

Joanna Cieślewicz\*

## ZRÓŻNICOWANIE WŁAŚCIWOŚCI KWASÓW HUMINOWYCH WYBRANYCH JEZIOR WELSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO

### HETEROGENEOUS PROPERTIES OF HUMIC ACIDS FROM SELECTED LAKES IN WEL LANDSCAPE PARK

**Słowa kluczowe:** osady dennie, kwasy huminowe, właściwości spektrometryczne, podatność na utlenianie.

**Keywords:** bottom sediments, humic acids, spectrometric properties, susceptibility to oxidation.

#### Streszczenie

Prezentowane opracowanie miało na celu porównanie właściwości kwasów huminowych pochodzących z osadów dennych trzech jezior: Grądy, Tarczyńskie i Jeleń. Jeziora te położone w obrębie Welskiego Parku Krajobrazowego, zlokalizowanego na Pojezierzu Chełmińsko-Dobrzyńskim. Osady dennie pobrano w trzech punktach z każdego jeziora. W uzyskanym materiale oznaczono zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC), węgla nieorganicznego (IC), azotu ogółem (TN) 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 spektrometryczne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-VIS) i podczerwieni (IR). Oznaczono również podatność kwasów huminowych na utlenianie 1,5% roztworem ditlenku diwodoru.

Uzyskane próbki osadów charakteryzowały zróżnicowane właściwości fizykochemiczne. Zawartość całkowitego węgla organicznego w osadach wahała się od 114,3 do 224,9 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>, natomiast azotu ogółem od 8,0 do 20,3 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>. Wyekstrahowane z osadów dennych kwasy huminowe charakteryzowały przede wszystkim silnie zróżnicowane właściwości spektrometryczne zarówno w zakresie UV-VIS, jak i IR oraz zróżnicowana podatność na utlenianie.

---

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

Przeprowadzone badania wykazały, że największa średnia wartość absorpcji właściwej ( $SUVA_{254}=38,69 \text{ l}\cdot(\text{g}\cdot\text{cm})^{-1}$ ) oraz największa podatność na utlenianie ( $\Delta A_{465}=82,87\%$ ) charakteryzowała kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów dennych jeziora Jeleń. Jednocześnie kwasy te charakteryzowały najniższe średnie wartości 4-pochodnych ( $D4_{404}=3,33$  i  $D4_{660}=1,03$ ) oraz najmniejsza intensywność analizowanych pasm w zakresie podczerwieni. Otrzymane wyniki wskazują, że kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów jeziora Jeleń charakteryzowały zdecydowanie odmienne właściwości w porównaniu z kwasami huminowymi (KH) z jezior Grądy i Tarczyńskie. Otrzymane wyniki potwierdziły także wcześniejsze obserwacje, że kwasy huminowe bogate w struktury pochodzenia barwnikowego, o czym świadczą wysokie wartości 4-pochodnych, są bardziej odporne na procesy utleniania chemicznego.

### Summary

The study aimed at comparing the properties of humic acids from bottom sediments of lakes: Grądy, Tarczyńskie and Jeleń. These lakes are situated within the Wel Landscape Park located in the Chełmno-Dobrzyń Lake District. Bottom sediments were collected at three points of each lake. The following parameters were determined in the obtained material: the content of total organic carbon (TOC), inorganic carbon (IC), total nitrogen (TN) and pH. The fraction of humic acids (HA) was extracted from bottom sediments using 0.5 M NaOH. The obtained preparations were analysed in respect of elemental composition; also their thermal and spectrometric properties were determined in ultraviolet and visible light (UV-VIS), and in infrared (IR). In addition, susceptibility of humic acids to oxidation 1.5% was determined using dihydrogen dioxide solution.

The obtained sediment samples were characterised by heterogeneous physicochemical properties. The content of total organic carbon in sediments ranged from 114.3 to 224.9  $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{dw}}^{-1}$ , and the content of total nitrogen – from 8.0 to 20.3  $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{dw}}^{-1}$ . Humic acids extracted from bottom sediments were mainly characterised by highly heterogeneous spectrometric properties, both within the UV-VIS range and IR, as well as by diversified susceptibility to oxidation.

The conducted research revealed that humic acids extracted from bottom sediments of Lake Jeleń were characterised by the highest average value of specific absorbance ( $SUVA_{254}=38.69 \text{ l}\cdot(\text{g}\cdot\text{cm})^{-1}$ ) and are most susceptible to oxidation ( $\Delta A_{465}=82.87\%$ ). At the same time, these acids had the lowest average values of 4-derivatives ( $D4_{404}=3.33$  and  $D4_{660}=1.03$ ), and the lowest intensity of the analysed bands in infrared.

