

SUBSTANCJE HUMUSOWE  
JAKO PODSTAWOWY SKŁADNIK  
ŻYCIODAJNEJ ZIEMI I WODY

KATOLICKI UNIWERSYTET LUBELSKI JANA PAWŁA II



Alicja Księżopolska

SUBSTANCJE HUMUSOWE  
JAKO PODSTAWOWY SKŁADNIK  
ŻYCIODAJNEJ ZIEMI I WODY

Wydawnictwo KUL  
Lublin 2019

Recenzenci  
prof. dr hab. Zofia Stępniewska, KUL  
prof. dr hab. inż. Teresa Włodarczyk, PAN

Opracowanie redakcyjne  
Tomasz Ożóg

Korekta  
Jolanta Osak

Opracowanie komputerowe  
Ewa Karaś

Projekt okładki i stron tytułowych  
Zofia Pawluk

Grafika na okładce  
Evie Shaffer/ Unsplash.com

Picture on the cover  
designed by Evie Shaffer/ Unsplash.com

© Copyright by Wydawnictwo KUL, Lublin 2019

ISBN 978-83-8061-795-7

Wydawnictwo KUL  
ul. Konstantynów 1 H, 20-708 Lublin, tel. 81 740-93-40, fax 81 740-93-50  
e-mail: [wydawnictwo@kul.lublin.pl](mailto:wydawnictwo@kul.lublin.pl), <http://wydawnictwo.kul.lublin.pl>

Druk i oprawa: [volumina.pl](http://volumina.pl) Daniel Krzanowski  
ul. Ks. Witolda 7-9, 71-063 Szczecin, tel. 91 812 09 08, e-mail: [druk@volumina.pl](mailto:druk@volumina.pl)

# SPIS TREŚCI

<b>Wykaz skrótów</b> .....	7
<b>Wstęp</b> .....	9
<b>ROZDZIAŁ I</b>	
<b>SUBSTANCJE HUMUSOWE W ŚRODOWISKU GLEBOWYM</b> .....	11
1. Ogólne wiadomości o substancjach humusowych w środowisku glebowym .....	13
1.1. Podstawowe definicje .....	13
1.1.1. Materia organiczna .....	13
1.1.2. Substancja organiczna .....	14
2. Podstawowe kierunki przemian substancji organicznej w glebach .....	16
2.1. Mineralizacja .....	16
2.2. Humifikacja .....	19
3. Struktura substancji humusowych .....	22
4. Podział substancji humusowych w glebach .....	24
4.1. Kwasy huminowe .....	25
4.2. Kwasy fulwowe .....	27
4.3. Kwasy hymetamelanowe .....	28
4.4. Huminy .....	28
4.5. Labilna i trwała frakcja substancji organicznej gleby ....	28
5. Podstawowe metody oznaczania węgla organicznego w glebach oraz ekstrakcja frakcji próchnicznych z gleb .....	29
6. Zawartość materii organicznej w glebach Polski i Europy ....	32
7. Formy występowania związków próchnicznych w glebach ..	34

8.	Funkcje materii organicznej w środowisku glebowym .....	36
8.1.	Biologiczna rola materii organicznej w glebach .....	39
8.2.	Środowiskowa rola materii organicznej w glebach .....	41
8.3.	Rola materii organicznej w zapobieganiu erozji i pustynnieniu .....	42
9.	Ochrona zasobów materii organicznej w glebach .....	43
10.	Metody badań związków humusowych w glebach .....	45

## **Rozdział II**

<b>SUBSTANCJE HUMUSOWE W ŚRODOWISKU WODNYM .....</b>	<b>55</b>
1. Ogólne wiadomości o substancjach humusowych w środowisku wodnym .....	57
2. Ogólne wiadomości dotyczące oczyszczania wody .....	59
3. Źródła oraz formy występowania substancji humusowych w wodach .....	60
4. Wpływ odczynu wód na właściwości substancji humusowych .....	62
5. Połączenia substancji humusowych z zanieczyszczeniami organicznymi .....	63
6. Domieszki powodujące mętność wody .....	65
7. Biologiczne właściwości wody .....	66
8. Substancje humusowe w ekosystemach wód słodkich .....	67
9. Źródła substancji humusowych w wodach powierzchniowych .....	69
10. Substancje humusowe w Morzu Bałtyckim .....	70
11. Substancje humusowe w wodach podziemnych .....	71
<b>Literatura .....</b>	<b>75</b>
<b>Spis schematów .....</b>	<b>81</b>
<b>Spis fotografii .....</b>	<b>81</b>
<b>Spis tabel .....</b>	<b>81</b>

## WYKAZ SKRÓTÓW

- 13-C-NMR – spektrofotometr jądrowy rezonansu magnetycznego
- BZT – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
- CDOC – (*Colour Dissolved Organic Carbon*) naturalne ukształtowanie związków organicznych w wodach
- ChZO – chlorowane związki organiczne
- DHS – (*Dissolved Humic Substances*) forma rozpuszczalna substancji
- DOM – (*Dissolved Organic Matter*) frakcja łatwo rozpuszczalna
- ESB – (*Enterprise Service Bus*) Korporacyjna Magistrala Usług
- GC/MS – chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
- HS (SH) – (*Humic Substances*) substancje humusowe
- LF – (*Light Fraction*) frakcja lekka
- NCBD – (*National Convention Biodiversity*) międzynarodowa konwencja dotycząca bioróżnorodności
- OM – (*Organic Matter*) materia organiczna
- PHS – (*Particulate Humic Substances*) forma stała (koloidalna)
- POM – (*Particulate Organic Matter*) materia cząsteczkowa stanowiąca frakcję organiczną sestonu
- PWK – pojemność wymienna kationów
- RWO – rozpuszczalny węgiel organiczny
- SOM – (*Soil Organic Matter*) glebowa substancja organiczna
- SPC – substancje powierzchniowo-czynne
- THM – toksyczne trójhalometany zawarte w wodach podziemnych
- TOC – (*Total Organic Carbon*) całkowity węgiel organiczny

- UNCCD – (*United Nations Convention Combat Desertification*) międzynarodowa konwencja dotycząca pustyńnienia
- UNFCCC – (*United Nations Framework Convention Climate Change*) międzynarodowa konwencja dotycząca zmian klimatu i Protokołu z Kyoto
- WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne związków organicznych w wodach
- ZMO – zewnętrzna materia organiczna



## WSTĘP

Księga Rodzaju, pierwsza Księga Pisma Świętego informuje, że w tradycji hebrajskiej pierwszemu człowiekowi na Ziemi nadano imię Adam, od słowa *adama*, oznaczającego glebę. Imię zaś nadane jego partnerce brzmiało *Heva* (później transliterowane do Ewa), co oznaczało „życie” lub „matkę życia”. Innymi słowy Adam i Ewa oznaczają dosłownie „glebę i życie”. Podobnie łacińska nazwa gatunku ludzkiego *homo* pochodzi od słowa *humus*, które obecnie określane jest jako organiczna część gleby. Nawiązując zaś do powiązania ludzkości z ziemią-glebą, należy wspomnieć o słowach określających skromność z języka angielskiego (*humble*) i pokorę (*humility*), co dosłownie znaczy „nisko jak ziemia”. Naszemu gatunkowi ludzkiemu przypisaliśmy nazwę *Homo sapiens*, co oznacza „mądry ziemianin”, „rozumny człowiek”. Rozważając powiązanie człowieka z glebą nieco skromniejszym jest określenie *Homo sapiens curans*, gdzie łaciński przymiotnik *curans* oznacza „dbały” lub „sprawujący opiekę” (podobnie do „kuratora”). Stąd też pochodzi skojarzenie, że to właśnie człowiek jako *Homo sapiens curans* powinien opiekować się życiodajną ziemią<sup>1</sup>. W nawiązaniu do organicznej części gleby w literaturze gleboznawczej operuje się różnymi pojęciami, jak: materia organiczna, substancja organiczna

---

<sup>1</sup> D. Hiller, *Gleba w środowisku*, tłum. J. Różańska, PWN, Warszawa 2012, s. 3-6.

oraz próchnica, której synonimami są: humus czy substancje humusowe. Pojęcia te rozważa się jako naturalnie wytworzona mieszanina polimolekularnych, heterogenicznych substancji organicznych, reprezentujących różne stadia naturalnego przetworzenia szczątków roślinnych i zwierzęcych, generalnie charakteryzująca się ciemnym zabarwieniem. Są one najbardziej rozpowszechnionymi w przyrodzie związkami organicznymi, występują we wszystkich ekosystemach: w glebach (próchnica), w wodach słodkich i morskich, jako tzw. rozpuszczony węgiel organiczny<sup>2</sup>. Niniejsze opracowanie poświęcone jest ogólnej charakterystyce i roli substancji próchnicznych w glebach oraz substancji humusowych w wodach.

---

<sup>2</sup> S.S. Gonet, *Próchnica, substancje humusowe, węgiel organiczny – definicje, komentarze i metody oznaczania*, w: *Substancje humusowe w glebach i wodach*, red. B. Dębska, S.S. Gonet, PTSH, Wrocław 2003, s. 21-29.

# ROZDZIAŁ I

## SUBSTANCJE HUMUSOWE W ŚRODOWISKU GLEBOWYM

### „Życiodajna ziemia”



Fot. 1. „Życiodajna ziemia”. Źródło własne.

„Wziął w dłoń odrobinę ziemi i usiadł, trzymając w ten sposób i wydawała się pełna życia w jego palcach. I był zadowolony, tak ją trzymając”.

