

Agnieszka Pastuszko

SUBSTANCJA ORGANICZNA W GLEBACH

SOIL ORGANIC MATTER

Słowa kluczowe: substancja organiczna, połączenia mineralno-organiczne, kwasy fulwowe, kwasy huminowe, skład elementarny, grupy funkcyjne.

Keywords: organic matter, mineral-organic complex, fulvic acids, humic acids, elementary composition, functional groups.

Organic matter is one of the main components in the soils. Each type of soil is formed under different ecological conditions and has its own organic matter of the particular quantitative and qualitative composition as well as an organo-mineral complex. There are many theories on the formation of humic and fulvic acids in soils and their connection with the mineral component of soil. The research methods commonly used in the investigation of the structure of soil organic matter are IR spectroscopy, EPR spectroscopy, NMR spectroscopy.

1. WŁAŚCIWOŚCI SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB

Substancja organiczna jest uważana za podstawowy element kształtujący glebę. Każdy typ gleby powstający w odmiennych warunkach ekologicznych, posiada swoistą próchnicę, wyróżniającą się nie tylko składem ilościowym i jakościowym, ale również formą powiązania z mineralną częścią gleb. Związki humusowe w stosunku do fazy mineralnej gleby odznaczają się dużą dynamiką, są jednak na tyle trwałe, że można je traktować jako cechę diagnostyczną i kryterium typologiczne [Turski, Flis-Bujak 1980]. Charakter substancji organicznej oraz trwałość powstających kompleksów organiczno-mineralnych zależą od wielu czynników, m.in. od właściwości fizykochemicznych skały macierzystej oraz kierunku procesu glebotwórczego [Drozd i in. 1993, Iskrić i wsp. 1994, Kononowa 1968, Kusińska 1986]

Badania humusu glebowego i jego połączeń są istotne nie tylko z punktu widzenia poznawczego, ale także dlatego, że stanowią podstawę w ocenie żyzności i stopnia degradacji gleby.

Wszechstronne badania humusu glebowego, wykazały, że efekt humifikacji, którego końcowym produktem są związki humusowe zależy od wielu czynników biotycznych i abiotycznych [Kumada 1987, Licznar M. i wsp. 1993, Sastre i wsp. 1994,]. Między innymi Martin i wsp. [1998] opisali zależność między warunkami klimatycznymi a budową kwasów humusowych. Stwierdzono również wpływ typu gleby [Barančiková 1999] i gospodarki człowieka [Gonet 1989] na budowę i właściwości związków humusowych. Arhard i Schnitzer [cyt. za Martinem i wsp. 1997] oraz Licznar i wsp. [1998], donoszą o dominującej roli roślinności i warunków klimatycznych, głównie sumy opadów atmosferycznych, na właściwości związków humusowych. Wykazano także, że zmieniające się warunki wilgotnościowe i oksydo-redukcyjne przyczyniają się do intensywnych przeobrażeń substancji organicznej, szczególnie w glebach hydrogenicznych [Drozd 1986, Niklewska i wsp. 1991, Sapek A i wsp. 1991, Walczyna 1974].

W literaturze szczególną rolę w procesie mineralizacji i humifikacji przypisuje się działalności mikroorganizmów [Buurman, Delphine 1997, Kusińska, Kwasowski 1997, Makulec, Kusińska 1991]

Autorzy badający przebieg procesu humifikacji przedstawili wiele hipotez wyjaśniających tworzenie substancji humusowych. Koncepcja Aleksandrowej [1980] opiera się na twierdzeniu, że humifikacja jest procesem biochemiczno-oksydacyjnym. Przebiega również etapami, w których zachodzą reakcje rozkładu resztek roślinnych, metabolizmu mikroorganizmów, resyntezy cyklicznych połączeń aromatycznych, heteropolikondensacji, polimeryzacji i destrukcji związków próchnicznych. Utlenianiu ulegają nie monomery, lecz wysokomolekularne produkty rozpadu resztek roślinnych, w następstwie czego powstają kwasy huminowe. Według Flaiga [1968] kwasy huminowe są produktami tlenowej polimeryzacji substancji fenolowych pochodzenia ligninowego z aminokwasami. W pierwszym etapie humifikacji zachodzi utlenianie struktur ligninowych, następnie rozerwanie bocznych łańcuchów i wzrost grup karboksylowych, w drugim etapie następuje polimeryzacja. Katalizatorami procesu humifikacji są tlen, amoniak i oksydazy mikroorganizmów.

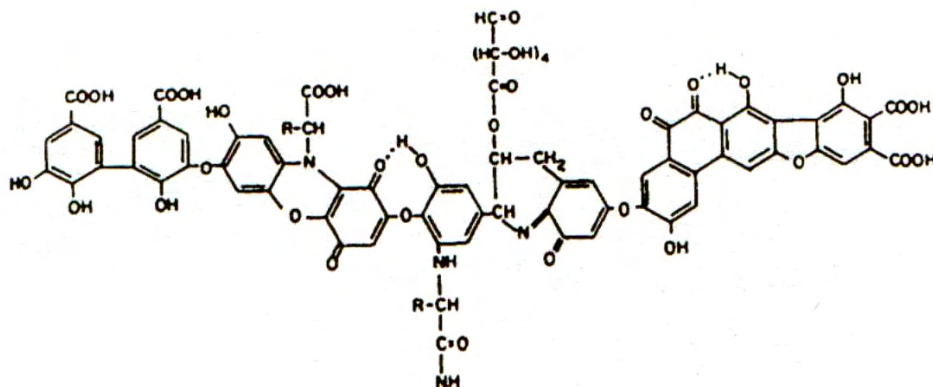
Niezależnie od przyjętej teorii powstawania związków humusowych, uważa się, że największą rolę w ich powstawaniu odgrywają związki fenolowe. Są one głównym składnikiem lignin, związków flawonowych roślin oraz powstają na drodze mikrobiologicznej biosyntezy z alifatycznych substratów. Według powszechnie przyjętej koncepcji cząsteczka kwasów humusowych zbudowana jest z micelli o charakterze polimerycznym [Gonet 1993]. Podstawową jej strukturę stanowią pierścienie aromatyczne, typu C_3-C_6 , połączone mostkami:-

O-, -N=, =NH, $-[CH_2]_n$, -S-, zawierające różne grupy funkcyjne m.in., COOH, OH, OCH_3 , =C=O i inne. Grupy te mogą występować zarówno przy węglu aromatycznym jak i przy alifatycznym.

