików pod krzywą DTA związanego z drugą reakcją egzotermiczną (350–700°C),

DTA_{exo1} – powierzchnia pików pod krzywą DTA związanego z pierwszą reakcją egzotermiczną (100–350°C),

$SDTA$ – $DTA_{exo2} + DTA_{exo1}$,

$SDTG$ – $DTG_{exo2} + DTG_{exo1}$.

Analizę statystyczną przeprowadzono metodą analizy wariancji dla doświadczeń 1-czynnikowych z powtórzeniami oraz obliczono wartości współczynników korelacji.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

3.1. Osady denne – charakterystyka fizykochemiczna

W tabeli 2 przedstawiono zakresy wartości analizowanych parametrów fizykochemicznych osadów dennych badanych jezior. Osady charakteryzowała istotnie zróżnicowana zawartość całkowitego węgla organicznego, azotu ogółem oraz węgla nieorganicznego. Zawartość TOC i TN wahała się w bardzo szerokich granicach, przy czym najwyższe stężenia tych pierwiastków stwierdzono w próbkach osadów z jeziora Zielone. Silnie zróżnicowana była także zawartość barwników w osadach dennych. Największe stężenia tych związków stwierdzono w osadach jeziora Jeziorak.

Zawartość węgla organicznego była istotnie ujemnie skorelowana z wartością pH osadów i zawartością węgla nieorganicznego, odpowiednio $r = -0,68$ i $r = -0,80$, $p < 0,05$, oraz

istotnie dodatnio skorelowana z zawartością azotu ogółem: $r = 0,94$ ($p < 0,05$). Stężenia zachowanych barwników natomiast korelowały dodatnio z zawartością węgla nieorganicznego i wartością pH osadów, odpowiednio $r = 0,61$ i $r = 0,66$ przy $p < 0,05$ [Cieślewicz 2011].

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne osadów dennych

Table 2. Physicochemical properties of bottom sediments

Parametr	TOC	IC	TN	TOC/TN	pH _{H₂O}	PKA
	g/kg _{sm}					A/nm·g _{mo}
Zakres wartości	140,0–443,9	0,0–13,4	16,1–43,5	6,6–251,6	4,54–6,55	6,6–251,6
NUR ($p < 0,05$)	28,40	2,00	4,33	80,22	–	80,22

Objaśnienie: PKA – powierzchnia pod krzywą absorpcji (umowne jednostki absorbancji w przeliczeniu na jeden gram materii organicznej osadu – A/nm·g_{mo}; – nie dotyczy.

3.2. Kwasy huminowe uformowane w osadach dennych

Próbki kwasów huminowych (KH) wyekstrahowane z osadów dennych charakteryzowały istotnie zróżnicowany skład pierwiastkowy. Największa zawartość węgla i tlenu oraz najmniejsza zawartość azotu i wodoru charakteryzowała próbki kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów jeziora Stęgwica, natomiast najmniejszą zawartość węgla i największą wodoru i azotu stwierdzono w próbkach pochodzących z jeziora Jeziorak (tab. 3). Zawartość węgla w kwasach huminowych była istotnie ujemnie skorelowana z zawartością wodoru i azotu odpowiednio $r = -0,89$ i $r = -0,81$, oraz dodatnio z zawartością tlenu – $r = 0,59$ ($p < 0,05$).

Różnice w składzie pierwiastkowym odzwierciedlają obliczone wartości stosunku H:C oraz stopień utlenienia wewnętrznego (ω). Próbki kwasów huminowych wyekstrahowane z osadów jeziora Stęgwica charakteryzowały istotnie najniższe wartości stosunków H:C i N:C oraz jednocześnie najwyższe wartości stosunku O:H oraz stopnia utlenienia wewnętrznego.