The obtained results indicate that humic acids extracted from sediments of Lake Jeleń were characterised by considerably different properties compared to HAs from Lake Grądy and Lake Tarczyńskie. The obtained results also confirmed the previous observations that humic acids rich in structures of pigment origin (which is evidenced by high values of 4-derivatives) are more resistant to processes of chemical oxidation.

## 1. WPROWADZENIE

Na dnie zbiorników deponowana jest materia organiczna pochodząca z produkcji pierwotnej zachodzącej w jeziorze (materia autochtoniczna) oraz materia donoszona ze zlewni (materia allochtoniczna). Pochodzenie materii organicznej determinuje jej skład chemiczny i podatność na rozkład. W autochtonicznej materii organicznej dominuje podatny na rozkład detrytus pochodzący z glonów. W porównaniu z materią organiczną pochodzenia lądowego charakteryzują go niskie wartości stosunku węgla do azotu oraz brak odpornych na rozkład lignin i mniejsza zawartość celulozy [Meyers i Ishiwatari 1995; Meyers i Lallier-Verges 1999].

Na drodze przemian diagenetycznych z wyjściowej materii organicznej syntetyzowane są substancje humusowe, które mogą stanowić, w zależności od wieku osadów, od 70 do 90% materii organicznej [Ishiwatari 1967]. Procesy formowania substancji humusowych nie są do końca poznane i wyjaśnione, przy czym w znacznie większym stopniu poznane są substancje humusowe rozpuszczone w wodach niż występujące w osadach dennych.

Ważnym komponentem materii organicznej osadów dennych są barwniki roślinne i produkty ich przemian. Od warunków panujących w wodach i osadach jeziornych zależy, w jakim stopniu są one zachowywane [Povoledo 1975].

Zróżnicowany i unikalny przebieg przemian diagenetycznych zachodzących w jeziorach, nawet położonych w bliskim sąsiedztwie, powoduje, że formowane kwasy huminowe (KH) mają niepowtarzalny charakter i właściwości.

Celem niniejszej pracy było porównanie właściwości kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów dennych trzech jezior położonych w obrębie Welskiego Parku Krajobrazowego. Niniejsza praca stanowi kontynuację publikacji zatytułowanej „Heterogeneity in properties of bottom sediments in selected lakes of the Wel Landscape Park” [Cieśliewicz i Operacz 2010], z tego względu tematykę związaną z metodami badań i właściwościami fizykochemicznymi osadów dennych przedstawiono w formie skróconej.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Do badań wytypowano trzy jeziora położone na terenie Welskiego Parku Krajobrazowego, położonego na Pojezierzu Chełmińsko-Dobrzyńskim [Kondracki 2000]. Park ten utworzono w celu ochrony rzeki Wel, jej doliny oraz jezior, przez które rzeka Wel przepływa. Obejmuje bardzo zróżnicowany pod względem krajobrazowym i przyrodniczym teren o powierzchni prawie 25 tys. ha [Główczyński i in. 2010] i jest on otoczony czterema innymi parkami krajobrazowymi: od strony południowej sąsiaduje z Parkiem Górznieńsko-Lidzbarskim, na północy z oddalonym o kilka kilometrów Parkiem Krajobrazowym Wzgórz Dylewskich, po stronie zachodniej Welskiego Parku Krajobrazowego (WPK) znajduje się Brodnicki Park Krajobrazowy, natomiast w kierunku północno-zachodnim Park Krajobrazowy Pojezierza Iławskiego.

Jeziora Grądy i Tarczyńskie to typowe jeziora rynnowe, z urozmaiconą linią brzegową. Przez oba jeziora przepływa rzeka Wel. W zlewni jeziora Grądy, obejmującej obszar 239 ha, dominują grunty orne i lasy (89 i 70 ha, odpowiednio). Zlewnia jeziora Tarczyńskiego, której powierzchnia wynosi 306 ha obejmuje głównie łąki i lasy odpowiednio – 135 ha i 113 ha. Jezioro Jeleń natomiast jest częścią dużego zagłębienia bezodpływowego. Od strony zachodniej graniczy z torfowiskiem przejściowym (Bagno Koziana – rezerwat przyrody o powierzchni 55 ha), dochodzącym do samego jeziora, od strony wschodniej zaś z kwaśnym torfowiskiem wysokim. Powierzchnia zlewni jeziora wynosi 109,7 ha i obejmuje przede wszystkim grunty orne i łąki – odpowiednio 66 i 30 ha.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe dane morfometryczne badanych jezior oraz głębokości jezior w miejscach poboru próbek osadów dennych. Próbki z warstwy powierzchniowej osadów (0–20 cm) pobrano czerpakiem Ekmana, w trzech punktach każdego jeziora. W powietrznie suchych próbkach oznaczono zawartość węgla całkowitego (TC), zawartość węgla nieorganicznego (IC) i azotu ogółem (TN). Na podstawie uzyskanych wyników obliczono zawartość całkowitego węgla organicznego ( $TOC=TC-IC$ ) i wartość stosunku  $TOC/TN$  oraz określono typ i rodzaj osadów dennych. Oznaczono również wartość pH osadów w wodzie (10g osadu + 50cm<sup>3</sup> wody).