Jednym z elementów opisujących właściwości kwasów humusowych jest badanie ich składu elementarnego. Według Kononowej [1968], Schnitzera, Kahna [1978] i Steelinka [1985] skład elementarny kwasów huminowych zależy od warunków siedliskowych, w których przebiega proces humifikacji [Kononowa 1968, Turski 1988]. Kononowa [1968] przyjmuje dla kwasów huminowych następujące wartości średnie ich składników: C – 52–62%, H – 3–3,5%, N – 3,5–5%, O – 30–39%. Kwasy fulwowe charakteryzuje większa zawartość tlenu i wodoru, a mniejsza węgla i azotu [Stevenson 1994]. Łakomiec [1970] uważa, że skład ilościowy pierwiastków elementarnych w kwasach fulwowych ulega znacznym wahaniom w zależności od poziomów genetycznych, z których te kwasy pochodzą. Ważnym elementem oceny struktury powstających kwasów huminowych jest analiza stosunków atomowych H/C, C/N, O/C. Stosunek atomowy H/C pozwala na ocenę stopnia skondensowania pierścieni aromatycznych. Według Van Krevelena [cyt. za Gonetem 1989] wartości około 0,3 są charakterystyczne dla związków o wysoko skondensowanych pierścieniach aromatycznych, wartości zaś około 0,7 dla węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych. Przedział 0,7–1,5 odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z łańcuchami alifatycznymi, zawierającymi do 10 atomów węgla, wartości natomiast 1,5–1,7 odpowiadają węglowodorom acyklicznym. Wielkość stosunku C/N i związany z nim stopień dojrzałości kwasów huminowych jest różnorodnie tłumaczony przez badaczy w piśmiennictwie naukowym. Dziadowiec [1979] stwierdziła zarówno zwężanie, jak i rozszerzanie się tego stosunku wraz z postępem humifikacji. Podobne wyniki otrzymali Turski i Chmielewska [1987], badając kwasy huminowe gleb brunatnoziemnych. Natomiast Turski [1988], Licznar M. i wsp. [1993] stwierdzili natomiast, na podstawie niższych wartościach wagowych C/N i C/H kwasów huminowych gleby deluwialnej brunatnej, mniejszy stopień skondensowania jądra aromatycznego i mniejszą dojrzałość tych kwasów w stosunku do kwasów huminowych gleby deluwialnej próchnicznej o wyższych wartościach stosunku C/N i C/H. Stosunek O/C oraz stopień utleniania wewnętrznego są wskaźnikami utlenienia cząsteczek kwasów huminowych [Giegużyńska 2002]. Decydujący wpływ na właściwości chemiczne kwasów humusowych ma również rodzaj i zawartość grup funkcyjnych w ich cząsteczkach. W kwasach huminowych wg Stevesona i Butlera [cyt. za Felbackem 1971] grupy COOH stanowią 11,2% całkowitej masy cząsteczki, fenolowe OH – 7,2%, alkoholowe OH – 3,9%, karbonylowe – 1,5% i metoksyłowe – 1,5%. Obecność tych grup warunkuje wiele właściwości kwasów humusowych; hydrofilność, kwasowy charakter, zdolność wymiany jonowej (grupy COOH i OH) i tworzenia połączeń mineralno-organicznych

[Flis-Bujak, Żukowska 2001]. Liczne badania [m in. Kusińska 1979, Yoshida, Kumada 1979] wskazują, że zawartość grup funkcyjnych i proporcje między nimi zależą od stopnia humifikacji kwasów humusowych. Na podstawie różnego pochodzenia kwasów huminowych [Turski, Chmielewska 1984] zaobserwowano, że w miarę postępu humifikacji przebiegającego w warunkach tlenowych bądź o wyższym pH zwiększa się w nich liczba grup COOH, maleje natomiast zawartość grup OH – fenolowych i alkoholowych, oraz grup OCH₃.

Substancje humusowe są polimolekularną i polidispersyjną mieszaniną polielektrolitów – sferokoloidów ulegającą ciągłym przemianom biochemicznym i chemicznym w glebie. Fakt ten uniemożliwia jednoznaczne określenie budowy ich cząsteczek. Wśród wielu hipotetycznych modeli struktury substancji humusowych [Gonet 1993] na uwagę zasługuje zaprezentowany na rys. 1 model Stevensona [1982].



Rys. 1. Model struktury kwasów humusowych według Stevensona
Fig. 1. Model of structure of humic acid by Stevenson

Główne elementy powyższej struktury to układy aromatyczne, wolne i związane grupy fenolowe, mostki tlenowe, grupy karboksylowe jako podstawniki pierścieni aromatycznych oraz łańcuchy peptydów i węglowodanów. Istotną rolę grup COOH w strukturze kwasów huminowych podkreślają również modele Buffla i wsp. [1977] oraz Schnitzera i Kahna [1972]. Duży wkład nad badaniami struktury kwasów humusowych wnieśli Schulten i wsp. [1991]. Według tych autorów podstawą giętkiej struktury kwasów humusowych są elementy alkilo-benzenowe, fenantrenowe i naftalenowe.