Pearl Buck, *Łaskawa Ziemia* (1935)



# 1. Ogólne wiadomości o substancjach humusowych w środowisku glebowym

## 1.1. Podstawowe definicje

### 1.1.1. Materia organiczna

Materia organiczna (OM) jest jednym z podstawowych czynników decydujących o ogólnych właściwościach gleb, o jej żyzności i urodzajności. Jest pojęciem najbardziej ogólnym, jeśli chodzi o związki występujące w glebie i zawierające węgiel organiczny. Są to wszystkie związki zawierające węgiel, które obejmują resztki roślinne oraz zwierzęce w różnych stadiach rozkładu, jak również organiczne produkty działalności żywych organizmów glebowych (edafonu), występujące częściowo w stanie wolnym, a częściowo w postaci połączeń organiczno-mineralnych. Materię organiczną można rozpatrywać jako największy potencjał bioenergetyczny gleb, decydujący o korzystnym układzie całego kompleksu właściwości gleb, stanowiących o ich żyzności i urodzajności, a więc w kontekście ekosystemów i bioróżnorodności. Źródłem materii organicznej w glebie jest produkcja biomasy w rolnictwie, w lasach oraz innych naturalnych i półnaturalnych ekosystemach, jak również tzw. zewnętrzna materia organiczna (ZMO) pochodząca z recyklingu nawozów organicznych, ścieków i różnych bioodpadów<sup>3</sup>. W skład materii organicznej wchodzi obumarłe szczątki organizmów roślinnych i zwierzęcych, w różnych stadiach rozkładu i przetworzenia (tzw. morficzna część materii organicznej), jak również żywe organizmy. Pośrednią grupę chemiczną określonych związków gleby stanowią amorficzne, lecz nieshumifikowane produkty rozkładu materii organicznej. Zalicza się do

---

<sup>3</sup> S. Kowaliński, S.S. Gonet, *Materia organiczna gleb*, w: *Gleboznawstwo*, red. B. Dobrzański, S. Zawadzki, wyd. 4, PWRiL, Warszawa 1999, s. 237-263.

niej białka, wielocukry oraz produkty ich rozkładu i przemian, woski i inne substancje powstające przy przemianach świeżych resztek lub przy resyntezie mikrobiologicznej. Jednak główny składnik materii organicznej (85-90%) stanowią obumarłe części organizmów roślinnych zarówno rozpoznawalne makroskopowo, jak i w fazie koloidalnej (próchnica-humus-substancje humusowe), lub rozpuszczone w roztworze glebowym<sup>4</sup>. Materia organiczna zajmuje ważne miejsce w założeniach Tematycznej Strategii Ochrony Gleb, która jest kluczowym programem nowej polityki Unii Europejskiej. Wynika to głównie z obszernej funkcji materii organicznej w środowisku i szerokim powiązaniu z różnymi aspektami ochrony gleb<sup>5</sup>.

### 1.1.2. Substancja organiczna

Glebowa substancja organiczna (SOM) stanowi sumę obumarłych składników organicznych (głównie roślinnych) występujących w glebie, od świeżych, nierozłożonych resztek roślinnych i zwierzęcych do bezpostaciowych produktów rozkładu i resyntezy. Występuje w glebie w zróżnicowanej postaci, na podstawie której wyróżniane są formy i typy próchnicy. Według Webera<sup>6</sup> podział ten jest następujący: szczątki organiczne wykazujące różny stopień rozkładu; substancje próchniczne, czyli ciemno zabarwione, bezpostaciowe substancje będące produktami rozkładu resztek organicznych oraz związki będące wynikiem resyntezy, powodowanej przez mikroorga-

---

<sup>4</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*, tłum. L. Kuszelewski, A. Żurawska-Tomczyk, PWRiL, Warszawa 1968.

<sup>5</sup> S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii organicznej*, w: *Rola materii organicznej w środowisku*, red. S.S. Gonet, M. Marcinkiewicz, PTSH, Wrocław 2007, s. 7-29.

<sup>6</sup> <http://karnet.up.wroc.pl/-weber/powstaw1.htm>.

nizmy w glebie, które dzielą się na swoiste i nieswoiste substancje próchniczne. Do nieswoistych, które stanowią 10-15% substancji próchnicznych należą: węglowodany, tłuszczone, aminokwasy, lignina, garbniki. Do swoistych należą wysokocząsteczkowe związki o mało rozpoznanej budowie, które można wyekstrahować 0,1 M roztworem NaOH, i które stanowią 25-90% substancji próchnicznych.

Należy podkreślić, że substancja organiczna zawiera około 58% węgla i około 5,8% azotu (stosunek C:N wynosi 10:1)<sup>7</sup>, przy czym przemiany obydwu pierwiastków przebiegają w sposób odrębny i specyficzny dla każdej gleby. Substancja organiczna podlega takim procesom jak mineralizacja i humifikacja.

Efektem procesu humifikacji jest powstanie próchnicy, czyli części substancji organicznej. Próchnica jest to naturalnie wytworzona mieszanina polimolekularnych, heterogenicznych, względnie odpornych na mineralizację, ciemno zabarwionych, bezpostaciowych produktów zaawansowanego procesu humifikacji resztek roślinnych i zwierzęcych. Pod względem budowy chemicznej próchnica jest bardzo skomplikowanym związkiem. Do chwili obecnej nie wyodrębniono wszystkich związków organicznych budujących próchnicę. Synonimami nazwy próchnicy jest humus czy substancje humusowe. Poszczególne grupy substancji humusowych z powodu zróżnicowanego ich pochodzenia, różnią się barwą, rozpuszczalnością, strukturą cząsteczek, masą cząsteczkową, składem pierwiastkowym, zawartością charakterystycznych grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych, alkoholowych, aminowych, ketonowych, metoksyloowych i amidowych). Skład substancji humusowych znacznie odbiega od składu pierwotnych produktów wyjściowych, średnio zawierają: 58% C, 28-30% O, 5% N, 4% H, 2-8% popiołu. W częściach popielnych występują pierwiastki: P, S, Ca, Mg, K,

---

<sup>7</sup> W. Myśków, *Mikrobiologiczne przemiany związków azotowych w glebie w różnych warunkach siedliska*, IUNG, Puławy 1981, s. 45-70.

Na, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B. Substancje humusowe występujące w stanie naturalnym w glebach stanowią mieszaninę polielektrolitów, a ich podział jest często umowny, wynikający z potrzeb badawczych. Kwasy humusowe są polielektrolitami, o strukturze porowatej, masie cząsteczkowej od 200 do ok. 300 000, frakcje niskocząsteczkowe stanowią kwasy fulwowe, a wysokocząsteczkowe kwasy huminowe<sup>8</sup>.

## 2. Podstawowe kierunki przemian substancji organicznej w glebach

Materia organiczna stanowi układ dynamiczny i w glebie ulega ciągłym przemianom, którym towarzyszy rozkład resztek roślinnych i zwierzęcych przez mikroorganizmy, makrofaunę pod wpływem licznych czynników fizykochemicznych. Wyróżnia się dwa podstawowe kierunki tych przemian tj. mineralizację i humifikację<sup>9</sup>.

### 2.1. Mineralizacja

Proces mineralizacji glebowej substancji organicznej jest to rozkład do prostych związków mineralnych takich jak:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oraz jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  i ( $\text{NO}_3^-$  w drugim etapie mineralizacji). Mineralizacja substancji organicznej jest o tyle ważnym procesem, że jest związana z obiegiem węgla i azotu w przyrodzie i ulega jej około 75-80%<sup>10</sup>. Innymi, oprócz C i N, uwalnianymi pierwiastkami podczas mineralizacji są: fosfor, potas, wapń i magnez, rzadziej sód, siarka, mangan, żelazo i glin. Procesy mi-

---

<sup>8</sup> S.S. Gonet, *Próchnica, substancje humusowe...*, s. 21-29.

<sup>9</sup> A. Musierowicz, *Próchnica gleb*, wyd. 2. uzup., PWRiL, Warszawa 1964.

<sup>10</sup> B. Dobrzański, S. Zawadzki (red.), *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa 1999.



neralizacji glebowych substancji organicznych mogą zachodzić w warunkach tlenowych (aerobowych) oraz/lub warunkach beztlenowych (anaerobowych). W warunkach tlenowych produktami rozkładu są:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ ; kationy oraz znaczna ilość energii. W warunkach beztlenowych, przy dużej wilgotności gleby, wysokiej aktywności mikroorganizmów i intensywnym zużyciu tlenu, przy niedostatecznej wymianie gazowej między glebą i atmosferą, przy kwaśnym odczynie oraz niskiej temperaturze, produktami rozkładu są – oprócz oczywiście  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – także:  $\text{H}_2\text{S}$  (siarkowodor),  $\text{CH}_4$  (metan),  $\text{CS}_2$  (skatol) oraz indol<sup>11</sup>.

Należy podkreślić, że przebieg procesu mineralizacji materiałów organicznych zależy od ich składu chemicznego, morfologii, a także od warunków siedliskowo-klimatycznych. Szybkość rozkładu szczątków roślinnych uzależniona jest przede wszystkim od zawartości w nich węgla, azotu i fosforu, a najlepiej opisują ją wartości stosunków C:N i C:P<sup>12</sup>. Z doniesień literaturowych wynika, że najkorzystniejsza dla przebiegu procesu mineralizacji jest wartość stosunku C:P wynosząca około 200-300:1, zaś w przypadku C:N przedział ten mieści się w granicach 20-30:1<sup>13</sup>. Gdy wartość stosunku C:N jest zbyt szeroka, wówczas następuje spowolnienie mineralizacji substancji organicznej oraz pobieranie azotu przyswajalnego dla roślin przez mikroorganizmy. Gdy jest zbyt wąski, następuje intensyfikacja mineralizacji azotu i nie jest on całkowicie wykorzystany przez rośliny. Przyjmuje się, że im węższy stosunek C:N i wyższa zawartość azotu, tym intensywniejszy przebieg mineralizacji.