**Tabela 1.** Podstawowe dane morfometryczne jezior [Jańczak 1997] oraz głębokość w miejscu pobrania próbek osadów (GPP)

**Table 1.** Basic morphometric data of the lakes [Jańczak 1997] and the depth of sediment-samples' collections (GPP)

Jezioro	Powierzchnia [ha]	Objętość [10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> ]	Głębokość [m]	Długość [m]	Szerokość [m]	GPP [m]	Symbol próbki
Grądy	112,7	5273,7	9,1	4850	400	2,2	G1
						4,0	G2
						6,5	G3
Tarczyńskie	163,8	6147,8	9,2	2700	850	1,2	T1
						3,6	T2
						7,5	T3
Jeleń	31,3	422,4	1,6	1300	350	1,1	J1
						1,3	J2
						1,5	J3

Ekstrakcję kwasów huminowych przeprowadzono 0,5M roztworem NaOH, po uprzedniej dwukrotnej dekalcytacji 0,2M HCl [Schnitzer i Skinner 1968]. Wykonano analizę składu pierwiastkowego otrzymanych preparatów kwasów huminowych. Zawartość tlenu obliczono z różnicy:  $O=100\%-(C+H+N)$ . Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono wartości stosunków atomowych oraz stopień utlenienia wewnętrznego ( $\omega$ ), ze wzoru [Żdanow 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 w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego oznaczono w 0,004-procentowych roztworach kwasów huminowych w 0,05M NaOH, przed i po reakcji utlenianiem 1,5-procentowym roztworem  $H_2O_2$ , spektrometrem Lambda 20 firmy Perkin-Elmer:

- dla roztworów wyjściowych na podstawie otrzymanych wartości obliczono wartości stosunków absorbancji  $A_{2/4}$  ( $A_{280}/A_{465}$ ),  $A_{2/6}$  ( $A_{280}/A_{665}$ ) i  $A_{4/6}$  ( $A_{465}/A_{665}$ ) oraz absorbancję właściwą przy długości fali 254 nm (Specific UV Absorbance – SUVA) [Perchuć i Jaroszewska 2007; Mołczan i in. 2006]. Widma wyjściowe zostały znormalizowane i zróżniczkowane. Zastosowanie 4-pochodnej (D4) umożliwiła uwypuklenie subtelných różnic w przebiegu widm, w kwasach huminowych pochodzenia wodnego często bowiem stwierdza się występowanie lokalnych maksimów absorpcji przy długościach fal 404 i 660 nm [Cieslewicz i Gonet 2004; Gołębiowska 2004; Manual of Lambda 20 – UV/VIS 1996].
- dla roztworów po utlenianiu ditlenkiem diwodoru na podstawie wartości absorbancji otrzymanych dla alkalicznych roztworów kwasów huminowych obliczono zmniejszenie wartości absorbancji roztworów humianów, który przedstawiono jako procent wyjściowej absorbancji roztworu ( $\Delta A^{ox}$ ):

$$\Delta A_{465}^{ox} = [(A_{465} - A_{465}^{ox})/A] \cdot 100\% \quad (\text{równanie 2})$$

gdzie:

$A_{465}$  – wartość absorbancji roztworu wyjściowego przy długości fali 465 nm,

$A_{465}^{ox}$  – wartość absorbancji roztworu po utlenieniu przy długości fali 465 nm.

Dla analizowanych preparatów kwasów huminowych wykonano także widma w zakresie podczerwieni dla tabletek 3 mg kwasów huminowych w 800 mg KBr, spektrometrem Spectrum BX firmy Perkin-Elmer. Następnie określono intensywność 7 podstawowych pasm:

- pasmo w zakresie liczb falowych 2920 –2960  $cm^{-1}$  – uwarunkowane obecnością grup  $-CH_3$  i  $=CH_2$ ,
- pasmo w zakresie liczb falowych 1600 –1680  $cm^{-1}$ , związane z występowaniem drgań rozciągających  $C=O$ (1630–1680  $cm^{-1}$ ), a także drgań pochodzących od grup  $C=N$  oraz  $C=C$ , sprzężonych z grupa karbonylową,
- pasmo 1540  $cm^{-1}$  – determinowane obecnością grup amidowych,
- pasmo w zakresie liczb falowych 1440 –1460  $cm^{-1}$ , odpowiadające drganiom deformacyjnym grup  $-CH_3$  i  $=CH_2$ ,
- pasmo 1380  $cm^{-1}$ , odpowiadające drganiom rozciągającym grup  $C - O$  oraz deforma-

- cyjnym – OH w kwasach karboksylowych,
- pasmo 1200–1280  $\text{cm}^{-1}$  determinowane obecnością grup C–O fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów,
  - pasmo 1030–1080  $\text{cm}^{-1}$ , związane z obecnością polisacharydów, można je także wiązać z obecnością grup –OCH<sub>3</sub>, występujących w ligninach, i OH w alkoholach [Gonet 1989; Kazicyna i Kupletska 1974; Niemeyer i in. 1992].