Powszechnie stosowane badania spektroskopowe w różnym zakresie widma – w podczerwieni, w ultrafiolecie i w świetle widzialnym – stanowią cenne uzupełnienie metod chemicznych w ustaleniu natury i charakteru kwasów próchnicowych [Bufo i wsp. 1994, Ciaviatta i wsp. 1997]. Badania te chociaż nie wyjaśniają

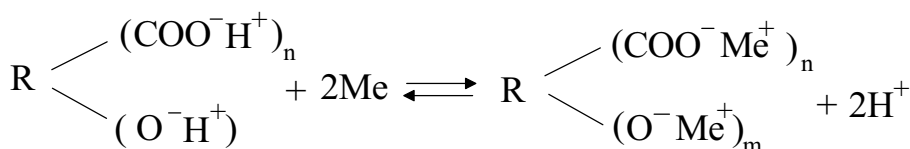
struktury chemicznej, pozwalają jednak na wyciągnięcie pewnych wniosków dotyczących istoty grup funkcyjnych i ich strukturalnego rozmieszczenia w kwasach próchnicowych [Fründ i wsp. 1989, Turski 1988]. Powyższe rozważania dotyczą badań kwasów próchnicowych oczyszczonych od składników popielnych różnymi metodami. W glebach tylko niewielka ilość substancji próchnicowych znajduje się w stanie wolnym, przeważnie są to związki próchniczo-mineralne.

2. POŁĄCZENIA MINERALNO-ORGANICZNE W GLEBACH

Charakter związków humusowych oraz budowa i trwałość kompleksów próchniczo-mineralnych w glebach są bardzo zróżnicowane. Ze względu na występowanie i mechanizm ich powstawania można je podzielić na następujące grupy:

- 1) sole drobnocząsteczkowych kwasów organicznych,
- 2) sole substancji próchnicznych z kationami alkalicznymi i pierwiastkami ziem alkalicznych,

Humiany i fulwiany pierwiastków alkalicznych i ziem alkalicznych (Ca, Mg, K, Na) tworzą typowe sole heteropolarne, w których metal jest przyłączony wiązaniami jonowymi. Mechanizm ich powstawania [cyt. Pisarek 1997] oparty jest na odwrótności reakcji wymiennej między kationami grup funkcyjnych kwasu humusowego i oddziaływującym kationem (rys. 2).



Rys. 2. Me odpowiada: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ lub Na⁺, n i m odpowiada liczbie grup funkcyjnych
Fig. 2. Me stand for Ca⁺², Mg⁺², K⁺¹, or Na⁺¹, m and n – stand for the number of functional groups

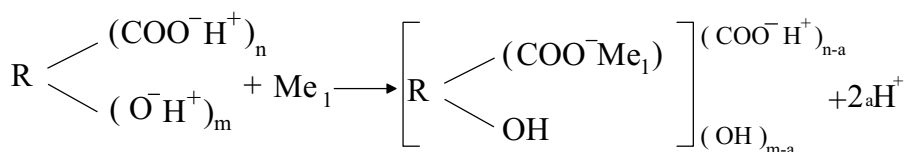
Ilościowa zamiana w kwasach H - jonów grup karboksylowych i hydroksylowych fenolowych przez kationy Ca, Mg, Na, K zwiększa się wraz ze wzrostem pH i osiąga maximum przy pH=10-12. Przy pH=7 zachodzi wymiana tylko H jonów grup karboksylowych.

Połączenia te występują w glebie przeważnie w postaci mieszaniny z żelami wodorotlenków żelaza i glinu lub w postaci związków kompleksowych połączonych z tymi wodorotlenkami. [Musierowicz 1964].

3. KOMPLEKSOWE I WEWNĄTRZKOMPLEKSOWE ZWIĄZKI HUMUSOWE ZWIĄZANE Z GLINEM, ŻELAZEM, MANGANEM, MIEDZIĄ I INNYMI PIERWIASTKAMI

Do kompleksowych związków zaliczamy te, w których każdy rodnik połączony jest tylko z jednym koordynacyjnym wiązaniem jonu centralnego. W związkach wewnątrzkompleksowych (chelatach) rodniki kwasów humusowych połączone są z centralnym jonem kilkoma wiązaniami koordynacyjnymi, tworzącymi pierścienie zamknięte. Struktury chelatowe są zwykle trwalsze od form kompleksowych [Stevenson, Goh 1972]. Mechanizm tworzenia się zarówno połączeń kompleksowych, jak i chelatów polega na wypieraniu przez kationy metali wodoru z części grup funkcyjnych kwasów humusowych takich jak COOH, OH fenoli, C=O [cyt. Pisarek 1997].

Metal wchodzi w skład anionowej części molekuly kwasów humusowych i nie zachowuje się jak kation oraz nie uczestniczy w reakcjach podwójnej wymiany (rys. 3).

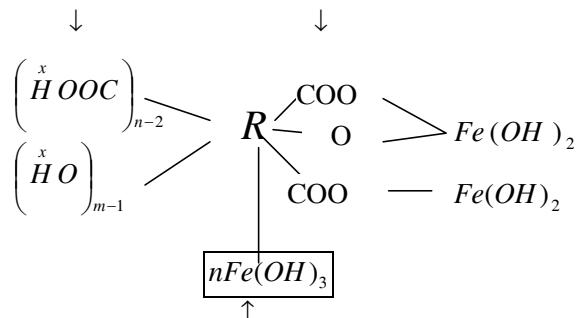


Rys. 3. $\text{Me}_1\text{-Fe}[\text{OH}]^{2+}$, $\text{Fe}[\text{OH}]_2^+$, n i m odpowiada liczbie grup funkcyjnych

Fig. 3. Me_1 stand for $\text{Fe}[\text{OH}]^{2+}$, $\text{Fe}[\text{OH}]_2^+$, n and m - stand for the number of functional groups