Tabela 3. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (w procentach atomowych)

Table 3. Elemental composition of humic acids (in atom percentage)

Jezioro	Wartości	C	H	N	O
Jeziorak	zakres	28,46–31,02	49,20–50,81	3,41–3,84	15,93–17,56
	średnia	29,63	50,10	3,65	16,62
Stęgwica	zakres	32,41–32,95	45,39–46,23	2,63–2,69	18,56–18,99
	średnia	32,73	45,84	2,66	18,76
Zielone	zakres	30,73–31,17	49,14–49,86	3,10–3,47	15,94–16,55
	średnia	30,93	49,59	3,24	16,25
Silm	zakres	30,56–31,01	49,36–49,65	3,03–3,09	16,54–16,76
	średnia	30,76	49,54	3,06	16,64
Kolmowo	zakres	31,10–31,39	48,33–48,97	3,40–3,53	16,23–17,10
	średnia	31,22	48,70	3,47	16,61
<i>NUR</i> ($p < 0,05$)		<i>1,115</i>	<i>0,869</i>	<i>0,251</i>	<i>0,838</i>

Szczególnie wysokie wartości stosunku H:C stwierdzono w próbkach kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów jeziora Jeziorak. Uzyskane wartości stosunku H:C były generalnie wyższe od wartości podawanych w literaturze dla KH pochodzących z osadów dennych jezior – $1,30 \pm 0,13$ [Ishiwatari 1985]. Wyższe wartości stosunku H:C świadczą o wyższej alifatyczności związków organicznych [Van Krevelen 1950, Klavins i Apsite 1997].

Stopień utlenienia wewnętrznego (ω) opisuje pochodzenie i charakter kwasów huminowych. Ujemny stopień utlenienia wewnętrznego wskazuje, że w czasie przemian diagenetycznych dominowały warunki anaerobowe. Dodatkowo wartości są charakterystyczne dla glebowych kwasów huminowych formowanych w warunkach aerobowych [Gonet 1989, Cieslewicz i in. 1997].

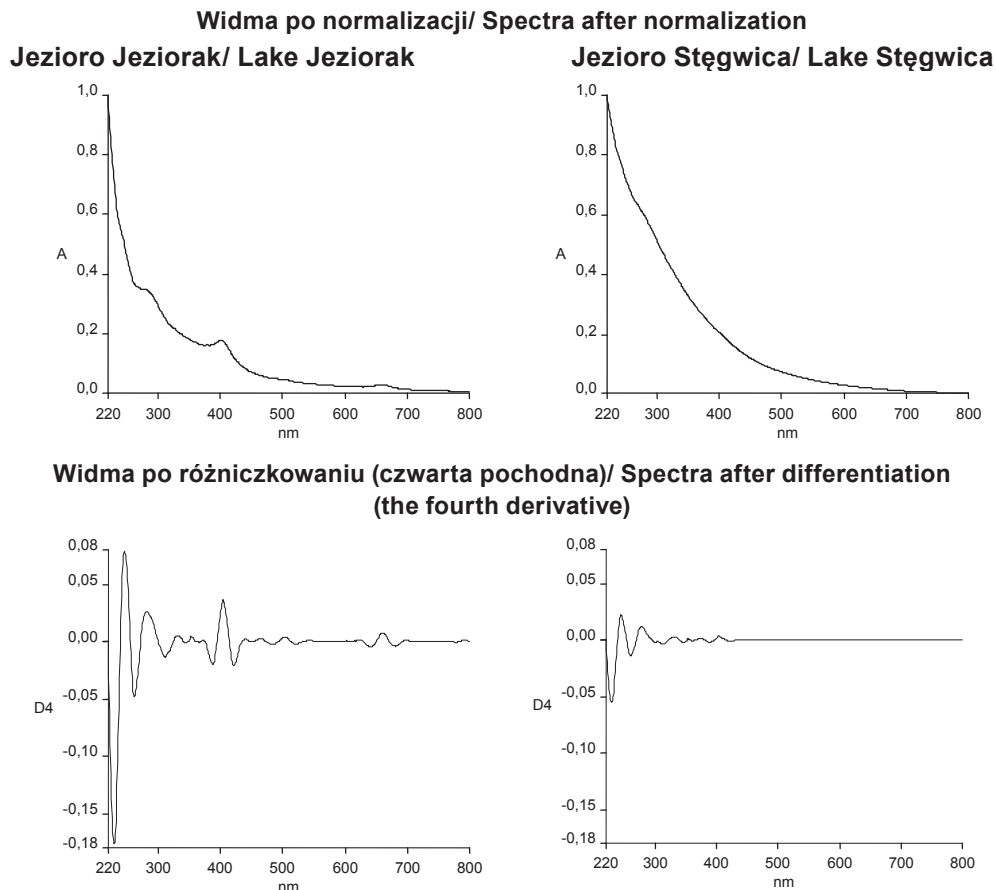
Stosunkowo wysokie wartości stopnia utlenienia wewnętrznego uzyskane dla kwasów huminowych z jeziora Stęgwica spowodowane były przez dopływ do tego jeziora substancji humusowych pochodzenia łądowego (tab. 4).