Intensywność pasm przestawiono w jednostkach umownych.

Dla otrzymanych wyników przeprowadzono analizę wariancji doświadczeń jednoczynnikowych 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 ich stężenia stwierdzono w próbkach osadów z jeziora Jeleń. Obliczone wartości stosunku TOC/TN wskazują, że materiał pochodzenia glonowego miał stosunkowo duży udział w puli materii organicznej osadów. Wyjątek stanowi próbka pochodząca z Jeziora Tarczyńskiego, która została pobrana w pobliżu wpływu do tego jeziora rzeki Wel.

Wysoka wartość stosunku TOC/TN (18,98) wskazuje, że deponowane w tym rejonie jeziora osady są zasilane w dużej mierze materia organiczną pochodzenia lądowego. Na podstawie procentowych udziałów materii organicznej, węglanu wapnia i części mineralnej bezwęglanowej osady denne jeziora Jeleń zostały zaklasyfikowane jako organiczne (rodzaj gytia drobnodetrytusowa), osady pozostałych dwóch jezior natomiast jako węglanowe (rodzaj gytia ilasto-wapienna) [Cieślewicz i Operacz 2010].

**Tabela 2.** Podstawowe parametry fizykochemiczne osadów dennych

**Table 2.** Basic physicochemical parameters of bottom sediments

Parametr	TOC [ $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{sm}}^{-1}$ ]	IC [ $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{sm}}^{-1}$ ]	TN [ $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{sm}}^{-1}$ ]	TOC/TN	pHH <sub>2</sub> O
zakres wartości	114,3–224,9	0,0–51,3	8,0–20,3	11,00–18,98	5,43–7,37
NUR (p<0,05)	45,78	22,77	5,03	n.i.	–

#### 3.2. Kwasy huminowe uformowane w osadach dennych

Podstawowym parametrem charakteryzującym kwasy huminowe jest ich skład pierwiastkowy. Analizowane próbki kwasów wykazywały nieistotnie statystycznie zróżnicowanie składu pierwiastkowego (tab. 3). Średnio najmniejsza zawartość węgla i tlenu (odpo-

wiednio 30,89 i 15,36%) oraz największa zawartość wodoru i azotu (odpowiednio 50,45 i 3,30%) charakteryzowała kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów jeziora Grądy. Stosunkowo duża zawartość węgla w kwasach huminowych wyekstrahowanych z osadów jeziora Jeleń może świadczyć o silnym oddziaływaniu materii organicznej docierającej ze znajdujących się w pobliżu torfowisk na właściwości osadów dennych i formowanych w tym środowisku kwasów huminowych.

Zawartość węgla w kwasach huminowych była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością całkowitego węgla organicznego w osadach dennych ( $r=0,70$ ,  $p<0,05$ ). Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że analizowane kwasy huminowe różnią się istotnie jedynie wartościami stosunku H:C. Największa średnia wartość tego stosunku charakteryzowała kwasy huminowe pochodzące z osadów jeziora Grądy.

Na podstawie wartości stosunku H:C można wnioskować o dojrzałości kwasów huminowych. Mniejsze wartości tego stosunku wskazują na wyższą „aromatyczność” kwasów huminowych, a tym samym na ich większą dojrzałość. Według Van Krevelena [1950] przedział tych wartości od 0,7 do 1,5 odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z łańcuchami alifatycznymi, zawierającymi do 10 atomów węgla, natomiast wartości od 1,5 do 1,7 odpowiadają węglowodorom acyklicznym.

Obliczone wartości stosunków N:C, O:C, O:H oraz stopnia utlenienia wewnętrznego nie były istotnie zróżnicowane. Ujemne wartości stopnia utlenienia wewnętrznego są charakterystyczne dla kwasów huminowych formowanych w środowisku wodnym i wskazują, że podczas zachodzących przemian diagenetycznych w osadach panowały warunki anerobowe. Należy zwrócić uwagę, że jedna z próbek kwasów huminowych pochodzących z Jeziora Tarczyńskiego zdecydowanie odbiegała swymi właściwościami od pozostałych dwóch próbek z tego jeziora. Przede wszystkim charakteryzowała ją bardzo niska wartość stosunku H:C, wynosząca 1,27 oraz dodatnia wartość stopnia utlenienia wewnętrznego. Małe wartości stosunku H:C i dodatnie wartości stopnia utlenienia wewnętrznego są charakterystyczne dla kwasów huminowych formowanych w warunkach aerobowych z materii organicznej pochodzenia lądowego. Analizowana próbka kwasów huminowych została wyekstrahowana z osadów dennych pobranych w pobliżu ujścia do jeziora rzeki Wel. Stwierdzone zróżnicowanie właściwości świadczy, że dopływ w istotny sposób kształtuje zarówno właściwości deponowanych osadów dennych, jak formowanych w tym środowisku kwasów huminowych.