Jednocześnie związki żelazowo-huminowe posiadają zdolność sorpcji wymiennej kationów dzięki obecności wolnych grup karboksylowych, hydroksylo- wych fenolowych nie związanych z bezkrzemianowymi formami R_2O_3 . Między innymi Aleksandrowa [1954] wykazała, że nawet przy maksymalnym nasyceniu kwasu huminowego żelazem (626 mg Fe/100 g kwasu huminowego) istnieje pewna część grup kwasowych nie związana z metalem (rys. 4.). Związki te po nasyceniu wolnych grup kationami Ca, Al, H (rys. 4.) gromadzą się w glebie a następnie ulegając odwodnieniu skleją się z powierzchnią siatki krystalicznej minerałów ilastych. Trwałość wiązania zależy od grubości otoczek koloidalnych na powierzchni cząsteczek gleby. Po nasyceniu ich kationami wymiennymi tj: K, NH_4 , Na (rys. 4.) peptyzują w wodzie. Stopień ich peptyzacji zależy od ilości zawartego w nich żelaza. Przy jego wysokiej zawartości peptyzacja jest możliwa tylko w roztworach alkalicznych. Słabe roztwory zasad peptyzują je pod wpływem wymiennego Ca, dając żele nie peptyzujące w wodzie, co sprzyja ich akumulacji i zapobiega

Wolne grupy COOH i OH związane chemicznie grupy COOH i OH



$n \text{Fe}(\text{OH})_2$ związany siłami międzycząsteczkowymi

Rys. 4. x – zdolne do wymiany jony H , Ca , NH_4 , K , Na w związkach huminowo-żelazowych

Fig. 4. x – exchangeable ions H^+ , Ca^{++} , NH_4^+ , Na^+ present in humino-iron compounds

wymyciu w głąb profilu [Musierowicz 1964]. Aleksandrowa [1954] zwraca również uwagę na istnienie międzycząsteczkowych form wiązań w związkach żelazowo-huminowych. Uważa ona, że kosztem tych sił żel wodorotlenku żelaza wytrąca się na powierzchni humianu wapnia, nie wypierając wapnia z soli (rys. 4).

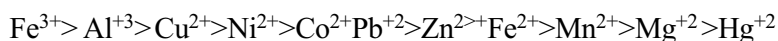
Obecność form wiązań międzycząsteczkowych powoduje zmienną ilość żelaza w związkach żelazowo-huminowych i brak ścisłej prawidłowości między zawartością żelaza, a wielkością sorpcji kationów. Kowalew i Generałowa [1967] wykazali, że przy niskich stężeniach żelaza w roztworze maksymalna pojemność pochłaniania żelaza przez kwasy huminowe zachodzi przy $\text{pH}=6$ i wówczas żelazo utrzymuje się w roztworze w postaci rozpuszczalnego kompleksu. Ci sami autorzy wykazali, że przy zmianie pH w stronę wyższej kwasowości lub zasadowości kompleksy te mogą tworzyć osad.

Przy wyższych stężeniach żelaza powstawanie osadu żelazo-huminowego zachodzi przy $\text{pH} = 3-5$. Zjawisko to występuje w odwadnianych torfowiskach. Powstały żelazo-humian w warunkach wyższej aeracji ulega utlenianiu do wodorotlenkowych form żelaza.

Według Schnitzera i Kahna [1978] kompleksy żelaza z próchnicą są bardziej wrażliwe na działanie jonów metali ziem alkalicznych i wytrącają się już przy niewielkim stężeniu jonów Ca (0,13 ppm) i Mg (4,5 ppm).

Największą ruchliwością w profilu i zdolnością do tworzenia związków kompleksowych z metalami wykazują kwasy fulwowe, które są stosunkowo zasobne w łańcuchy boczne i grupy hydrofilowe. Ze względu na swoją mniejszą masę cząsteczkową, i większą zawartość grup funkcyjnych kompleksy kwasów fulwowych są bardziej rozpuszczalne niż kwasów huminowych. Schnizer i Skinner

[1963] wykazali, że mają one zdolność pobierania żelaza z getytu, i z gleby zasobnej w wolne formy żelaza. Trwałość kompleksu związków humusowy – metal zależy od wielu czynników w tym m.in. od odczynu i rodzaju metalu. Schnitzer i Hansen [1970] oznaczyli tzw. stałe trwałości metal - kwas fulwowy i ustalili szereg metali tworzących związki kompleksowe, według wzrastającej trwałości z substancją humusową:



Jony metali przy wyższych wartościach pH mogą tworzyć kompleksy w formie wodorotlenkowej. Van Dijk [cyt. za Trojanowskim 1972] wykazał, że nie ma istotnych różnic w sile wiązania metali przez kwasy huminowe różnego pochodzenia.

Skład związków kompleksowych i wewnątrzkompleksowych zależy od warunków powstawania, a przede wszystkim od uwodnienia tlenków żelaza.

Mogą one tworzyć się, zarówno przy oddziaływaniu zoli kwasów próchnicowych lub ich soli na uwodnione tlenki żelaza, jak również przy wzajemnym oddziaływaniu żeli jednych komponentów na zole drugich.

Jak wynika z badań Turcheneki i Oadesa [1979] pomiędzy substancjami huminowymi a mocno skryształizowanymi tlenkami żelaza występują tylko niewielkie asocjacje. Procesy te przypisuje się efektowi powierzchniowemu. Dlatego właśnie ferrohdytryt mający większą warstwę powierzchniową niż hematyt, getyt czy lepidokryt [Cornejo i Hermosin 1988], charakteryzuje się większym oddziaływaniem z substancją organiczną. Jednocześnie wykazano, że obecność kwasów huminowych hamuje krystalizację niektórych tlenków żelaza [Schwertmann i wsp. 1986].