<sup>11</sup> H. Dziadowiec, *Procesy przekształceń glebowej materii organicznej*, w: *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, red. I. Zienkiewicz, PWN, Warszawa 2011, s. 132-153.

<sup>12</sup> Taż, *Rozkład ściółek w wybranych ekosystemach leśnych*, Rozprawy 110, ATR, Bydgoszcz 1990.

<sup>13</sup> M. Fotyma, S. Mercik, A. Faber, *Chemiczne podstawy żywności gleb i nawożenia*, PWRiL, Warszawa 1987.

Na przebieg procesu mineralizacji w początkowym etapie rozkładu materiałów roślinnych duży wpływ wywiera zawartość związków łatwo rozpuszczalnych (cukry, skrobia, proteiny), najtrudniej zaś rozkładowi ulegają: ligniny, woski, garbniki<sup>14</sup>. Na proces mineralizacji duży wpływ mają także warunki klimatyczne, a zwłaszcza wilgotność i temperatura. W strefie klimatu tropikalnego proces ten przebiega szybko – kilka dni lub kilka tygodni, zaś w strefie klimatu umiarkowanego jest to kwestia kilku miesięcy, a nawet lat<sup>15</sup>. W strefie klimatu umiarkowanego decydującą rolę w procesach mineralizacji odgrywa temperatura i wilgotność. Dodatnią korelację procesu mineralizacji stwierdzono z sumą temperatur powyżej 5°C, zaś w przypadku większej wilgotności uzyskano o 21% większe ubytki masy niż na stanowisku suchszym<sup>16</sup>. Jednak nadmierna wilgotność może powodować niedostateczne przewietrzanie gleb i ograniczać działalność mikroorganizmów, a więc spowalniać proces mineralizacji<sup>17</sup>. Na szybkość mineralizacji wpływają także warunki glebowe, a zwłaszcza typ gleby i jej aktywność biologiczna. Im większa aktywność biologiczna tym szybsza mineralizacja, a im mniejsza aktywność biologiczna i słabe przewietrzenie gleby, nadmierna, czy zbyt niska wilgotność, niska temperatura, niskie pH, tym proces mineralizacji przebiega wolniej<sup>18</sup>.

---

<sup>14</sup> G. Kolbe, H. Stumpe, *Nawożenie słońca*, tłum. I. Gonet, Cz. Maćkowiak, PWRiL, Warszawa 1975.

<sup>15</sup> V. Jensen, *Decomposition of angiosperm tree leaf litter*, w: *Biology of plant litter decomposition*, red. C.H. Dickinson, G.J.F. Pugh, Academic Press, London 1974, s. 69-104.

<sup>16</sup> R.S. Gill, D.P. Lavender, *Litter decomposition in coastal hemlock stands: impact of nitrogen fertilizers on Decay rates*, „Canadian Journal of Forest Research” 13(1983) nr 1, s. 116-121.

<sup>17</sup> H. Dziadowiec, *Wybrane problemy badań próchnicy gleb leśnych*, w: *Substancje humusowe...*, s. 141-166.

<sup>18</sup> D.L. Peterson, G.L. Rolfe, *Nutrient dynamics and decomposition of litter-fall in floodplain and upland forests of Central Illinois*, „Forest Science” 28(1982), s. 667-681.

## 2.2. Humifikacja

Proces tworzenia się próchnicy w glebie mający charakter typowo biochemiczny nazywa się humifikacją, czyli jest szeregiem skomplikowanych procesów rozkładu, przebudowy i syntezy różnych związków organicznych, przy współudziale drobnoustrojów oraz mikro- i mezofauny glebowej, które prowadzą do powstania nowych bezpostaciowych (amorficznych) związków organicznych, a towarzyszą temu procesy polimeryzacji i kondensacji powstających produktów. Istnieją cztery zasadnicze kierunki powstawania związków próchnicznych, począwszy od klasycznej teorii Waksmana<sup>19</sup>, według której związki próchniczne pochodzą od zmodyfikowanej ligniny, poprzez teorię polifenoli, do teorii kondensacji cukrowo-białkowej<sup>20</sup>. Za podstawową drogę powstawania substancji humusowych w glebie możemy uznać ich syntezę z fragmentów o charakterze polifenoli, przy udziale składników azotowych pochodzenia białkowego (teoria polifenoli). W teorii tej lignina również pełni ważną rolę w tworzeniu związków próchnicznych, ale w inny sposób. Lignina w wyniku działania mikroorganizmów rozkładana jest do podstawowych jednostek strukturalnych – fenylopropanowych. Następnie ulegają one demetylacji i utlenieniu bocznych łańcuchów węglowych pod wpływem enzymów-oksydaz fenolowych, w rezultacie czego z fenoli powstają chinony, które z kolei reagują ze związkami azotowymi i powstają związki próchniczne (kwasy humusowe)<sup>21</sup>.

Kononowa (1968)<sup>22</sup> natomiast podkreśla rolę mikroorganizmów przy tworzeniu polifenoli, które nie są syntetyzowane z ligniny lecz z celulozy i innych substratów. Wyróżnia ona nastę-

---

<sup>19</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby...*

<sup>20</sup> Tamże.

<sup>21</sup> J. Gołębiowska, *Mikrobiologia rolnicza*, PWRiL, Warszawa 1986.

<sup>22</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby...*

pujące etapy powstawania związków próchnicznych: 1) Mikroorganizmy rozkładają cukry proste, część białka i celulozy w resztkach roślinnych; 2) Celuloza jest rozkładana przez mikrobakterie, które syntetyzują polifenole. Te, w wyniku działania enzymów fenolowych (oksydaz), są utleniane do chinonów, które reagują ze związkami azotowymi i tworzą związki próchniczne; 3) Następuje rozkład ligniny, w wyniku którego uwalniane są fenole, które również służą jako materiał do syntezy związków próchnicznych. Lignina jest bardziej odporna na rozkład i jest głównym składnikiem komórek roślinnych. Dlatego też w teorii polifenoli właśnie ją uznaje się za główne źródło fenoli w procesie tworzenia związków próchnicznych. Dopiero proces polimeryzacji utlenionych fenoli może mieć charakter reakcji typowo chemicznej. Według Wershawa (1994)<sup>23</sup> reakcje polimeryzacji i utleniania zachodzące podczas enzymatycznej degradacji polimerów produkują amfifile – cząsteczki, które posiadają polarną (hydrofilową) część i niepolarną (hydrofobową) część. Amfifile jako rezultat częściowej, utleniającej degradacji umarłej biomasy przechodzą spontanicznie w uporządkowane agregaty z hydrofobową częścią molekuł wewnętrznych i hydrofilnych części cząstek, tworząc zewnętrzne powierzchniowe agregaty. Te uporządkowane agregaty stanowią właśnie humus w glebach i sedimentach.

Mikrobiologiczny, czy biochemiczny charakter ma również włączanie cukrów w tok przemian zwanych humifikacją (teoria cukrowo-białkowej kondensacji). Może to nastąpić między innymi przez tworzenie pochodnych furfuralu, poprzez kwas szikimowy, na drodze łączenia cukrów w aminokwasy. Źródłem substancji wyjściowych w procesie humifikacji mogą być też garbniki. Podobnie jak ligniny, ulegają one rozkładowi na prostsze związki, takie jak kwas galusowy, kwas elagowy i ka-

---

<sup>23</sup> R.L. Wershaw, *Membrane-micelle model for humus in soils and sediments and its relation to humification*, U.S. Geological Survey Water-Supply paper 2410, Denver 1994, s. 573-638.

techina<sup>24</sup>. Także wielocukry produkowane przez drobnoustroje w postaci śluzów mogą być wręcz prekursorami związków humusowych. Przykłady takich związków mogą stanowić kwasy uronowe, np. kwas galakturonowy, wytwarzany przez bakterie celulolityczne należące do grupy bakterii śluzowych. Na specjalną uwagę zasługuje produkcja przez drobnoustroje związków chelatujących. Wchodząc w skład próchnicy umożliwiają one tworzenie się trwałych połączeń organiczno-mineralnych. Takie kompleksy z jonami metali są bardzo odporne na rozkład mikrobiologiczny. Opisaną teorię cukrowo-białkowej kondensacji można streścić następująco: cukry i aminokwasy, powstałe jako produkty metabolizmu mikroorganizmów glebowych, przechodzą nieenzymatyczną polimeryzację do form azotowych polimerów o barwie brązowej. W wyniku reakcji cukru ze związkami azotowymi (np. aminokwasem) powstaje N-glukozaamina. Przechodzi ona następnie w N-aminodezoksyketozę. Związek ten może ulec fragmentacji (powstają łańcuchy 3-węglowe aldehydów i ketonów, jak: acetyl, diacetyl) oraz dehydratacji (powstają furfural). Powstałe w ten sposób związki są silnie reaktywne i w obecności związków azotowych szybko polimeryzują w złożone formy azotowe barwy brązowej. Słabą stroną tej teorii jest fakt, że w temperaturach jakie panują w glebach wymienione reakcje zachodzą raczej powoli. Nagłe i częste zmiany zachodzące w środowisku glebowym (zamarzanie, tajanie, wysychanie, zalewanie itp.) mogą jednak ułatwić polimeryzację cukrów i składników azotowych. Ponadto, aminokwasy i cukry są produkowane w dużych ilościach przez mikroorganizmy<sup>25</sup>.