Zwykle widma UV-VIS alkalicznych roztworów kwasów huminowych charakteryzuje przebieg monotonicznie malejący i występowanie niewielkiej infleksji przy długości fali 280 nm, związanej z obecnością struktur pochodzenia ligninowego [Kononowa i Aleksandrova 1973]. Wartość absorbancji przy długości fali 465 nm jest wiązana z zawartością materii organicznej w początkowym stadium rozkładu, podczas gdy przy długości fali 665 nm odzwierciedla zwykle udział materii organicznej o wysokim stopniu humifikacji [Chen i in. 1977]. W widmach kwasów huminowych formowanych w środowisku wodnym, oprócz pa-



sma przy długości fali 280 nm, często występują dodatkowe pasma absorpcji przy długościach fal 404 i 660 nm. Obecność tych pasm jest wiązana z występowaniem w cząsteczkach kwasów huminowych struktur pochodzenia barwnikowego [Cieslewicz i Gonet 2004; Povoledo i in. 1975]. Występowanie tych pasm powoduje zawyżanie wartości absorbancji przede wszystkim przy długości fali 665 nm oraz znaczące zmiany w wartościach stosunków absorbancji  $A_{2/6}$  i  $A_{4/6}$ .

Istotnie najwyższe średnie wartości absorbancji przy długościach fal 280, 465 i 665 nm oraz najwyższe wartości absorbancji właściwej ( $SUVA_{254}$ ) charakteryzowały kwasy huminowe wyekstrahowane z osadów jeziora Jeleń. Roztwory alkaliczne tych kwasów charakteryzowały także najniższe wartości czwartych pochodnych ( $D_{404}$  i  $D_{660}$ ) (tab. 4). Na tej podstawie można więc stwierdzić, że warunki panujące w osadach tego jeziora sprzyjają formowaniu dobrze wybarwionych kwasów huminowych, o niewielkim udziale struktur pochodzenia barwnikowego w ich cząsteczkach. Oznaczone wartości absorbancji przy trzech podstawowych długościach fal były istotnie dodatnio skorelowane z zawartością węgla w cząsteczkach kwasów huminowych ( $r_{280}=0,99$ ,  $r_{465}=0,98$  i  $r_{665}=0,80$ , przy  $p<0,05$ ). Obliczone wartości czwartych pochodnych były przede wszystkim istotnie dodatnio skorelowane z zawartością w cząsteczkach kwasów huminowych wodoru ( $D_{404} - r=0,85$  i  $D_{660} - r=0,88$ ,  $p<0,05$ ) i azotu ( $D_{404} - r=0,75$  i  $D_{660} - r=0,78$ ,  $p<0,05$ ). Nie ulega wątpliwości, że kwasy huminowe z jeziora Jeleń odbiegały swoimi właściwościami od stwierdzonych w jeziorach Grądy i Tarczyńskie. Kwasy te charakteryzowały również istotnie największe wartości stosunku  $A_{4/6}$  i najmniejsze wartości stosunku  $A_{2/4}$ . Duże wartości tych stosunków są charakterystyczne dla kwasów huminowych o niskim stopniu humifikacji oraz o dużej zawartości związków typu lignin. Przyjmuje się, że wartość absorbancji alkalicznych roztworów kwasów huminowych zależy od ich budowy chemicznej. Ze wzrostem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek oraz ich masy cząsteczkowej zwiększa się ich gęstość optyczna, a maleje wartość stosunku  $A_{4/6}$  ( $A_{465}/A_{665}$ ). Taka interpretacja może jednak być wykorzystywana tylko do typowych, glebowych kwasów huminowych. W kwasach huminowych pochodzenia „wodnego” analizę wyników utrudniają występujące w widmach UV-VIS dodatkowe pasma absorpcji przy około 404 i 660 nm.