Tabela 4. Wartości stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego (ω)

Table 4. Values of the atomic ratios and the internal oxidation degree (ω)

Jezioro	Wartości	H:C	N:C	O:C	O:H	ω
Jeziorak	zakres	1,59–1,77	0,110–0,130	0,53–0,62	0,31–0,35	-0,253±-0,144
	średnia	1,70	0,123	0,56	0,33	-0,199
Stęgwica	zakres	1,38–1,43	0,081–0,082	0,57–0,58	0,40–0,42	-0,027±+0,018
	średnia	1,40	0,081	0,58	0,41	-0,010
Zielone	zakres	1,58–1,62	0,100–0,113	0,52–0,53	0,32–0,34	-0,258±-0,213
	średnia	1,60	0,105	0,53	0,33	-0,239
Silm	zakres	1,59–1,62	0,099–0,100	0,53–0,55	0,33–0,34	-0,233±-0,227
	średnia	1,61	0,100	0,54	0,34	-0,230
Kolmowo	zakres	1,55–1,57	0,108–0,113	0,52–0,55	0,33–0,35	-0,201±-0,120
	średnia	1,56	0,111	0,53	0,34	-0,163
<i>NUR (p<0,05)</i>		<i>0,083</i>	<i>0,011</i>	<i>n.i.</i>	<i>0,022</i>	<i>0,062</i>

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe znormalizowane (normalizacja do wartości absorbancji równej 1 przy długości fali 220 nm) widma UV-VIS alkalicznych roztworów kwasów huminowych. Otrzymane widma charakteryzowała obecność infleksji przy długości fali 280 nm, związanej z obecnością związków typu lignin [Kononova i Aleksandrova 1973, Kumada 1987, Ramunni i in. 1994]. Zwraca uwagę fakt odmiennego przebiegu widm roztworów kwasów huminowych z jezior Jeziorak i Stęgwica. Przebieg widma UV-VIS kwasów huminowych z jeziora Stęgwica jest zbliżony do przebiegu tego typu widm glebowych kwasów huminowych. Stwierdzono również występowanie dodatkowego pasma absorpcji (o różnej intensywności) przy długości fali około 404 nm, którego występowanie świadczy o obecności struktur pochodzenia barwnikowego w cząsteczkach kwasów huminowych [Ishiwatari 1973, Povoledo i in. 1975]. Obecność tego pasma bywa wykorzystywana do odróżnienia materiału



Rys. 1. Przykładowe widma alkalicznych roztworów kwasów huminowych po normalizacji i widma po różniczkowaniu

Fig. 1. Sample spectra of alkaline solutions of humic acids after normalization and spectra following differentiation

pochodzenia lądowego i wodnego [Fooken i Liebezeit 2000]. Wysokie wartości A_{280} (średnio 0,562) otrzymane dla próbek z jeziora Stęgwica wskazują na znaczny udział struktur pochodzenia ligninowego w cząsteczkach kwasów huminowych pochodzących z tego jeziora. Próbkę KH wyekstrahowane z tego jeziora charakteryzowały także najwyższe wartości absorbancji przy długościach fal 465 i 665 nm – odpowiednio 0,098 i 0,016. Wartości absorbancji przy długości fali 465 nm są związane z zawartością materiału organicznego w początkowym stadium rozkładu, natomiast przy długości fali 665 nm z udziałem substancji o wysokim stopniu humifikacji [Chen i in. 1977]. Najniższe wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 465 nm otrzymano dla próbek kwasów huminowych pochodzących z jeziora Jeziorak, natomiast przy długości fali 665 nm – dla próbek z jeziora Zielone (tab. 5).