4. GRUPA ADSORPCYJNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNO-MINERALNYCH

Do adsorpcyjnych związków organiczno-mineralnych należą zarówno pochodne humianów i fulwianów, jak również związki humusowe związane z minerałami ilastymi. Adsorpcja kwasów huminowych i fulwowych przez minerały ilaste zachodzi jeżeli są obecne wielowartościowe kationy. Kationy wielowartościowe w przeciwieństwie do jednowartościowych są zdolne do utworzenia wiązań z ładunkami występującymi na powierzchni minerałów ilastych oraz grupami funkcyjnymi związków próchnicznych. Głównymi wielowartościowymi kationami wyimiennymi, które mogą tworzyć takie mostki są żelazo i glin. Z badań Scharpenseel [1964] wynika, że największą zdolność tworzenia kompleksów mostkowych wśród form żelaza posiada kation Fe^{+3} , stosunkowo mniejszą kation Fe^{+2} ,

a następnie kolejno coraz mniejszą bezpostaciowe uwodnione tlenki żelaza, getyt, magnetyt i hematyt.

Według Aleksandrowej [1980], mostki utworzone z kompleksowych związków próchnicznych z glinem i żelazem, powstające przy oddziaływaniu substancji humusowych na bezkrzemianowe formy metali trójwartościowych, mogą być podstawą wiązań występujących między krawędziami siatki krystalicznej minerałów ilastych.

5. GRUPA ADSORPCYJNYCH POŁĄCZEŃ HUMUSOWO-FOSFOROWYCH

Zgodnie z teoriami Levesguea i Schnitzera [1967] oraz Whitea i Thomasa [1981] adsorpcja fosforu przez powierzchnię substancji humusowych odbywa się za pomocą mostków Fe i Al. Potwierdziły to badania Gerka [1992], który stwierdził, że wraz ze wzrostem koncentracji Fe^{+3} związanego w kompleksach z substancją humusową wzrasta adsorpcja fosforu. Adsorpcja ta jest dziesięciokrotnie wyższa w porównaniu z adsorpcją fosforu przez amorficzne tlenki żelaza.

Z przytoczonych przykładów wynika, że związki humusowe mogą tworzyć różnorodne połączenia z różnymi formami żelaza.

Amfoteryczny charakter tlenków żelaza powoduje, że przy niskich wartościach pH w postaci dodatnio naładowanego koloidu może tworzyć związki kompleksowe i ich sole, przy czym rozpuszczalność ich uwarunkowana jest :

- 1) pH,
- 2) uwodnieniem,
- 3) wzajemnym stosunkiem stężenia żelaza i związków humusowych,
- 4) obecnością kationów zasadowych.

Charakter połączeń mineralno-organicznych, stopień wysycenia jonem metalicznym, adsorpcja kompleksu na mineralnej cząsteczce gleby, a także biodegradacja organicznego składnika, decydują o ruchliwości jonów metalicznych w glebie o ich przemieszczaniu się w profilu glebowym i wytrącaniu, a w konsekwencji o przebiegu procesu glebotwórczego i kształtowaniu się profilu glebowego [Działowiec 1993].

Połączenia mineralno-organiczne zdaniem Ponomariewnej i Płotnikowej [1975] występują we wszystkich glebach, lecz w różnych stosunkach ilościowych.

Na podstawie wielu publikacji [m. in. Pokorskiej 1976, Wright, Schnitzer, 1963] wykazano, że w glebach bielcowych powstawaniu soli i związków kompleksowych z żelazem sprzyja wysoka zawartość kwasów fulwowych oraz niskocząsteczkowych kwasów organicznych, przy odpowiednio małej ilości

wodorotlenków żelaza i glinu. W tych warunkach tworzą się kwaśne sole rozpuszczalne, mogące migrować w profilu. Po zobojętnieniu wszystkich grup karboksylowych i fenolowych osad tych soli wytrąca się, tworząc poziom illuwalny

Przemieszczanie kompleksów próchniczo-mineralnych jest uwarunkowane przepuszczalnością skały i przemysłowym typem gospodarki wodnej. Poziomy B_{hfe} wykazują różny stopień scementowania – od pojedynczych smug do poziomów silnie zorsztyniałych. Występowanie orsztynu w glebach bielicowych i bielicach opisano w literaturze [Chodorowski 2000].

W glebach rdzawych powstają głównie nieruchliwe kompleksy związków humusowych z półtoratlenkami żelaza. Kompleksy te wraz z pewną ilością wolnych tlenków żelaza i glinu, nie związanych z kwasami próchniczymi tworzą rdzawe otoczki na ziarnach mineralnych gleby co prowadzi do powstania poziomu (Bv).

Nieruchliwość półtoratlenków wiąże się ze stosunkowo dużym nagromadzeniem niekrzemianowych form R_2O_3 i niską zawartością kwasów fulwowych [Kuźnicki i Skłodowski, 1986].

W glebach brunatnych na wskutek intensywnego wietrzenia biochemicznego minerałów pierwotnych powstają minerały ilaste oraz wolne tlenki żelaza. W wyniku tych procesów w poziomie (Bbr) tworzą się trwałe kompleksowe połączenia żelazisto-próchniczo-ilaste. Związki te podobnie jak w glebach bielicowych tworzą otoczki na ziarnach mineralnych gleby [Konecka-Betley i wsp. 1994, Skłodowski, Szafranek 1997].

Z badań Kuźnickiego i Skłodowskiego [1986], wynika, że ilość żelaza związanego przez związki humusowe jest w tym poziomie większa od 2 do 7 razy w porównaniu z poziomem powierzchniowym. Jednocześnie cechą charakterystyczną tego poziomu jest większy udział związków próchnicznych trwalej związanych z bezkrzemianowymi formami związków żelaza oraz wyższy ich stopień humifikacji w porównaniu do poziomów Bv gleb rdzawych.