Parametrem różnicującym właściwości kwasów huminowych (KH) jest też ich podatność na utlenianie. Do oceny podatności KH na utlenianie może służyć poddawanie ich działaniu roztworu ditlenku diwodoru, pod którego wpływem następuje destrukcja cząsteczek tych kwasów, co powoduje zmiany właściwości optycznych. Zmiany zachodzące pod wpływem utleniania mogą być spowodowane całkowitym utlenieniem cząsteczek i zmniejszeniem ich masy cząsteczkowej, zmianami jakościowymi i ilościowymi tlenowych grup funkcyjnych bądź selektywnym utlenianiem elementów struktury alifatycznej i aromatycznej. W badaniach prowadzonych nad glebowymi kwasami huminowymi stwierdzono, że po utlenianiu zmniejszają się wartości absorbancji roztworów [Gonet 1989]. Dotychczas w literaturze brak szerszych opracowań dotyczących zmian zachodzących po



**Tabela 3.** Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (w % atomowych) i wartości stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego ( $\omega$ )**Table 3.** Elemental composition of humic acids (in atom %) and the values of atomic ratios, and degree of internal oxidation ( $\omega$ )

Jezioro	C	H	N	O	H:C	N:C	O:C	O:H	$\omega$
Grądy	30,84–30,93*	49,90–50,72	3,27–3,34	15,08–15,89	1,61–1,64	0,106–0,108	0,49–0,51	0,30–0,32	-0,347±-0266
	30,89**	50,45	3,30	15,36	1,63	0,107	0,50	0,31	-0,318
Tarczyńskie	31,49–34,76	44,08–49,13	2,30–3,21	16,17–18,85	1,27–1,56	0,066–0,102	0,51–0,54	0,33–0,43	-0,227±+0,015
	32,73	47,17	2,89	17,20	1,45	0,089	0,52	0,37	-0,129
Jeleń	32,95–34,09	46,04–47,73	2,67–3,00	16,31–17,23	1,35–1,45	0,078–0,091	0,50–0,51	0,34–0,37	-0,185±-0,105
	33,70	46,64	2,79	16,47	1,38	0,083	0,50	0,36	-0,135
NUR, p<0,05	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,241	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

**Objaśnienia:** \* – zakres wartości,

\*\* – wartość średnia.

**Tabela 4.** Właściwości spektrometryczne alkalicznych roztworów kwasów huminowych w zakresie UV-VIS i ich podatność na utlenianie ( $\Delta A_{465}^{ox}$ )**Table 4.** Spectrometric properties alkali solutions of humic acids in UV-VIS range and their susceptibility to oxidation ( $\Delta A_{465}^{ox}$ )

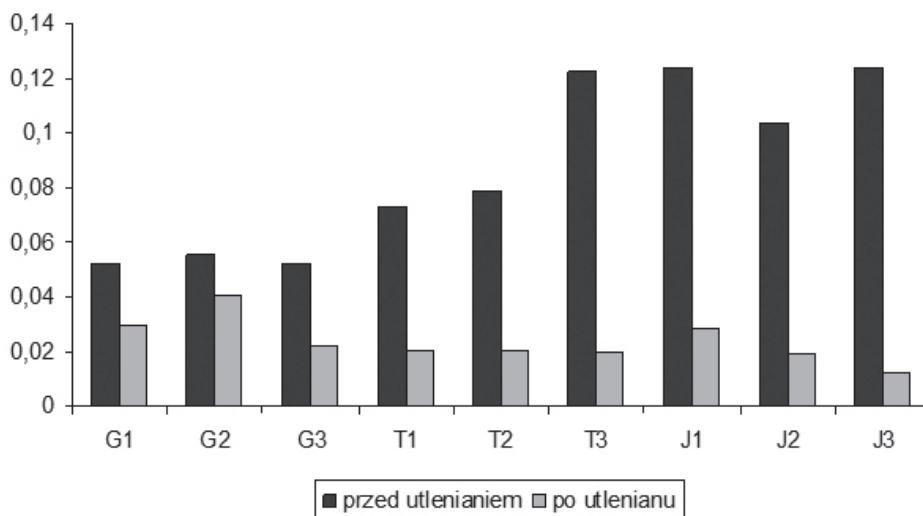
Jezioro	$A_{280}$	$A_{465}$	$A_{665}$	$D4_{404} \cdot 1000$	$D4_{660} \cdot 1000$	$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{3/6}$	$SUVA_{254}^{254}$ [l·(g·cm <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]	$\Delta A_{465}^{ox}$ [%]
Grądy	0,304–0,341*	0,0522–0,0556	0,0143–0,0182	23,1–52,2	3,8–8,4	5,82–6,13	16,70–23,85	2,87–3,89	18,57–21,03	27,06–57,55
	0,319**	0,0534	0,0156	35,83	5,93	5,97	20,45	3,42	19,61	42,48
Tarczyńskie	0,428–0,735	0,0727–0,1226	0,0167–0,0189	3,6–22,1	0,5–3,5	5,88–6,00	25,61–38,89	4,35–6,49	26,25–44,18	71,53–83,44
	0,543	0,0914	0,0176	15,67	2,47	5,93	30,48	5,13	32,98	76,24
Jeleń	0,592–0,696	0,1039–0,1238	0,0194–0,0233	1,3–5,1	0,7–1,6	5,62–5,70	29,86–32,07	5,31–5,71	34,89–40,62	77,14–90,06
	0,661	0,1172	0,0215	3,33	1,03	5,65	30,81	5,46	38,69	82,87
NUR, p<0,05	0,259	0,043	0,040	26,40	4,22	0,251	n.i.	1,89	15,02	25,65