Okazało się jak bardzo ważną rolę w tworzeniu próchnicy odgrywa azot. Liczne badania wykazały, że azotowe związki próchnicy nie są jednolite zarówno pod względem chemicznym,

---

<sup>24</sup> J. Gołębiowska, *Mikrobiologia rolnicza*.

<sup>25</sup> F.J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York 1982, 1994<sup>2</sup>.

jak i biologicznym. Związkami azotowymi, które można uważać za substraty do produkcji próchnicy, będą sole amonowe, aminokwasy, amidy, a także białka i ich pochodne. Azot w substancjach humusowych może występować w postaci połączeń z grupami fenolowymi. Dochodzi do tego w wyniku reakcji kondensacji substancji aminowych ze związkami aromatycznymi. Mogą też powstawać połączenia heterocykliczne w reakcjach między solami amonowymi i pierścieniami aromatycznymi. Takie połączenia trudno ulegają działaniu drobnoustrojów i hydrolizie chemicznej. Azot ruchomy, dający się łatwo oddzielić od cząstek próchnicy w procesach hydrolizy enzymatycznej lub nieenzymatycznej, wbudowany jest zwykle w boczne łańcuchy substancji próchnicznych. W łańcuchach tych azot występuje w formie jonów amonowych, aminokwasów lub aminocukrów, amidów, a nawet białek i ich pochodnych. Sposoby wiązania składników azotowych z łańcuchami bocznymi cząsteczek próchnicy nie są jeszcze dokładnie poznane i z pewnością są bardzo zróżnicowane. Opisane cztery przedstawione kierunki powstawania związków próchnicznych mogą przebiegać we wszystkich glebach, ale w różnym stopniu i w różnej kolejności. Powstawanie według kierunku ligninowego zachodzi w glebach wilgotnych, mokrych i słabo napowietrzonych. Kierunek polifenolowy dominuje w glebach leśnych, natomiast kierunek cukrowo-białkowej kondensacji przeważa w glebach surowego klimatu kontynentalnego, w których występują ostre zmiany temperatury, wilgotności i naświetlenia<sup>26</sup>.

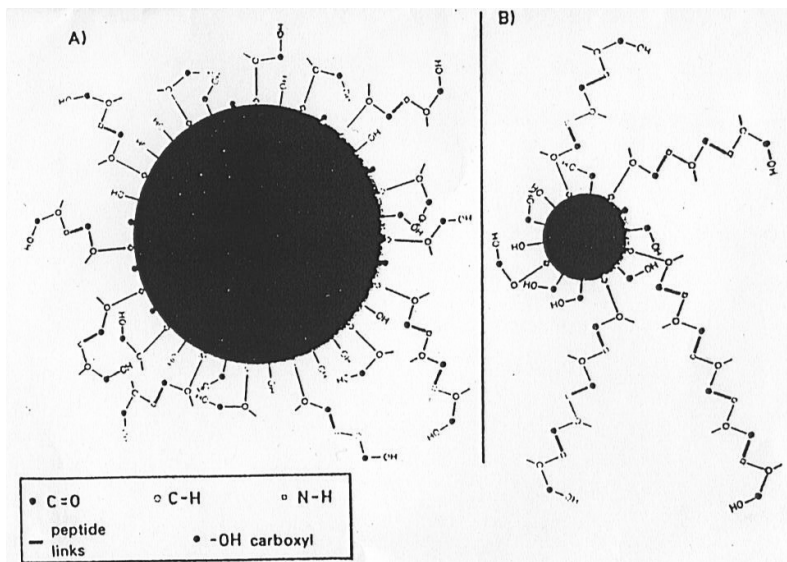
### 3. Struktura substancji humusowych

Struktura chemiczna substancji humusowych występujących w stanie naturalnym w glebach do chwili obecnej nie jest

---

<sup>26</sup> Tamże.

jednoznacznie wyjaśniona z powodu różnorodności substratów oraz ich heterogenicznego pochodzenia. Wynikiem tego jest fakt, że końcowy produkt nie posiada jednolitej struktury cząsteczkowej, a składa się raczej z makrocząsteczek o bardzo zróżnicowanej strukturze i zróżnicowanych wymiarach<sup>27</sup>. Strukturę makrocząsteczki związku humusowego przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Struktura związku humusowego (Stevenson, 1982)<sup>28</sup>

Uwagę czytelnika zwraca centralne jądro lub rdzeń zaznaczone na czarno oraz łańcuchy boczne, wystające poza zaciemniony okrąg. Struktura tych łańcuchów jest skomplikowana, a występują w niej liczne ugrupowania: hydroksylowe – OH, karbonylowe – C = O, oraz zaznaczone czarną kreską – układy peptydowe. Jest to schemat strukturalny dwóch typów czą-

<sup>27</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby...*

<sup>28</sup> F.J. Stevenson, *Humus chemistry...*

steczek humusowych:  $A=M_w$  (ciężar cząsteczkowy  $> 50\ 000$  i  $B=M_w < 5000$ , a więc o wyższym stopniu kondensacji jądra aromatycznego i słabszą rozbudową łańcuchów bocznych (A) oraz o niższym stopniu kondensacji jądra aromatycznego i znacznie lepiej rozbudowanymi łańcuchami bocznymi (B). Im wyższy stopień kondensacji jądra aromatycznego, tym większa jest jego masa całkowita, tym większe jądro aromatyczne<sup>29</sup>.

#### 4. Podział substancji humusowych w glebach

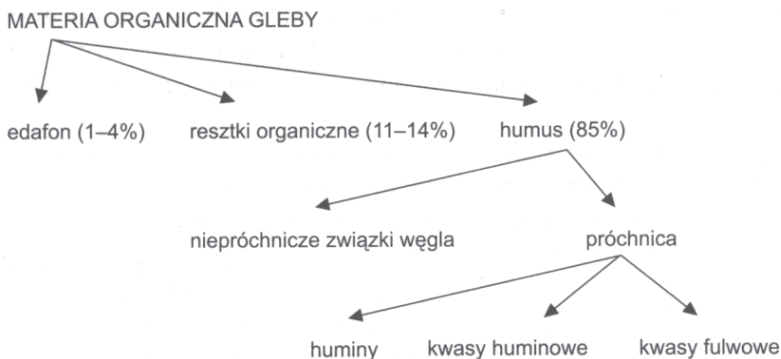
Z dotychczasowej wiedzy wynika, że to co nazywamy próchnicą lub substancjami humusowymi nie stanowi chemicznie zdefiniowanych związków, lecz jest złożonym kompleksem, w którym jądro aromatyczne połączone jest z bocznymi łańcuchami o bardzo różnym składzie. Są to mniej lub bardziej skarbonizowane zespoły złożonych związków. Charakteryzuje je obecność grup fenolowych, karboksylowych i metoksylo-owych. Zawierają one 45-65% węgla i 30-40% tlenu. Znajduje się w nich azot w ilości od 2% do 6% oraz niewielkie ilości fosforu i siarki organicznej. Niełatwo jest określić, jakiego rodzaju wiązania i siły działają przy budowie tych złożonych związków i przy ich utrzymaniu w całości. Podział więc substancji humusowych na określone grupy może więc mieć tylko charakter umowny, oparty na ich rozpuszczalności w wodnych roztworach zasad, kwasów oraz innych rozpuszczalnikach. Poszczególne grupy substancji humusowych z powodu zróżnicowanego ich pochodzenia, różnią się barwą, rozpuszczalnością, strukturą cząsteczek, masą cząsteczkową, składem pierwiastkowym, zawartością charakterystycznych grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych, alkoholowych, aminowych, ketonowych,

---

<sup>29</sup> Tamże.



metoksyłowych i amidowych). Wyróżnia się obecnie trzy podstawowe grupy substancji humusowych: kwasy huminowe, fulwowe, i huminy. Podział ten przedstawia rys. 2.



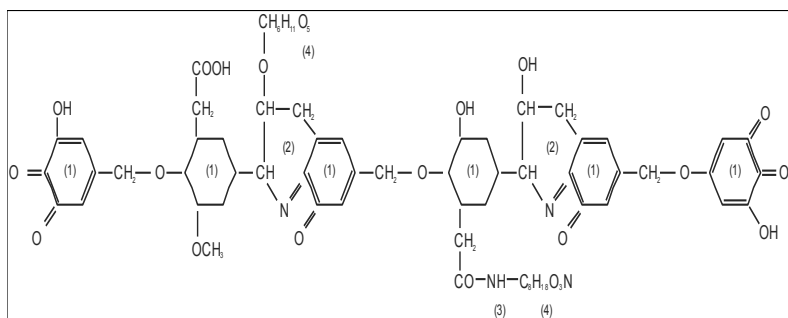
Rys. 2. Podział substancji humusowych (Kononowa, 1968)<sup>30</sup>

#### 4.1. Kwasy huminowe

Kwasy huminowe są substancjami koloidalnymi składającymi się z polimerów, które z kolei utworzone są z monomerów. Budowę cząsteczki kwasu huminowego przedstawia rys. 3.