Gleby płowe ze względu na dużą zawartość iltu koloidalnego oraz wolnych tlenków żelaza charakteryzuje obecność połączeń ilasto-próchnicznych oraz kompleksowych połączeń z żelazem. Te ostatnie w wyniku procesu lessivage ulegają przemieszczeniu do poziomu Bt.

Powstawanie tego typu połączeń jest wzmożone w wyniku odgórnego oglejenia profilu tych gleb, jak również w wyniku wysokiej zawartości żelaza i glinu wolnego w stosunku do węgla kwasów fulwowych [Janowiak 1993, Skłodowski, Szafranek 1997,]. Zdaniem Duchaufour'a [1973] kompleksy z żelazem nie są stabilne i szybko ulegają rozkładowi. Badania Raczuk i Biardzkiej [2001] wskazują również na niską zawartość żelaza skompleksowanego z substancją organiczną w poziomie B_1 w glebach płowych i płowo-glejowych Wysoczyzny Siedleckiej.

Litogeniczny charakter gleb wapniowcowych decyduje o tym, że procesy kumulacji, transformacji oraz powstawanie połączeń próchniczo-mineralnych są uzależnione głównie od węglanu wapnia zawartego w skałach macierzystych i formacji geologicznej skały macierzystej [Licznar S.E i wsp. 1993].

Obecność większych ilości aktywnego węglanu wapnia zdaniem Kowalińskiego i Licznar S.E. [1986] może przyczynić się do powstania wysokocząsteczkowych związków próchnicznych. Z badań przeprowadzonych przez tych autorów wynika że w rędzinach czarnoziemnych wytworzonych z wapieni kredowych ponad 90 % KH w stosunku do ogólnej zawartości KH w tych glebach związana jest z wapniem. Nie zawsze jednak aktywność chemiczna węglanu wapnia sprzyja procesom humifikacji i polimeryzacji związków humusowych. Wpływ skały macierzystej jest determinowany przez trwałe użytkowanie gleby lub przez proces glebotwórczy.

Gleby hydrogeniczne stanowią odrębną grupę gleb, w których główną masę stanowi substancja organiczna, a powstające w wyniku zmiany warunków hydrologicznych, połączenia próchniczo-mineralne, wpływają na proces przeobrażenia się tych gleb. W wyniku odwodnienia torfowisk substancja organiczna podlega szybkiemu biologicznemu utlenieniu i jej ilość stopniowo się zmniejsza, a wzrasta zawartość części mineralnych.

W wyniku tego procesu Walczyna [1974] stwierdził, że w odwodnionych glebach organicznych nie zawierających domieszek ilastych związki humusowe łączą się prawie wyłącznie z kationami metali wielowartościowych i drobnym piaskiem. W glebach mułowo-torfowych, zasobnych w minerały ilaste i węglan wapnia, tworzą się połączenia trwalsze ilasto-próchnicze.

W murszach, w wyniku przeobrażeń wywołanych odwodnieniem, żelazo występuje głównie w postaci wodorotlenków i tworzy połączenia kompleksowe z substancją organiczną [Piaścik, Bieniek 2001, Puustjärvi 1952, Sapek A, Sapek B. 1986, Walczyna 1974]. Według Nörrstorn [cyt za Piaścikiem 1996] żelazo w związkach organicznych stanowiło od 24 do 84% Fe ogółem, a Henrot i Wieder [1990] stwierdzili, że wiązanie żelaza ze związkami humusowymi było głównym sposobem zatrzymania tego pierwiastka w glebie.

Połączenia mineralno-organiczne powstają w różnych fazach humifikacji gleb organicznych. Jak wynika z wieloletnich badań Okruszki [1960], łączenie się kationów wapnia ze związkami humusowymi zachodzi już we wstępnym procesie humifikacji. Potwierdzeniem tego faktu były badania przeprowadzone przez Efimowa [1961]. Wykazał on, że w nizinnych glebach torfowych wapń występuje przede wszystkim w formie wymiennej i tworzy Ca-humiany, a prawie cała zawartość żelaza i glinu została trwalej związana przez substancje humusowe. Autor ten stwierdził również, że połączenia organiczne z żelazem były trudniej rozpuszczalne niż z glinem. Ich rozpuszczalność zależała od rodzaju gleby i odczynu.

Wpływ użytkowania gleb organicznych na powstawanie połączeń mineralno-organicznych przedstawiono w pracach Sapek A. i Sapek B. [1986]. Według tych autorów użytkowanie polowe, leśne oraz przemienne łąka-pole, stwarza lepsze warunki do powstawania związków kompleksowych z żelazem, fosforem i wapniem niż użytkowanie łąkowe.