Tabela 5. Wartości absorbancji alkalicznych roztworów kwasów huminowych

Table 5. Absorbance values for humic acids solutions

Jeziro	Wartości	A_{280}	A_{465}	A_{665}
Jeziorak	zakres	0,141–0,330	0,020–0,050	0,009–0,012
	średnia	0,204	0,031	0,011
Stęgwica	zakres	0,549–0,577	0,096–0,101	0,016–0,016
	średnia	0,562	0,098	0,016
Zielone	zakres	0,282–0,296	0,041–0,045	0,008–0,011
	średnia	0,291	0,043	0,009
Silm	zakres	0,296–0,317	0,046–0,051	0,009–0,011
	średnia	0,310	0,049	0,010
Kolmowo	zakres	0,333–0,338	0,047–0,053	0,009–0,011
	średnia	0,337	0,049	0,010
<i>NUR (p<0,05)</i>		<i>n.i.</i>	<i>0,014</i>	<i>0,002</i>

W widmach UV-VIS kwasów huminowych formowanych w środowisku wodnym obserwowane jest także występowanie drugiego, dodatkowego pasma absorpcji, przy długości fali około 660 nm [Cieślewicz 1999]. Jego występowanie związane jest również z obecnością struktur pochodzenia barwnikowego w cząsteczkach kwasów huminowych. Obecność pasm 404 i 660 nm utrudnia interpretację zarówno otrzymanych wartości absorbancji, jak i obliczanych stosunków absorbancji.

Najwyższe średnie wartości stosunków absorbancji – $A_{2/4}$ i $A_{4/6}$ oraz najniższe wartości $A_{2/4}$ – stwierdzono dla próbek KH pochodzących z osadów dennych Jeziora Stęgwica (tab. 6).

Tabela 6. Wartości stosunków absorbancji oraz wartości 4-pochodnych (wartość rzeczywista · 1000) dla alkalicznych roztworów kwasów huminowych

Table 6. Absorbance ratios values and four derivative values (real value · 1000) for humic acids solutions

Jeziro	Wartości	$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	$D_{404} \cdot 1000$	$D_{660} \cdot 1000$
Jeziorak	zakres	5,87–7,21	12,68–27,03	2,16–4,10	8,3–35,9	1,5–7,2
	średnia	6,56	18,50	2,82	25,1	5,1
Stęgwica	zakres	5,70–5,72	34,34–34,95	6,01–6,13	3,4–3,9	0,4–0,5
	średnia	5,71	34,58	6,06	3,7	0,7
Zielone	zakres	6,57–6,90	27,68–35,64	4,21–5,27	8,0–14,3	1,2–3,0
	średnia	6,75	31,12	4,61	10,2	1,9
Silm	zakres	6,23–6,39	29,66–31,49	4,71–4,93	8,4–9,7	1,8–2,1
	średnia	6,31	30,36	4,81	9,2	1,9
Kolmowo	zakres	6,45–7,08	29,52–36,00	4,57–5,22	7,7–9,2	1,2–1,6
	średnia	6,81	34,17	5,00	8,2	1,4
<i>NUR (p<0,05)</i>		<i>0,625</i>	<i>7,769</i>	<i>1,067</i>	<i>12,382</i>	<i>2,693</i>

Uzyskane wyższe wartości stosunków $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$ wskazywały, że omawiane kwasy huminowe charakteryzowała większa zawartość związków typu lignin i mniejszy stopień humifikacji, jednak taka interpretacja jest całkowicie poprawna jedynie w odniesieniu do glebowych kwasów huminowych. Wartości absorbancji otrzymane dla alkalicznych roztworów kwasów huminowych przy długościach fal 280, 465 i 665 nm były przede wszystkim skorelowane z zawartością węgla w kwasach huminowych – $r = 0,96$, $r = 0,93$ i $r = 0,73$ przy $p < 0,05$, odpowiednio.