**Objaśnienia:** \* i \*\* – jak w tabeli 3,

$\Delta A_{465}^{ox} = [(A_{465}^{ox})/A_{465}] \cdot 100\%$ .

reakcji utleniania w roztworach kwasów huminowych wyekstrahowanych z różnego typu osadów dennych.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wartości absorbancji roztworów przy długości fali 465 nm, zachodzące po reakcji utleniania. Najmniejsze zmiany stwierdzono w odniesieniu do kwasów huminowych pochodzących z jeziora Grądy. W porównaniu z kwasami huminowymi wyekstrahowanymi z osadów dennych jezior Grądy i Tarczyńskie kwasy huminowe pochodzące z osadów jeziora Jeleń charakteryzowała największa podatność na utlenianie, stanowiąca średnio 82,87%. Wartości podatności na utlenianie były istotnie ujemnie skorelowane z wartościami czwartych pochodnych ( $D4_{404}$  i  $D4_{660}$  –  $r=-0,74$ ,  $p<0,05$ ), co potwierdza wcześniejsze obserwacje, że kwasy huminowe zawierające w swej strukturze fragmenty pochodzenia barwnikowego są bardziej odporne na utlenianie (dane niepublikowane).



**Uwaga:** G1–J3 – jak w tabeli 1.

**Rys. 1.** Wartości absorbancji alkalicznych roztworów kwasów huminowych przy długości fali 465 nm przed i po utlenianiu

**Fig. 1.** The absorbance values of alkali solutions of humic acids before and after oxidation at the wavelength 465 nm

Analizowane próbki kwasów huminowych charakteryzowała istotnie różna intensywność podstawowych pasm w zakresie podczerwieni. Wśród nich największa intensywność charakteryzowała pasmo 1600–1680  $\text{cm}^{-1}$ , z maksimum przy około 1660  $\text{cm}^{-1}$  (grupy C=O, C=N oraz C=C). Małą intensywność wykazywały pasma 1380  $\text{cm}^{-1}$  (grupy C–O i –OH) i 1440–1460  $\text{cm}^{-1}$  (grupy  $-\text{CH}_3$  i  $=\text{CH}_2$ ). Pozostałe pasma były dobrze zaznaczone i cha-

rakteryzowała je istotnie różna intensywność w poszczególnych próbkach (tab. 5). Prowadzone wcześniej badania wskazały na występowanie korelacji między zawartością azotu w kwasach huminowych a intensywnością pasma 1540  $\text{cm}^{-1}$  [Ishiwatari 1967]. W odniesieniu do analizowanego materiału stwierdzono występowanie dodatniej korelacji istotnej pomiędzy zawartością azotu w kwasach huminowych i intensywnością pasma 1540  $\text{cm}^{-1}$  ( $r=0,67$ ,  $p<0,05$ ). Intensywność tego pasma była także istotnie dodatnio skorelowana z wartościami czwartych pochodnych ( $D4_{404} - r=0,78$  i  $D4_{660} - r=0,74$ ,  $p<0,05$ ) oraz wartością stosunku H:C ( $r=0,75$ ,  $p<0,05$ ).

**Tabela 5.** Intensywność głównych pasm absorpcji w zakresie podczerwieni (w jednostkach umownych)

**Table 5.** Intensity of main bands on IR-spectra (in arbitrary units)

Jezioro	Pasma [ $\text{cm}^{-1}$ ]						
	2920–2960	1600–1680	1540	1440–1460	1380	1200–1280	1030–1080
Grądy	28–30*	50–54	24–26	3–5	6–10	15–17	18–20
	29**	52	25	4	8	16	19
Tarczyńskie	27–30	52–54	17–26	4–6	4–7	16–18	15–19
	28	53	22	5	5	17	17
Jeleń	14–16	31–33	7–9	1–3	2–4	9–11	6–8
	15	32	8	2	3	10	7
NUR, $p<0,05$	3,24	3,54	6,94	2,51	4,09	2,51	3,54