PIŚMIENNICTWO

- Aleksandrowa L.N., 1954: O prirodzie produktow wzaimodejstwija guminowych kislot i gumatow z polutoraokisjami. *Poczw.* 1, 13–30.
- Aleksandrowa L.N., 1980: Organiczeskoje wieszczestwa poczwy i procesy jego transformacji. Nauka, Leningrad.
- Aleksandrowa L.N., 1980: Organiczeskoje wieszczestwa poczwy i procesy jego transformacji. Nauka, Leningrad.
- Barancikowa G., 1999: Changes of soil organic matter in selected Slovak soil types. *Humic Substances Environment.*, Vol. 1, No 1, 3–8.
- Buffla J., 1977: Les substances et leurs interactions avec les ions mineraux. In: *Conf. Proc. De la Comission d'Hydrologie Appliquee de I'A.G.H.T.M. L'Universite d'Orsay*, 3–10.
- Buurman P., Delphine A., 1997: Relation between Thermal and Microbial Degradability in Podzol Organic Matter. The role of humic substances in the ecosystems and in environment protection. Wrocław, 295–300.
- Chodorowski J., 2000: Charakterystyka warunków występowania i morfologia gleb z orszynem na obszarze parku krajobrazowego Lasy Janowskie. *Rocz. Gleb.* LI, ", 5–16.
- Ciaviatta C., Montecchio D., Francisco O., Bruno Manuza., Govi M., Gessa C., 1970: Potentiometric and spectroscopic study of peat fulvic acids. The role of humic substances in the Ecosystems and in Environmental Protection.–*Proceedings of the 8th*, 79–84. Wrocław, September 9–14, 169–173..
- Cornejo J. i Hermosin M. C., 1988: Evolution of porosity and changes in heat treated lepidocrocite. *J. Soil Sci.* 39, 265– 274.
- Drozd J., 1986: Zmiany zawartości azotu w związkach próchnicznych gleb murszowych wytworzonych w różnych warunkach hydrologicznych. *Roczn. Gleb.* 37, 2/3, 195–203.
- Drozd J., Licznar S.E., Licznar M., 1993: Formy próchnicy w pionowych strefach klimatyczno-glebowych Karkonoszy. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 149–156.
- Duchaufour Ph., 1973: Action des cations sur les processus d'humification. C.N.R.SD Vandoeuvre–Les Nancy, *Bul. A.F.E.S.*, 3.
- Dziadowiec H., 1979: Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. *Studia Soc. Sci. Toruniensis*, 11, 1.
- Dziadowiec H., 1993: Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 270–272.

- Efimow W., 1961: Formy akumulacji i migracji wieszczeń w bołotnych poczwach. *Poczw.* 6, 67–76.
- Felbeck G.T., 1971: Structural hypotheses of soil humic acids. *Soil.Sci.* 111, 42–48.
- Flaig W., 1968: Uptake of organic substances from soil organic matter by plant and their influences on metabolism. *Pontifica Academia Scientiarum. Ex Aedibus Academicis Civitate Vaticana.*
- Flis–Bujak M., Żukowska G., 2001: Właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby lekkiej użyźnianej wermikostem z osadu ściekowego. *Acta Agrophysica* 56, 115– 123.
- Fründ R., Lüdemann H. D., Gonzales–Vila A., Adros G., Del Rio J. C., Martin F., 1989: Structural differences between humic fractions from different soil types as determined by Ft– IR and ¹³ CNMR studies. *Sci. Total. Environ.* 81/82, 187–194.
- Gerke J., Herman R., 1992: Adsorption of orthophosphate to humic– Fe–complexes and amorphous Fe–oxide. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155, 233– 236.
- Giegużyńska E., 2002: Badania nad zróżnicowaniem składu frakcyjnego, budową i właściwościami fizykochemicznymi kwasów huminowych gleb deluwialnych kateny Dłusko na Pojezierzu Ińskim. AR Szczecin. Praca doktorska.
- Gonet S., 1989: Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. *Rozprawy. ATR Bydgoszcz.*
- Gonet S., Dębska B., 1993: Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 241–248.
- Iskrć S. Hadzija O., Kveder S., 1994: Behaviour of humic acids on Fe(III)–impregnated silica gel compared with model substances. *J. Chromatogr.*, 177: 1653–1657.
- Janowiak J., 1993: Właściwości substancji humusowych czarnych ziem i gleb płowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 182–188.
- Konecka–Betley K. Czempińska–Kamińska D, Janowska E., 1994: Systematyka i kartografia gleb. *Wyd. SGGW, Warszawa.*
- Kononowa M.M., 1968: Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. *PWRiL Warszawa*
- Kowalew. W, Genarolowa W., 1967: O wzajemnej zależności gumusowych i fulwowych kwasów torfianych poczw z żelazem. *Poczw.* 9, 135–143.
- Kowaliński S., Licznar S.E., 1986: Związki próchnicze w rędzinach wytworzonych z wapieni różnych formacji geologicznych. *Roczn. Gleb.* 37, 2/3, 159–167.
- Kumada K., 1987: Chemistry of soil organic matter. *Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, Elsevier, Amsterdam.*
- Kusińska A., 1986: Właściwości związków próchnicznych bielicy próchniczej z południowego pasma wydm Puszczy Kampinowskiej. W: Wpływ działalności człowieka na środowisko glebowe KPN. *Wyd. SGGW–AR, Warszawa,* 123–135
- Kuźnicki F., Skłodowski P., 1986: Przemiany substancji organicznej w glebach rdzawych i brunatnych kwaśnych. *Roczn. Gleb.* 37, 2/3, 127–137.