Otrzymane widma UV-VIS zostały znormalizowane i różniczkowane (rys. 1). Zastosowanie 4-pochodnej umożliwia uwypuklenie subtelnych różnic w przebiegu widm. [Miklewska i Gołębiowska 1993]. W tabeli 6 przedstawiono wartości 4-pochodnej przy długościach fal 404 i 660 nm ($D4_{404}$ i $D4_{660}$). Wartości pochodnych przy tych długościach fal były istotnie wyższe dla kwasów huminowych wyizolowanych z osadów jeziora Jeziorak w porównaniu z tymi wartościami dla kwasów huminowych wyizolowanych z osadów pozostałych jezior. Najniższe wartości 4-pochodnej stwierdzono w próbkach kwasów huminowych pochodzących z osadów jeziora Stęgwica.

Wartości czwartej pochodnej $D4_{404}$ i $D4_{660}$ były istotnie ujemnie skorelowane z zawartością węgla w kwasach huminowych ($r = -0,85$ i $r = -0,86$, $p < 0,05$), istotnie dodatnio natomiast z wartościami pochodnych $D4_{404}$ i $D4_{660}$ była skorelowana zawartość azotu – $r = 0,75$ i odpowiednio $r = 0,74$.

Analizowane próbki kwasów huminowych charakteryzowała istotnie różna intensywność podstawowych pasm w zakresie podczerwieni. Wśród nich największa intensywność charakteryzowała pasmo $1600\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, z maksimum przy około 1660 cm^{-1} (grupy C=O, C=N oraz C=C). Małą intensywność wykazywały pasma 1380 cm^{-1} (grupy C – O i – OH) i $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ (grupy –CH₃ i =CH₂), przy czym obecności tego drugiego pasma w próbkach pochodzących z jeziora Stęgwica nie stwierdzono. Pozostałe pasma były dobrze zaznaczone i charakteryzowała je istotnie różna intensywność w poszczególnych próbkach (tab. 7).

Prowadzone wcześniej badania wskazały na występowanie korelacji między zawartością azotu w kwasach huminowych a intensywnością pasma 1540 cm^{-1} [Ishiwatari 1967]. Dla analizowanego materiału stwierdzono występowanie dodatniej istotnej korelacji pomiędzy zawartością azotu w kwasach huminowych i intensywnością pasma 1540 cm^{-1} ($r = 0,92$, $p < 0,05$), intensywność tego pasma była także istotnie dodatnio skorelowana z wartościami czwartych pochodnych ($D4_{404}$ – $r = 0,84$ i $D4_{660}$ – $r = 0,84$, $p < 0,05$). Także istotnie dodatnio korelacje stwierdzono pomiędzy intensywnością pasm $2920\text{--}2960$ i $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ (pasma związane z obecnością struktur alifatycznych) a wartościami stosunku H:C – $r = 0,87$ i $r = 0,90$, odpowiednio.

Zawartość struktur alifatycznych i aromatycznych oraz wartość energetyczną materiału organicznego odzwierciedlają także parametry rozkładu termicznego. W większości próbek materiał ulegający destrukcji w pierwszej reakcji egzotermicznej charakteryzowała

Tabela 7. Intensywność głównych pasm absorpcji w zakresie podczerwieni (w jednostkach umownych)

Table 7. Intensity of main bands on IR-spectra (in arbitrary units)

Jezioro	Wartości	Pasma						
		2920–2960	1600–1680	1540	1440–1460	1380	1200–1280	1030–1080
Jeziorak	zakres	25–31	53–70	26–42	5–7	6–7	10–17	10–20
	średnia	27,6	63,3	35,7	6,0	6,3	14,7	16,0
Stęgwica	zakres	14–15	31–33	5–6	0	2–4	9–10	6–8
	średnia	14,3	32,3	5,7	0,0	2,7	9,7	7,0
Zielone	zakres	26–29	52–53	23–26	4–5	4–8	17–18	16–19
	średnia	27,3	52,7	24,3	4,3	5,3	17,7	17,0
Silm	zakres	30	50–55	17–26	4–5	6–9	15–17	18–20
	średnia	30,0	52,7	22,0	4,3	7,3	16,0	19,3
Kolmowo	zakres	22–24	50–54	23–26	4–6	6–8	15–18	15–16
	średnia	22,7	52,0	24,7	5,0	7,3	16,7	15,7
<i>NUR (p<0,05)</i>		<i>2,97</i>	<i>7,90</i>	<i>8,58</i>	<i>1,33</i>	<i>2,56</i>	<i>3,67</i>	<i>4,72</i>

wyższa wartość energetyczna w porównaniu z wartością energetyczną materiału podlegającego destrukcji w drugiej reakcji egzotermicznej. W porównaniu z innymi próbkami kwasy huminowe pochodzące z osadów jeziora Jeziorak charakteryzowała najniższa wartość energetyczna materiału ulegającego destrukcji w 1 reakcji egzotermicznej (średnio 5,07) i jednocześnie najwyższa wartość energetyczna materiału ulegającego destrukcji w reakcji 2 (średnio 5,18).