**Objaśnienie:** \* i \*\* – jak w tabeli 3.

#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że osady jezior Grądy, Tarczyńskie i Jeleń charakteryzowały zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, między innymi zawartość całkowitego węgla organicznego i węglanów, wartości pH oraz zawartość zachowanych barwników roślinnych i produktów ich przemian. W drodze przemian diagenetycznych formowane są z wyjściowej materii organicznej substancje humusowe. Ich skład i właściwości są determinowane właściwościami wyjściowej materii organicznej oraz warunkami panującymi w środowisku wodnym. Wyekstrahowane kwasy huminowe charakteryzował zróżnicowany skład pierwiastkowy, chociaż różnice te nie były istotne statystycznie. Jednak przeprowadzone dalsze szczegółowe analizy wykazały, że charakteryzują się odmiennymi właściwościami spektrometrycznymi zarówno w zakresie UV-VIS, jak i IR oraz zróżnicowaną podatnością na utlenianie. Przebieg widm UV-VIS sugeruje, że do cząsteczek kwasów huminowych są włączane struktury pochodzenia barwnikowego, o czym może świadczyć obecność dodatkowych pasm absorpcji przy długościach fal około 404 i około 660 nm, przy czym najmniejszą intensywność stwierdzono w kwasach huminowych (KH)

z jeziora Jeleń. Intensywność tych pasm wyrażona w postaci 4-pochodnej była istotnie dodatnio skorelowana z intensywnością pasma  $1540\text{ cm}^{-1}$  w widma wykonanych w zakresie podczerwieni, które jest związane z obecnością grup zawierających azot.

Podsumowując – kwasy huminowe z wyekstrahowane z osadów dennych jeziora Jeleń charakteryzowały odmienne właściwości w porównaniu z kwasami huminowymi KH z jezior Grądy i Tarczyńskie. Potwierdzają to takie właściwości kwasów huminowych, jak małe wartości stosunku H:C, małe wartości 4-pochodnych oraz duża podatność na utlenianie.

## PIŚMIENICTWO

- CHEN Y., SENESI N., M. SCHNITZER M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society American Journal* 41: 352–358.
- CIESLEWICZ J., GONET S.S. 2004. Properties of humic acids as biomarkers of lake catchment management. *Aquatic Science* 66: 178–184.
- CIEŚLEWICZ J., OPERACZ M. 2010. Heterogeneity in properties of bottom sediments in selected lakes of the Wel Landscape Park. *Limnological Papers* 5: 49–48.
- GŁÓWCZYŃSKI K., ZAŁUSKI T., HULANICKA E., MRÓZ A., SZCZEPAŃSKI M., KOSOWICZ M. 2010. Welski Park Krajobrazowy: Przewodnik przyrodniczy. Wydawnictwo Urbański, Lidzbark.
- GOŁĘBIEWSKA D. 2004. Spektrometria absorpcyjna w zakresie UV-VIS: parametry i sposoby analizy widm absorpcji związków humusowych. [W:] GOŁĘBIEWSKA D. (red.) *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*. Wydawnictwo AR, Szczecin.
- GONET S.S. 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawy nr 33. Wydawnictwo ATR, Bydgoszcz.
- ISHIWATARI R. 1967. Elementary composition of humic acids from lake sediments. *Chikyukagaku (Geochemistry)* 1: 7–14.
- ISHIWATARI R. 1985. Geochemistry of humic substances in lake sediments. [W:] MCK-NIGHT D.M. (ed.) *Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization*. John Wiley and Sons, New York.
- JAŃCZAK J. (red.) 1997. *Atlas jezior Polski, tom II*. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
- KAZICYNA L.L., KUPLETSKA N.B. 1974. *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*. PWN, Warszawa.
- KONDRACKI J. 2000. *Geografia regionalna Polski*. PWN, Warszawa.
- KONONOVA M.M., ALEKSANDROVA I.V. 1973. Formation of humic acids during plant residue humification and their nature. *Geoderma* 26: 711–716.
- Manual of Lambda 20 – UV/VIS**. 1996. Spectrometer operation and parameter description. Perkin-Elmer Corporation, USA.

- MEYERS P.A., ISHIWATARI R. 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. [W:] LERMAN A., IMBODEN D.M., GAT J.R. (eds.) *Physics and chemistry of lakes*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- MEYERS P.A., LALLIER-VERGES E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372.
- MOŁCZAN M., SZLACHTA M., KARPIŃSKA A., BIŁYK A. 2006. Zastosowanie absorbancji w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona środowiska* 4: 11–16.
- NIEMEYER J., CHEN Y., BOHUAG J.M. 1992. Characterization of humic acids, compost, and peat by diffuse reflectance fourier-transformation infrared spectroscopy. *Soil Science Society American Journal* 56: 135–140.
- PERCHUĆ M., JAROSZEWSKA M. 2007. Badania skuteczności wybranych procesów technologicznych w oczyszczaniu wody o dużej intensywności barwy. *Ochrona środowiska* 3: 29–33.
- 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.
- 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.
- ŻDANOW J.A. 1965. Sredniaja stepen okislenija ugleroda i aminokislot. *Biochimija* 30: 1257–1259.