W cząsteczce kwasu huminowego występuje jądro aromatyczne, składające się z pierścieni sześciocłonowych, w których występują ugrupowania chinonowe i fenolowe. Układy chinonowe stanowią ugrupowania nadające związkom barwę, tzw. grupy chromoforowe, oraz są bardzo czułe na zmiany pH. Układy chinonowe i fenolowe jak również ich pochodne obecne w rdzeniu aromatycznym łatwo ulegają procesom oksydacyjno-redukcyjnym. Poszczególne fragmenty jądra połączone są za

<sup>30</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby...*



Rys. 3. Budowa cząsteczki kwasów huminowych (Dragunow, 1948)

pomocą ugrupowań – C-O-C-, bądź –C-N-C-, które pełnią rolę mostków łączących pierścienie oraz nadają cząsteczkom kwasów huminowych budowę porowatą i gąbczastą, dzięki czemu nie są zwarte. Te cechy budowy określają chłonność wody i ich właściwości sorpcyjne. W budowie tych związków daje się zauważyć także azot, występujący w formach cyklicznych oraz w łańcuchach bocznych. Jak również dają się wyodrębnić reszty węglowodanów (cukrów prostych) i liczne grupy funkcyjne z przewagą karboksylowych –COOH- i hydroksylowych –OH<sup>31</sup>. Skład pierwiastkowy cząsteczki kwasów huminowych przedstawia się następująco: (w % atomowych): węgiel 50-62%; wodór 2,8-6,6%; tlen 31-40%; azot 2-6%<sup>32</sup>. Kwasy huminowe stanowią więc grupę substancji humusowych bardziej skondensowanych i bardziej skarbonizowanych niż kwasy fulwowe. Są one mniej ruchliwe, ale odgrywają większą rolę w utrzymaniu urodzajności gleby. Aminokwasy i peptydy w cząsteczkach

<sup>31</sup> S.S. Gonet, *Struktura substancji humusowych*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 411, s. 184-194.

<sup>32</sup> L.N. Aleksandrova, *On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil*, „Transactions of 7th International Congress of Soil Science” 2(1960), s. 74-81.

kwasów huminowych łatwo ulegają hydrolizie, która w glebie jest procesem przede wszystkim mikrobiologicznym. Czynne grupy łańcuchów bocznych cząsteczek kwasów huminowych łatwo wchodzi w połączenia z licznymi makro- i mikroelementami znajdującymi się w glebie i chronią je w ten sposób przed wymywaniem lub trwałym uwstecznianiem<sup>33</sup>.

## 4.2. Kwasy fulwowe

Kwasy fulwowe są heterogenicznymi i polidispersyjnymi wielocząsteczkowymi związkami o budowie cząsteczki analogicznej do budowy cząsteczki kwasów huminowych. Różnią się jednak mniejszym rozmiarem jądra aromatycznego i bardziej rozbudowanymi łańcuchami bocznymi. Dzięki temu odznaczają się szczególną ruchliwością i stąd wynika ich szczególna i specyficzna rola w procesie glebotwórczym. Kwasy fulwowe są rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach kwasów i alkaliów, są najmniej skarbonizowane, są to frakcje niskocząsteczkowe. Tlen znajduje się w nich w dużej ilości w grupach -COOH, warunkujących kwasowy charakter tych substancji. W porównaniu z innymi substancjami humusowymi ich cząsteczki są stosunkowo drobne i mają liczne łańcuchy boczne. Kwasy fulwowe wykazują węższy stosunek C:N. W skład cząsteczki kwasów fulwowych wchodzi (w % atomowych): węgiel 40-52%; wodór 4-6%; tlen 40-48%; azot 2-6%. Dane o składzie pierwiastkowym kwasów fulwowych świadczą o słabo wyrażonej budowie aromatycznej tych kwasów w porównaniu do kwasów huminowych. Poza tym kwasy fulwowe różnią się od huminowych jaśniejszą barwą, mniejszą gęstością optyczną, większą zdolnością do migracji oraz większą odpornością na działanie elektrolitów<sup>34</sup>.

---

<sup>33</sup> Tamże.

<sup>34</sup> S.S. Gonet, *Struktura substancji humusowych*.

### 4.3. Kwasy hymetamelanowe

Kwasy hymetamelanowe stanowią dotychczas najmniej zbadaną frakcję humusu. Są nierozpuszczalne w kwasach, a rozpuszczalne w roztworach alkaliów i alkoholu. Stanowią skomplikowaną mieszaninę substancji będących pochodnymi kwasów huminowych zarówno bardziej jak i mniej utlenionych. Podobnie jak kwasy huminowe są niejednorodne. Występują w torfach, kompostach, słabo rozłożonym oborniku. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w organicznych rozpuszczalnikach (etanol, aceton) ta grupa substancji humusowych szczególnie nadaje się do rozdziału chromatograficznego<sup>35</sup>.

### 4.4. Huminy

Huminy są stosunkowo najmniej poznane, prawdopodobnie są jeszcze bardziej skondensowane niż kwasy huminowe i silnie związane z cząsteczkami mineralnymi. Stanowią też najmniej ruchliwą grupę substancji humusowych<sup>36</sup>.

### 4.5. Labilna i trwała frakcja substancji organicznej gleby

Obecnie coraz częściej zwraca się uwagę na podział substancji organicznej gleby (SOM) na dwie frakcje: labilną, która jest szybko rozkładana przez mikroorganizmy oraz trwałą, która ma dłuższy czas rozkładu i obejmuje ligniny i inne substancje

---

<sup>35</sup> J. Trojanowski, *Przemiany substancji organicznych w glebie*, PWRiL, Warszawa 1973.

<sup>36</sup> Tamże.

trudniej rozkładalne<sup>37</sup>. W skład labilnej frakcji SOM wchodzi: biomasa mikroorganizmów oraz frakcje – lekka (LF – *Light Fraction*) i łatwo rozpuszczalna (DOM – *Dissolved Organic Matter*). Biomasa mikroorganizmów glebowych stanowi 1-5% materii organicznej i na jej ilość w glebach duży wpływ mają czynniki antropogeniczne, między innymi zanieczyszczenia metalami ciężkimi, pestycydami i antybiotykami. W skład frakcji lekkiej LF wchodzi różne części roślin, zwierząt i mikroorganizmów o różnym stopniu rozkładu i określa się ją jako zawieszoną w roztworze o gęstości 1,6-2,0 g. cm<sup>-3</sup>. We frakcji tej może być zawarte około 8% całkowitego węgla organicznego i 5% całkowitego azotu. Frakcja rozpuszczalna DOM reprezentuje najbardziej ruchliwą i najszybciej rozkładającą się frakcję SOM. Na uwagę zasługuje fakt, że frakcja ta stanowi pierwsze źródło energii dla mikroorganizmów znajdujących się w glebie<sup>38</sup>.

## 5. Podstawowe metody oznaczania węgla organicznego w glebach oraz ekstrakcja frakcji próchnicznych z gleb

Praktycznie zasobność gleby w substancję organiczną określa się zawartością węgla organicznego, a dla wyodrębnienia związków próchnicznych stosuje się różne metody ekstrakcji. Istnieje wiele metod oznaczania węgla organicznego, ale do podstawowych należą metody termiczno-wagowe oraz metody oksydacyjno-miareczkowe. Metody termiczno-wagowe polegają na spalaniu substancji organicznej na sucho

---

<sup>37</sup> K.K. McLaughlan, S.E. Hobbie, *Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques*, „Soil Science Society of America Journal” 68(2004), s. 1616-1625.

<sup>38</sup> S.S. Gonet, B. Dębska, J. Pakuła, *Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w glebach i nawozach organicznych*, PTSH, Wrocław 2002.

(w piecach muflowych) albo na mokro (przy pomocy silnych utleniaczy), a następnie na określeniu ubytku masy po spaleniu lub wychwyceniu  $\text{CO}_2$  wydzielonego podczas spalania przy użyciu specjalnych urządzeń odbierających. Metody oksydacyjno-miareczkowe, do których należy zmodyfikowana metoda Tiurina<sup>39</sup> polegająca na utlenieniu węgla organicznego do  $\text{CO}_2$  w środowisku silnie kwaśnym dwuchromianem potasowym w obecności  $\text{HgSO}_4$ , jako katalizatora. Nadmiar utleniacza miareczkuje się solą Mohra w obecności orto-fenantroliny, jako wskaźnika. Wyniki oznaczeń węgla organicznego przeliczyć można na procentową zawartość próchnicy w glebie przyjmując, że przeciętny udział węgla w próchnicy wynosi 58%. Przeliczenie spalonego węgla na ilość próchnicy jest jednak mało dokładne, dlatego wyniki powinno się podawać w % zawartości  $\text{C}_{\text{org}}$  w glebie<sup>40</sup>.

Piszząc o metodach ekstrakcji związków próchnicznych z gleb, dotychczas próbowano stosować różne rozpuszczalniki nieorganiczne i organiczne jak: sole sodowe kwasu szczawowego, winowego, cytrynowego, heksan, chloroform, N-metyloformamid, bezwodny kwas mrówkowy oraz N-N-dimetyl, który jest najlepszym organicznym rozpuszczalnikiem<sup>41</sup>. Spośród roztworów neutralnych soli często stosowany jest pirofosforan sodu, ze względu na zdolność do formowania nierozpuszczalnych osadów albo rozpuszczalnych związków kompleksowych z wapniem, żelazem, glinem, i innymi wielowartościowymi kationami, z którymi substancje próchniczne są związane w glebie<sup>42</sup>. Bardzo popularna jest metoda zaproponowana przez Tiurina, polegająca na zastosowaniu roztworów alkalicznych,

<sup>39</sup> I. Tiurin, *Organiczeskoje wieszczestwo poczw*, Moskwa-Leningrad 1937.

<sup>40</sup> A. Mocek, *Gleboznawstwo*, PWN, Warszawa 2016.

<sup>41</sup> L.N. Aleksandrova, *On the composition...*, s. 74-80.