Nie stwierdzono istotnych różnic w wartości energetycznej materiału ulegającego destrukcji w 1 i 2 reakcji egzotermicznej (parametr Q). Obliczone wartości parametru Z wskazywały, że najwyższy udział struktur o charakterze aromatycznym ($Z > 1$) charakteryzował próbki kwasów huminowych wyekstrahowane z osadów jeziora Stęgwica, natomiast najniższe wartości tego stosunku uzyskano dla próbek z jeziora Zielone (tab. 8). Wartości parametru Z były istotnie dodatnio skorelowane z wartościami absorbancji przy długościach fal 280, 465 i 665 nm – $r = 0,82$, $r = 0,81$ i $r = 0,84$, odpowiednio i istotnie ujemnie z wartościami stosunku H:C – $r = -0,76$, przy $p < 0,05$.

W tabeli 9 przedstawiono wartości istotnych współczynników korelacji pomiędzy podstawowymi parametrami charakteryzującymi osady dennie jezior i wyekstrahowane z nich kwasy huminowe. Zawraca przede wszystkim uwagę fakt, że wiele parametrów charakteryzujących kwasy huminowe koreluje z wartościami stosunku TOC/TN (parametr wskazujący na źródło materii organicznej) oraz z zawartością barwników w osadach dennych (PKA). Przede wszystkim z parametrami charakteryzującymi osady dennie skorelowana jest zawartość azotu w cząsteczkach kwasów, co odzwierciedla skład pierwiastkowy i intensywność pasm 1540 i 1600–1680 cm^{-1} w widmach IR oraz zawartość struktur pochodzenia barwnikowego, którą obrazują wartości czwartych pochodnych ($D4_{404}$ i $D4_{660}$).

Tabela 8. Parametry termicznego rozkładu kwasów huminowych

Table 8. Parameters of thermal decomposition of humic acids

Jeziro	Wartości	DTA _{exo1} /DTG _{exo1}	DTA _{exo2} /DTG _{exo2}	Q	Z
Jeziorak	zakres	4,39–5,47	5,08–5,34	4,73–5,40	0,95–1,22
	średnia	5,07	5,18	5,12	1,06
Stęgwica	zakres	6,45–7,06	4,09–4,34	5,28–5,37	1,24–1,36
	średnia	6,80	4,18	5,33	1,28
Zielone	zakres	5,63–6,18	4,22–4,51	5,04–5,17	0,89–1,05
	średnia	5,82	4,37	5,10	0,97
Silm	zakres	5,54–6,11	4,22–4,99	5,00–5,27	0,96–1,03
	średnia	5,79	4,49	5,14	0,99
Kolmowo	zakres	5,53–6,27	3,83–4,11	4,74–5,12	0,97–1,13
	średnia	5,86	3,97	4,90	1,04
<i>NUR (p<0,05)</i>		<i>0,716</i>	<i>0,423</i>	<i>n.i.</i>	<i>0,161</i>

Tabela 9. Wartości istotnych współczynników korelacji ($p<0,05$) dla analizowanych parametrów kwasów huminowych i osadów dennych

Table 9. Values of significant correlation coefficients ($p<0.05$) for the analysed parameters for humic acids and bottom sediments