- Levesgue M. i Schnitzer M., 1967: Organo–metallic interactions in soils: 6. Preparation and properties of fulvic acid–metal phosphates. *Soil Sci.* 103, 183–190.
- Licznar M., Drozd J., Licznar S.E., 1993: Skład ilościowy i jakościowy związków próchnicznych gleb deluwialnych Płaskowyżu Głubczyckiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 139–148.
- Licznar M., Drozd J., Licznar S.E., 1993: Skład ilościowy i jakościowy związków próchnicznych gleb deluwialnych Płaskowyżu Głubczyckiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 139–148.
- Licznar S.E., Drozd J., Licznar M., 1993: Skład frakcyjny rędzin Polski południowo–zachodniej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 131–138.
- Łakomiec I., 1970: Właściwości fizykochemiczne fulwokwasów oraz ich wpływ na migrację kationów metali w piasku i glinie. *Zesz. Nauk. SGGW* 6, Warszawa.
- Makulec G., Kusińska A., 1991: Znaczenie dżdżownic (Lumbricide) w przemianach humusu na łąkach przemiennych i trwałych. *Wyd. SGGW*, 80, 277–285.
- Martin A., Gallardo J.F. Santa Regina I., 1997: Long–term decomposition process of leaf litter from *Quercus pyrenaica* forests across a rainfall gradient Spanish central system). *Ann.Sci. For.* 54, 191–202.
- Martin D., Srivastasa P.C., Gosh D./Zech W., 1998: Characteristic of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim. *Geoderma* 84, 345–362.
- Niklewska A., Mirowski Z., Wójciak H., 1991: Skład frakcyjny materii organicznej w glebach torfowo–murszowych o zróżnicowanym sposobie użytkowania rolniczego. *Wiadomości Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych* 16, 3, 135–146.
- Piaścik H., 1996: Zmiany zawartości wapnia i żelaza w glebach torfowo–murszowych Pojezierza Mazurskiego. *Roczn. Gleb.* 1, 83–88.
- Piaścik H., Bieniek B., 2001: Zmiany w formach żelaza powodowane przez proces murszenia. *Mat. Konf. nt: Związki żelaza w procesach glebotwórczych.* Warszawa 19–21 września., 33–37
- Pisarek I., 1997: Wpływ wybranych wskaźników chemicznych gleb na właściwości związków próchnicznych. AR–Wrocław. Praca doktorska.
- Pokojska U., 1976: Istota procesu bielcowania w świetle analizy profilowego rozmieszczenia różnych form Fe, Al, Si, P. *Mat. II Konf. PTG.* Warszawa–Toruń, 76–88.
- Ponomariewa W.W., Płotnikowa T.A., 1975: Srawnitelnoje sopontowlienie gumusowych profiliej tipicznowo cziernoziema, tiomnosieroj liesnoj i tiomno kasztanowej poczw. *Poczw.* 7, 54–64.
- Raczuk J., Biardzka E., 2001: Rozmieszczenie żelaza w glebach płowych. *Mat. Konf. nt: Związki żelaza w procesach glebotwórczych.* Streszczenia. Warszawa 19–21 września, 26–27., 40–41.
- Sapek A., Sapek B., 1986: Wykorzystanie wyciągu 0,5 M wodorotlenku sodowego do charakterystyki substancji humusowych utworów organicznych. *Roczn. Gleb.* 37, 2/3, 139–147.

- Sapek A., Sapek B., Gotkiewicz J., 1991: Różnicowanie składu chemicznego warstwy murszowej gleb torfowych. *Wiadomości Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych* 16, 3, 109–131.
- Sastre I., Martinez M., Vicente M.A., Lobo M.C. 1994: Characterization of humic substances from a reservoir in central Spain. Elsevier, Amsterdam.
- Scherpenseel H.W., Koig E., Menthe E., 1964: Infrarot- und Differential-Thermo-Analyse an Huminsäureproben aus schiedenen Bodentypen aus Wurmkot an Streptomyces. *Z.Pfl. Ernähr. Dung.*, 106, 134–149.
- Schnitzer M., Hansen E.H., 1970: Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for determination of stability constant of metal-fulvic acid complexes. *Soil Sci.* 109, 333–340.
- Schnitzer M., Khan S.U., 1972: Humic substances in the environment, Marcel Dekker Inc., New York, ed.).
- Schnitzer M., Khan S.U., 1978: Soil organic matter. Elsevier Sc. Publ. Co. Amsterdam.
- Schnitzer M., Khan S.U., 1978: Soil organic matter. Elsevier Sc. Publ. Co. Amsterdam.
- Schnitzer M., Skinner I.M., 1963: Organo-metallic interactions in soils: 2. Reaction between different forms of iron and aluminium and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.* 96, 181–185.
- Schwertmann U., Kodoma H., Fisher W. R., 1986: Mutual interaction between organics and iron oxides. In P.H. Huang and M. Schnitzer (Eds). *Interaction of soil minerals with natural organics and microbes*, SSSA Publ. No 17, Madison, WI.
- Steelink C., 1985: Implications of elemental characteristics of humic substances. Humic substances in soil, sediment, and water. *Geochemistry, isolation, and characterization* New York, J. Wiley & Sons, 457–476.
- Stevenson F. J., 1982: Humus chemistry. Genesis, Composition and Reactions. Wiley-Intersc. Public., N.Y.
- Stevenson F. J., 1994: Humus chemistry. Genesis, Composition and Reactions. II ed. John & Sons, JNC, New York.
- Stevenson F.J., Goh K. M., 1972: Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives evidence for nonspecificity of analytical methods for oxygen-containing functional groups. *Soil Sci.* 113–5, 334–345.
- Trojanowski J., 1972: Przemiany substancji organicznych w glebie. PWRiL, Warszawa, 253–255.
- Turchenek L. W. i Oades J. M., 1979: Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma* 21, 311–343.
- Turski R., 1988: Charakterystyka związków próchnicznych w glebach Polski. Monografia, 212. PWN, Warszawa.
- Turski R., Chmielewska B., 1984: Kwasy huminowe gleb wytworzonych z torfów niskich. *Roczn. Gleb.* 35, 3/4, 3–20.
- Turski R., Flis-Bujak M., 1980: Przemiany związków próchnicznych w podobnie użytkowanych glebach różnego pochodzenia. *Roczn. Gleb.* 31, 3/4, 299–307.

- Walczyzna J., 1974: Połączenia mineralno–organiczne występujące w odwodnionych glebach hydrogenicznych i kierunki ewolucji tych gleb. *Roczn. Gleb.* 25, 2, 179–200.
- White R. E. i Thomas G. W., 1981: Hydrolysis of aluminium on weakly acidic organic complexes. *Can. J. Soil Sci.* 42, 31–42.
- Wright J.R., Schnitzer M., 1963: Metallo–organic interactions associated with podzolisation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27, 2, 171–176.
- Yoshida M., Kyumada K., 1979: Studies on the properties of organic matter in buried humic horizon derived from volcanic ash. V. Humic Acids in Buried Humic Horizons. *Soil Sci. Plant Nutr.* 25, 4, 581–589.

Dr inż. Agnieszka Pastuszko

***Instytut Ochrony Środowiska, Zespół ds. Oceny Ryzyka Środowiskowego
ul. Krucza 5/11d, 00-548 Warszawa***