<sup>42</sup> S. Kowaliński, J. Drozd, M. Licznar, *Badania nad wyczerpującą analizą frakcjonowania związków próchnicznych niektórych gleb*, „Roczniki Gleboznawcze” 24(1973) z. 1, s. 103-123.

a zwłaszcza 0,1-0,5 M NaOH<sup>43</sup>. Często stosowana jest także metoda Schnitzera, która polega na zastosowaniu 0,5 M roztworu NaOH lub 0,5 M roztworu NaOH i 0,1 M roztworu Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pirofosforan sodu)<sup>44</sup>. Przy stosowaniu tych różnych metod ekstrakcji należy brać pod uwagę, że zastosowanie tych rozpuszczalników zmienia budowę substancji próchnicznych w wyniku utleniania w środowisku alkalicznym. Ponadto materiał wyizolowany i oczyszczony nie odpowiada materiałowi występującemu w stanie naturalnym w środowisku glebowym. Stosowane ekstrahenty mogą więc powodować powstanie artefaktów<sup>45</sup>.

Metody stosowane obecnie w badaniach nad SOM skupiają się na jej rozdzieleniu na frakcje labilną i trwałą sposobami chemicznymi, fizycznymi i biologicznymi. Najczęściej oznacza się węgiel zawarty w jednej z frakcji, a zawartość węgla drugiej frakcji oblicza się jako różnicę pomiędzy całkowitą zawartością węgla organicznego a zawartością węgla oznaczanej frakcji. Metody chemiczne wydzielenia frakcji labilnej SOM polegają na traktowaniu gleby kwasem, nadmanganianem VII potasu lub na ekstrakcji za pomocą gorącej wody. Stosując te metody zakłada się, że jeśli frakcja labilna jest łatwo rozkładana przez enzymy mikroorganizmów, to może ona być tak samo rozkładana przez wymienione związki chemiczne i gorącą wodę<sup>46</sup>. Innym sposobem oznaczania węgla frakcji labilnej SOM w glebie jest utlenienie jej nadmanganianem VII potasu. Znając zawartość

---

<sup>43</sup> I. Tiurin, *Organiczeskoje wieszczestwo poczw.*

<sup>44</sup> M. Schnitzer, P.A. Schuppli, *The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0,5 M NaOH and 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-solutions*, „Canadian Journal and of Soil Science” 69(1989), s. 253-262.

<sup>45</sup> K.H. Tan, D.S. Himelsbach, J.C. Lobartin, G. Gamble, *The issue of artifacts in NaOH extraction of Humic Matter, Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier, Amsterdam 1994, s. 109-114.

<sup>46</sup> K.K. McLauchlan, S.E. Hobbie, *Comparison of labile soil...*, s. 1616-1625.

frakcji labilnej ulegającej utlenieniu pod wpływem  $\text{KMnO}_4$  oraz nielabilnej (czyli nieutleniającej), można obliczyć labilność jako iloraz tych dwóch frakcji<sup>47</sup>. Fizyczne metody oznaczania zawartości różnych frakcji SOM wykorzystują różnice w gęstości lub rozmiarze poszczególnych frakcji SOM. Tymi metodami oznacza się frakcję lekką LF, która jest oddzielana od reszty SOM poprzez flotację<sup>48</sup>. Metody biologiczne frakcjonowania SOM polegają na wykorzystaniu mikroorganizmów – w kontrolowanych warunkach – do oddzielania węgla labilnego od węgla trwałego. Przyjmuje się, że mikroorganizmy najpierw rozkładają węgiel najbardziej labilny, który jest oznaczany przez pomiar wydzielonego  $\text{CO}_2$ <sup>49</sup>. Za labilną część SOM uważany jest także węgiel zawarty w biomacie mikroorganizmów. Ilość tego węgla oznacza się m.in. poprzez określenie liczebności mikroorganizmów w glebie za pomocą fumigacji-ekstrakcji<sup>50</sup>.

## 6. Zawartość materii organicznej w glebach Polski i Europy

Obecność próchnicy w glebach pozwala odróżnić gleby od utworów nieglebowych i stanowi element diagnostyki poziomów genetycznych profili glebowych (np. poziomy: próchniczny, brunatnienia, rdzawienia, itp.). Zawartość materii organicznej w glebach zależy więc od wielu czynników siedliskowych i antropogenicznych. Do siedliskowych należą: klimat, ukształtowanie terenu, skała macierzysta, typ gleby oraz pokrywa ro-

<sup>47</sup> B. Cieścińska, *Wykorzystanie wskaźników do oceny stanu materii organicznej gleb*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (2007) z. 520, s. 587-592.

<sup>48</sup> K.K. McLaughlan, S.E. Hobbie, *Comparison of labile soil...*, s. 1616-1625.

<sup>49</sup> Tamże.

<sup>50</sup> PN-ISO 14240-2.



ślinna, czyli sposób użytkowania gruntu: leśny, łąkowy, orny. Do czynników antropogenicznych zaś należą: uprawa roli, uprawa roślin i procesy degradacji.

W Polsce stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości próchnicy w glebach użytków rolnych (w warstwie 0-25 cm) tj. 0,5-10%. Średnia zawartość wynosi 2,2%. Według podziału stosowanego w Polsce, gleby o niskiej zawartości próchnicy (<1%) stanowią ok. 7% powierzchni użytków rolnych, a o średniej (1,1-2%) – ok. 50%. Gleby bogate w próchnicę (>2%) stanowią ok. 33% powierzchni użytków rolnych kraju. Silny trend spadku zawartości próchnicy zauważono zwłaszcza w glebach lekkich. Według kryteriów przyjętych w konwencjach międzynarodowych zawartość próchnicy poniżej 3,5% (ok. 2%  $C_{org}$ ) traktowana jest jako przejaw pustynnienia. W takim ujęciu 89% areału polskich gleb użytkowanych rolniczo należałoby zaliczyć do gleb o niskiej zawartości materii organicznej i/lub uznać je za dotknięte skutkami suszy. Oczywiście jest to konsekwencja specyfiki gleb Polski, z dużym udziałem gleb lekkich wytworzonych z piasków, o niskiej pojemności wodnej, w naturalny sposób determinujących warunki akumulacji próchnicy<sup>51</sup>. Ogólnie w polskich glebach zauważa się wyraźny deficyt próchnicy.

W Europie przyjmuje się następujące kryteria oceny zawartości węgla organicznego (materii organicznej) w glebach (tabela 1). Kryteria te są przyjmowane jedynie dla porównań w skali kontynentalnej. Według tych kryteriów, ok. 45% gleb Europy charakteryzuje się niską i bardzo niską zawartością węgla organicznego, a tylko 5% wysoką. W strefie Morza Śródziemnego gleby o zawartości węgla organicznego poniżej 2% (3,4 % próchnicy) stanowią aż 74 % powierzchni<sup>52</sup>.

---

<sup>51</sup> S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, s. 7-29.

<sup>52</sup> Tamże.

Tab. 1. Klasy zawartości węgla organicznego w glebach według ESB

Zawartość	C <sub>org</sub>	Materia organiczna
wysoka	>6,0%	> 10,2
średnia	2,1-6,0%	3,5-10,2
niska	1,1%-2,0%	1,7-3,4
Bardzo niska	<1%	<1,7

Źródło: S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, s. 23.

## 7. Formy występowania związków próchnicznych w glebach

W glebach substancje humusowe w większości występują w postaci bardzo zróżnicowanych połączeń organiczno-mineralnych. Ogólnie ze względu na występowanie i mechanizm ich powstawania można je podzielić następująco:

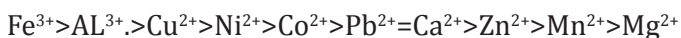
- sole drobnocząsteczkowych kwasów organicznych jak octany, szczawiany,
- sole substancji próchnicznych z kationami alkalicznymi i pierwiastkami ziem alkalicznych,
- kompleksowe i wewnątrzkompleksowe związki (chelaty),
- adsorpcyjne związki organiczno-mineralne<sup>53</sup>.

Najbardziej charakterystyczną cechą humianów lub fulwianów wapnia, magnezu, sodu lub potasu jest odwracalność reakcji i możliwość migracji kationu w formie jonowej. Humiany i fulwiany tworzą typowe sole heteropolarne, w których metal przyłączony jest wiązaniami jonowymi. Do kompleksowych związków zaliczamy te, w których każdy rodnik połączony jest tylko z jednym koordynacyjnym wiązaniem jonu centralnego.

<sup>53</sup> M. Kononowa, *Substancje organiczne gleby...*

W związkach wewnątrz kompleksowych (chelatach) rodniki kwasów humusowych połączone są z centralnym jonem kilkoma wiązaniami koordynacyjnymi, tworzącymi pierścienie zamknięte. Struktury chelatowe są zwykle trwalsze od form kompleksowych<sup>54</sup>. 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<sup>55</sup>.

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 wtedy, jeżeli są obecne wielowartościowe kationy, np. żelazo i glin. Kationy wielowartościowe w przeciwieństwie do jednowartościowych są zdolne do utworzenia wiązań z ładunkami występującymi na powierzchni minerałów ilastych oraz grupami funkcyjnymi związków próchnicznych<sup>56</sup>. Trwałość kompleksów związków humusowych z kationami wielowartościowymi jest największa przy pH środowiska ok. 5 i wzrasta wraz z wartością kationu. Trwałość kompleksów kwasów humusowych z metalami przedstawia poniższy szereg:



<sup>54</sup> F.J. Stevenson, K.M. Goh, *Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives. Evidence for nonspecificity of analytical methods for oxygen-containing functional groups*, „Soil Science” 113(1972) nr 5, s. 334-345.