Parametry kwa- sów huminowych	Parametry osadów dennych			
	IC	TOC/TN	pH	PKA
C	–	0,72	–	-0,74
H	–	-0,55	–	–
N	0,72	-0,88	0,82	0,72
H:C	–	-0,68	–	0,65
N:C	0,65	-0,88	0,76	0,78
O:H	–	–	-0,54	–
D4 ₄₀₄	–	-0,77	–	0,80
D4 ₆₆₀	–	-0,76	–	0,79
A ₂₈₀	–	0,69	-0,54	-0,62
A ₄₆₅	–	0,67	-0,58	-0,57
A _{2/6}	–	0,66	–	-0,78
A _{4/6}	–	0,76	-0,52	-0,82
DTA _{exo1} /DTG _{exo1}	–	0,72	-0,62	-0,61
DTA _{exo2} /DTG _{exo2}	–	–	–	0,62
Q	-0,54	–	-0,55	–
1600–1680 cm ⁻¹	–	-0,75	0,59	0,69
1540 cm ⁻¹	0,52	-0,80	0,68	0,75
1440–1460 cm ⁻¹	0,55	-0,74	0,68	0,56

– nie występuje.

4. PODSUMOWANIE

Wcześniejsze badania osadów [Cieśliewicz 2011] wykazały zróźnicowanie ich właściwości fizykochemicznych w odniesieniu do zawartości całkowitego węgla organicznego, węglanów i stężenia zachowanych w nich barwników roślinnych. Z mieszaniny związków organicznych zawartych w osadach dennych formowane są kwasy huminowe w drodze złożonych przemian diagenetycznych i dlatego ich skład oraz właściwości są unikalne i charakterystyczne dla każdego zbiornika. Procesy zachodzące podczas diagenetyzacji nie są jeszcze do końca poznane i wyjaśnione.

Kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów dennych badanych jezior charakteryzował przede wszystkim zróźnicowany skład pierwiastkowy, w tym zróźnicowana zawartość węgla, wahająca się od 28,46 do 32,95%, zawartość azotu od 2,63 do 3,84% oraz odmienne właściwości spektrometryczne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego.

Przebieg widm UV-VIS sugeruje, że do cząsteczek kwasów huminowych włączane są struktury pochodzenia barwnikowego, o czym może świadczyć obecność dodatkowych pasm absorpcji przy długościach fal około 404 i około 660 nm. Intensywność tych pasm, wyrażona w postaci 4-pochodnej, była istotnie dodatnio skorelowana z intensywnością pasma 1540 cm^{-1} w widmach wykonanych w zakresie podczerwieni, które jest związane z obecnością grup zawierających azot.

Preparaty kwasów huminowych charakteryzowało niewielkie zróźnicowanie właściwości termicznych. W większości kwasów materiał ulegający destrukcji w pierwszej reakcji egzotermicznej charakteryzowała wyższa wartość energetyczna w porównaniu z materiałem podlegającym destrukcji w drugiej reakcji egzotermicznej, całościowo jednak kwasy huminowe nie różniły wartością energetyczną (parametr Q).

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że właściwości kwasów huminowych formowanych w osadach badanych jezior charakteryzowało mniejsze zróźnicowanie niż można by się spodziewać, biorąc pod uwagę zróźnicowane właściwości osadów dennych. Jest to szczególnie widoczne w odniesieniu do kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów jezior Jeziorak, Zielone, Silm i Kolmowo. Nie ulega wątpliwości natomiast, że całkowicie odmienne kwasy huminowe (KH) w porównaniu do kwasów huminowych z pozostałych jezior charakteryzowały jezioro Stęgwica, co jest prawdopodobnie spowodowane przez dopływające do jeziora rozpuszczone substancje humusowe pochodzenia lądowego. Potwierdzają to takie właściwości kwasów huminowych jak niskie wartości stosunku H:C, monotonicznie malejący przebieg widm UV-VIS i związane z tym niskie wartości 4-pochodnych oraz wysokie wartości stopnia utlenienia wewnętrznego (ω).