<sup>55</sup> I. Pisarek, *Wpływ wybranych wskaźników chemicznych gleb na właściwości związków próchnicznych*, AR, Wrocław 1997 (Rozprawa doktorska).

<sup>56</sup> H.W. Scharpenseel, E. König, E. Menthe, *Infrarot- und Differential-Thermo-Analyse an Huminsäureproben aus verschiedenen Bodentypen, aus Wurmkot an Streptomyceten*, „Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde” 106(1964), s. 134-149.

Powstałe połączenia metalo-organiczne decydują o rozpuszczalności i migracji kationów. Ma to bardzo duże znaczenie w unieruchamianiu w środowisku glebowym oraz wodnym takich metali jak: Al, Cd, Cu, Zn, Cr i innych, co przyczynia się przynajmniej do częściowej detoksykacji środowiska. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że kompleksy kwasów fulwowych są dobrze rozpuszczalne w wodzie i posiadają zdolność migracji w głąb profilu glebowego. Z drugiej strony, związki humusowe są czynnikiem transportującym jony metali ciężkich w ekosystemach, jak również są źródłem mikroskładników dla roślin. Substancje humusowe dzięki zdolnościom jonowymiennym posiadają także zdolność wymiany jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{H}^+$ , co stwarza możliwość regulacji odczynu w glebach, jak również biorą udział w redukcji szczególnie szkodliwych jonów z udziałem  $\text{Cr}^{3+}$  oraz ich immobilizacji. W glebach kwaśnych substancje humusowe odgrywają ważną rolę w wiązaniu jonów glinu, które są bardzo szkodliwe dla roślin<sup>57</sup>.

## 8. Funkcje materii organicznej w środowisku glebowym

Skomplikowana polimeryczna struktura substancji humusowych sprawia, że są one zdolne do udziału w takich procesach jak: adsorpcja, wymiana jonowa i kompleksowanie. Właściwości te decydują o różnorodnych funkcjach, jakie spełniają w ekosystemach. W glebach substancje humusowe determinują właściwości biologiczne, chemiczne i fizyczne, co doskonale przedstawia tabela nr 2<sup>58</sup>.

---

<sup>57</sup> F.J. Stevenson, *Humus Chemistry...*

<sup>58</sup> Tamże.

Tab. 2. Właściwości gleby warunkowane materią organiczną (Stevenson, 1994)

Właściwość	Źródło	Skutek
Barwa	Typowa ciemna barwa gleby jest często spowodowana obecnością materii organicznej	Szybsze nagrzewanie warstwy gleby wiosną. Zwiększenie albedo warstwy powierzchniowej
Retencja wody	Materia organiczna może wiązać wodę w ilości 20-krotnie przewyższającej jej masę, a nawet 100-krotnie w glebach torfowych	Poprawa właściwości wodnych gleb lekkich, zapobieganie przesuszaniu gleb
Struktura gregatowa	Tworzenie połączeń z minerałami ilastymi, kationami, polisacharydami z udziałem mikroorganizmów	Struktura agregatowa kształtuje stosunki wodne, powietrzne i przepuszczalność gleb
Gęstość właściwa	Materiał organiczny z natury posiada niższą gęstość niż materiał mineralny gleby	Mniejsza gęstość gleby powoduje wzrost porowatości, ze względu na interakcje składników organicznych i nieorganicznych
Rozpuszczalność w wodzie	Materia organiczna jest nierozpuszczalna w wodzie ze względu na tworzenie połączeń z minerałami ilastymi i kationami wielowartościowymi	Tylko niewielka część materii organicznej ulega migracji w głąb profilu glebowego
Buforowanie	Materia organiczna wykazuje właściwości buforowe w zakresie słabo kwaśnym, obojętnym i zasadowym	Utrzymanie stałego odczynu gleb
Pojemność wymienna kationów	Całkowita kwasowość substancji humusowych waha się w zakresie 300-1400 cmol(+)/kg	Zwiększenie PWK gleb, 20-70%. PWK wielu gleb zależy od zawartości materii organicznej
Mineralizacja	Rozkład materii organicznej uwalnia do środowiska m.in.: CO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Źródło składników pokarmowych niezbędnych dla wzrostu i rozwoju roślin

Chelatowanie kationów metali ciężkich	Materia organiczna tworzy trwałe kompleksy z kationami wielowartościowymi	Wiązanie kationów metali ciężkich, częściowa ich detoksykacja oraz regulowanie bioprzyzwajalności mikrośkładników
---------------------------------------	---	---

Źródło: S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, s. 16.

Do najważniejszych funkcji substancji humusowych w agroekosystemach należy zaliczyć udział w genezie gleb i kształtowaniu ich właściwości. Należy podkreślić, że obecność próchnicy w glebach ma znaczny udział w ich powstawaniu i kształtowaniu się profili glebowych. Najbogatsze w próchnicę są wierzchnie poziomy gleb, lecz również poziomy głębsze niektórych typów gleb (np. poziom  $B_h$  i  $B_{hfe}$  gleb bielcowych), co związane jest ze zdolnością do migracji związków humusowych w głąb profili i tworzenia kompleksów organiczno-mineralnych, jak również jest wynikiem wzmożonej aktywności fauny glebowej przemieszczającej materiał z poziomów powierzchniowych do głębszych partii gleby<sup>59</sup>. Zawartość i jakość próchnicy determinują bezpośrednio i pośrednio fizyczne, chemiczne, biologiczne i środowiskowe właściwości gleb (strukturę, temperaturę, przepuszczalność, pojemność wodną, zwięzłość, gęstość objętościową, itp.). Próchnica przy udziale jonów wielowartościowych tworzy z cząsteczkami mineralnymi agregaty strukturalne, dzięki czemu gleby lekkie są bardziej zwięzłe, a gleby ciężkie bardziej przepuszczalne. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej w glebie zwiększa się liczba gruzełków o średnicy  $>1$  mm<sup>60</sup>. Zawartość próchni-

<sup>59</sup> H. Dziadowiec, *Ekologiczna rola próchnicy glebowej*, „Zeszyty Problemo-  
we Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 411, s. 270-272.

<sup>60</sup> A. Słowińska-Jurkiewicz, H. Domżał, *The structure of the cultivated horizon of soil compacted by the wheels of agricultural tractors*, „Soil and Tillage Research” 19(1991) nr 2-3, s. 215-226.

cy w glebach w znacznym stopniu decyduje o ich potencjalnej żyzności, gdyż stymuluje właściwości sorpcyjne, buforowe oraz potencjał redoks, jak również zmniejsza podatność gleb na erozję<sup>61</sup>. Substancje humusowe biorą udział w biologicznym obiegu pierwiastków, regulują żywienie mineralne roślin wyższych, biorą udział w wymianie jonowej, procesach sorpcyjnych i detoksykacji środowiska, dostarczają energii i węgla drobnoustrojom, przyczyniają się do degradacji pestycydów oraz hamują rozwój niektórych patogenów roślin. Wpływają na właściwości chemiczne gleby (pojemność sorpcyjną, właściwości buforowe, źródło nutrientów, tworzenie kompleksów), jej właściwości fizyczne (retencja wody, stabilizacja agregatów, barwa i gęstość gleby) oraz właściwości biologiczne (źródło energii dla mikroorganizmów, stymulacja wzrostu i rozwoju roślin i bioróżnorodność). Substancje humusowe pełnią funkcję produkcyjną i środowiskową, biorą udział w sekwestracji węgla i emisji gazów cieplarnianych, zapobiegają erozji i pustynnieniu, a przede wszystkim wpływają na żyzność gleby<sup>62</sup>.

### 8.1. Biologiczna rola materii organicznej w glebach

Biologiczna rola polega przede wszystkim na dostarczaniu energii i nutrientów makro- i mikroorganizmom oraz na regulacji liczebności bakterii i grzybów. Substancje humusowe stanowią „magazyn” jonów i odgrywają istotną rolę w mineralnym żywieniu roślin, zwłaszcza w dostarczeniu roślinom podstawowych składników pokarmowych (N, P, S). Mineralizacja azotu ze związków humusowych jest powolna (średnio 1-3% rocznie),

---

<sup>61</sup> J. Rejman, *Wpływ erozji wodnej i uprawowej na przekształcenie gleb i stoków lessowych*, Acta Agrophysica 136, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2006.

<sup>62</sup> S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, s. 20.

a o tempie mineralizacji decyduje wartość stosunku C:N. Obumarłe resztki roślinne charakteryzują się szerokim stosunkiem C:N- 30-100:1. W procesie humifikacji następuje wzbogacanie materiału organicznego w azot. Wartość stosunku C:N w cząsteczkach substancji humusowych waha się w granicach od 10 do 20. Substancje humusowe są stosunkowo odporne na biodegradację, lecz badania wykazały, że szereg bakterii, promieniowców i grzybów jest zdolnych do ich rozkładania, przy czym węgiel jest wykorzystywany jako materiał energetyczny. Część azotu i innych pierwiastków biogennych uwalnianych w procesach rozkładu jest wykorzystywana przez rośliny wyższe, reszta może być dostępna dla roślin dopiero po obumarciu drobnoustrojów.

Substancje humusowe posiadają także bezpośredni wpływ na rośliny, przy czym obserwowano efekty stymulujące, bądź inhibitujące wzrost i rozwój roślin, np. niektóre związki fenolowe są fitotoksyczne, a inne spełniają rolę auksyn. Stwierdzono, że substancje humusowe wpływają na procesy kiełkowania nasion, rozwój systemu korzeniowego, a nawet na plony roślin. Stosowanie preparatów humusowych zwiększa odporność roślin na stresy, jak również hamuje rozwój niektórych patogenów roślin<sup>63</sup>.