PIŚMIENNICTWO

- CHEN Y., SENESI N., SCHNITZER M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal* 41: 352–358.
- CIEŚLEWICZ J. 1999. Parametry jakościowe kwasów huminowych osadów dennych jezior o zróżnicowanym zagospodarowaniu zlewni. Rozprawa doktorska. Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz (maszynopis).
- CIEŚLEWICZ J. 2011. Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych osadów dennych pięciu jezior Pojezierza Iławskiego (część I). *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 50: 156–169.
- CIESLEWICZ J., GONET S.S. 2004. Properties of humic acids as biomarkers of lake catchment management. *Aquatic Sciences* 66: 178–184.
- CIESLEWICZ J., NIEDZWIECKI E., PROTASOWICKI M., GONET S.S. 1997. Humus properties of bottom sediments from the Szczecin Lagoon (North–West Poland); w: Drozd J., Gonet S.S., Senesi N., Weber J. (eds.), *Proceedings of the 8th Meeting of the International Humic Substances Society*: 553–560.
- DOBIES A., PLANTER M. 1998. Stan czystości wybranych jezior Parku Krajobrazowego Pojezierza Iławskiego. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Olsztyn.
- DZIADOWIEC H., GONET S.S., PLICHTA W. 1994. Properties of humic acids of Arctic tundra soils in Spitsbergen. *Polish Polar Research* 15(1–2): 71–81.
- DZIEDZIC J. 1979. Szata roślinna i kartografia. Sprawozdanie z prac wykonanych w 1979 roku w ramach projektu R–III–15. Zakład Taksonomii Roślin, UMK Toruń.
- FOOKEN U., LIEBEZEIT G. 2000. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. *Marine Geology* 164: 173–181.
- GONET S.S. 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawy Nr 33. Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz.
- GONET S.S., CIESLEWICZ J. 1998. Differential thermal analysis of sedimentary humic acids in the light of their origin. *Environment International* 24: 629–636.
- ISHIWATARI R. 1967. Infrared absorption at 1540 cm⁻¹ of humic acids from recent lake sediment. *Geochemical Journal* 1: 61–70.
- ISHIWATARI R. 1973. Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. *Chemical Geology* 12: 113–126.
- ISHIWATARI R. 1985. Geochemistry of humic substances in lake sediments. W: McKnight D.M. (ed.). *Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization*. John Wiley and Sons, New York.
- JĄNCZAK J. (red.) 1997. Atlas jezior Polski. Wydawnictwo Naukowe Bogucki, Poznań; tom II.

- JARMUŹ M. 1987. Hydrobiologiczna charakterystyka alloiotroficznego jeziora Stęgwica. Praca magisterska. Zakład Hydrobiologii UMK, Toruń.
- KAZICYNA L.L., KUPLETSKA N.B. 1974. Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. PWN, Warszawa.
- KLAVINS M., APSITE E. 1997. Sedimentary humic substances from lakes in Latvia. *Environment International* 23(6): 783–790.
- KONONOVA M.M., ALEKSANDROVA I.V. 1973. Formation of humic acids during plant residue humification their nature. *Geoderma* 26: 711–716.
- KUMADA K. 1987. Chemistry of soil organic matter. *Developments in Soil Science* 17. Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier Amsterdam.
- Manual of Lambda 20 – UV/VIS Spectrometer operation and parameter description.** 1996. Perkin–Elmer Corporation, USA.
- MEYERS P.A., LALLIER–VERGES E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372.
- MIKLEWSKA J., GOŁĘBIEWSKA D. 1993. Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV-VIS. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 411: 213–220.
- NIEMEYER J., CHEN Y., BOHUAG J.M. 1992. Characterisation of humic acids, compost, and peat by diffuse reflectance fourier–transformation infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 56: 135–140.
- POVOLEDO D., MURRAY D., PITZE M. 1975. Pigments and lipids in the humic acids of some Canadian lake sediments; w: Povoledo D., Golterman H.L. (eds.), *Humic Substances, Their Structure and Function in the the Biosphere*. Centre for Agricultural Publications and Documentation, Wageningen: 233–258.
- RAMUNNI A., AMALFITANO C., PIGNALOSA V. 1994. Lignin contents in relation to humification of farmyard manure, wheat straw and green horse been; w: Senesi N., Miano T.M. (eds.), *Humic substances in the global environment and Implications on human health*. Elsevier Amsterdam: 493–509.
- ROBBINS J.A., EDGINGTON D.N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 39: 285–304.
- SCHNITZER M., SKINNER S.I.M. 1968. Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Science* 105(6): 392–396.
- VAN KREVELEN D.W. 1950. Graphical–statistical method for investigation of the structure of coal. *Fuel* 26: 269–284.
- ZDANOV J.A. 1965. Srednija stепен okislenija ugleroda i aminokislot. *Biochimija* 30: 1257–1259.