Z frakcją humusu glebowego może być porównywalna biomasa organizmów glebowych, głównie mikroorganizmów, które odgrywają bardzo ważną rolę w glebach, dlatego też coraz więcej uwagi poświęca się szeroko pojętej bioróżnorodności w środowisku glebowym. Do najważniejszych funkcji organizmów glebowych należą: mineralizacja materiału organicznego, udział w obiegu pierwiastków, degradacja zanieczyszczeń, biologiczna kontrola szkodników w rolnictwie i leśnictwie, udział w tworzeniu struktury gleby, wiązanie CO<sub>2</sub> (gleba jako

---

<sup>63</sup> S.S. Gonet, A. Dziamski, E. Gonet, *Wpływ substancji humusowych na wzrost i rozwój siewek sałaty*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 409, s. 182-190.



magazyn węgla), produkcja materii organicznej. Bioróżnorodność gleb powinna więc być chroniona ze względu na jej cenne wartości oraz ekologiczne funkcje gleb<sup>64</sup>.

## 8.2. Środowiskowa rola materii organicznej w glebach

Środowiskowa rola jest ściśle związana z globalnym obiegiem węgla, a jej szczególne znaczenie przywiązuje się do następujących problemów: reakcji środowiska na stosowanie odpadów organicznych i innych produktów odpadowych, możliwość syntezy związków kancerogennych przez glebowe mikroorganizmy, ocenę syntetycznych organicznych związków chemicznych wprowadzanych do gleby w celu kontroli populacji szkodników, zanieczyszczeniu gleb związkami toksycznymi, a przede wszystkim mineralizacji próchnicy w kontekście emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Współcześnie gleba jest traktowana jako środowisko, w którym może zachodzić utylizacja odpadów organicznych, ponieważ jest wydajnym bioreaktorem, zdolnym do mineralizacji odpadowych materiałów organicznych produkowanych przez rolnictwo (np. obornik, gnojowica), przemysł drzewny (np. kora), populacje miast i wsi (np. osady ściekowe). Może to przynieść pozytywne jak i negatywne skutki dla środowiska. Z jednej strony może to spowodować wzbogacenie gleb w materię organiczną (sekwestracja), z drugiej zaś strony może przyczynić się do zanieczyszczenia środowiska i naruszenia równowagi w glebach.

Materia organiczna może być źródłem emisji gazów cieplarnianych do atmosfery takich jak: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>. Z drugiej strony może zapobiegać emisji gazów przez sekwestrację węgla w formie glebowych związków organicznych. W ostatnim stuleciu gleby były źródłem CO<sub>2</sub> na skutek zmiany ich użytkowania

---

<sup>64</sup> H. Dziadowiec, *Ekologiczna rola próchnicy...*, s. 269-280.

z leśnego i łąkowego na rolnicze (orne). Dlatego obecnie należy określić, czy i na ile ten proces może zostać odwrócony oraz jakie zabiegi i unormowania należy przyjąć, aby zwiększyć sekwestrację węgla w środowisku glebowym. W czasie Konferencji w Rio de Janeiro (1992), w kontekście globalnych zmian klimatu, zdecydowano o stabilizacji emisji gazów cieplarnianych. Na podstawie protokołu z Kyoto (1997) europejskie kraje przemysłowe zobowiązane zostały do ograniczenia emisji i podjęcia działań sekwestrujących węgiel. Z Europejskiego Programu Zmian Klimatu wynika, że polityka sekwestracji węgla powinna kompensować 5-8% emisji CO<sub>2</sub><sup>65</sup>.

### **8.3. Rola materii organicznej w zapobieganiu erozji i pustynnieniu**

Erozja i pustynnienie są procesami uwarunkowanymi zarówno czynnikami siedliskowymi, klimatycznymi, jak i antropogenicznymi. Materia organiczna jest kluczowym czynnikiem zarówno w degradacji, jak i rehabilitacji gleb. Z jednej strony erozja i pustynnienie prowadzą do strat próchnicy i pogorszenia struktury gleb, z drugiej strony zwiększone zasoby materii organicznej hamują te procesy. Gleby klimatu ciepłego i suchego (południowa część Europy) są szczególnie narażone na pustynnienie, natomiast w strefie umiarkowanej oznaki pustynnienia są znacznie mniejsze. Może to być spowodowane pogorszeniem stosunków wodnych w glebie, np. na skutek nadmiernego odwodnienia melioracyjnego. Struktura agregatowa zapobiega erozji i pustynnieniu. Stosowanie resztek pozbiorowych, mulczowanie oraz nawozy organiczne wprowadzone do gleby odgrywają dużą rolę dla retencji wody<sup>66</sup>.

---

<sup>65</sup> S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, s. 19-20.

<sup>66</sup> Tamże, s. 20.

Procesy erozji wodnej i eolicznej powodują istotne straty materii organicznej w wierzchnich poziomach gleb. W warunkach intensywnej erozji gleby wymagają dodatkowego nawożenia mineralnego i organicznego. Na niektórych obszarach problemem jest wymywanie składników pokarmowych do wód gruntowych. Wysokie opady w okresie zimowym oraz nadmiar wód irygacyjnych wzmagają ten proces<sup>67</sup>. Zasolenie i zakwaszenie również negatywnie wpływają na ilość i jakość materii organicznej<sup>68</sup>.

Najważniejsze funkcje materii organicznej są związane z jakością środowiska glebowego, wodnego i powietrza. Ze względu na dużą rolę materii organicznej w kształtowaniu struktury gleby, wpływa ona na dynamikę i jakość wody, cykl azotu. Materia organiczna gleb jest również centrum obiegu węgla, jego sekwestracji, produkcji i emisji CO<sub>2</sub> oraz jest związana z procesami remediacji i rekultywacji gleb. Niektóre funkcje materii organicznej gleb są związane z ważnymi międzynarodowymi konwencjami, np. dotyczącymi bioróżnorodności (NCBD), pustynnienia (UNCCD) i zmianami klimatu oraz Protokołem z Kyoto (UNFCCC)<sup>69</sup>.

## 9. Ochrona zasobów materii organicznej w glebach

Przeogromna rola materii organicznej gleb jest podstawą do ochrony jej zasobów. Z uwagi na pozytywny jej wpływ na funkcjonowanie gleb oraz na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, należy dążyć do stabilizowania i/lub zwiększenia jej zasobów. Prawidłowe gospodarowanie materią organiczną powinno być zgodne z odpowiednią bioróżnorodnością gleb,

---

<sup>67</sup> J. Rejman, *Wpływ erozji wodnej...*

<sup>68</sup> S. Baran, R. Turski, *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*, Wydawnictwo AR, Lublin 1996.

<sup>69</sup> S.S. Gonet, M. Marcinkiewicz, *Rola materii organicznej...*

a gospodarowanie materią organiczną powinno być kluczowym aspektem zrównoważonego użytkowania gleb i środowiska<sup>70</sup>.

Dlatego w celu zwiększenia zasobów węgla w glebach należy przede wszystkim objąć ochroną prawną grunty o wysokiej zawartości Corg (>6%, „hot spot soils”), szczególnie w aspekcie potencjalnej mineralizacji ich masy organicznej. Dotyczy to przede wszystkim gleb torfowych, naturalnych bagien i innych gleb hydrogenicznych, gleb alpejskich, leśnych i łąk naturalnych. Szczególnie gleby torfowe należy wyłączyć z użytkowania rolniczego, zaprzestać eksploatacji torfów, pozostawić je w warunkach naturalnej wegetacji i rozwoju<sup>71</sup>.

W glebach użytkowanych rolniczo (szczególnie ornych), o małej zasobności próchnicy (średnio 2,2% lub mniej) oraz w glebach zdegradowanych, czy rekultywowanych należy podejmować działania zwiększające w nich zawartość węgla organicznego poprzez: stosowanie zmianowań z uwzględnieniem roślin próchnicotwórczych jak: motylkowe, trawy, wsiewki, które poprawiają strukturę gleby oraz zwiększają retencję wody. Wskazane jest pozostawianie w glebie resztek pozbiorowych, jako cennego źródła składników pokarmowych i materii organicznej. Należy także wprowadzać do gleby zewnętrzną materię organiczną (ZMO), czyli bioodpady z różnych źródeł: tereny zurbanizowane, rolnictwo, leśnictwo, przemysł. Należą do nich wspomniane wcześniej resztki pozbiorowe, odpady z produkcji zwierzęcej (obornik, gnojowica), odpady komunalne i przemysłowe (osady ściekowe, komposty, bioodpady itp., przy czym należy przestrzegać wymagań jakościowych. Zalesienie gruntów porolnych, czy łąkowe użytkowanie wywiera również pozytywny wpływ na środowisko i zwiększenie zasobności materii organicznej w glebach<sup>72</sup>.

---

<sup>70</sup> Tamże.

<sup>71</sup> Tamże, s. 25.

<sup>72</sup> A. Zaujec, *Funkcje materii organicznej w obiegu związków węgla i żywności gleby*, w: *Rola materii organicznej...*, s. 31-46.

Liczni badacze w Polsce zajmujący się ulepszaniem właściwości gleb ubogich w materię organiczną prowadzili badania polowe i laboratoryjne, dodając do gleby różne komponenty mineralne i organiczne, z natury odporne na rozkład celem zwiększenia w nich zasobów materii organicznej: odpady przemysłowe i rolnicze: osady ściekowe, wermikompost, czy obornik, ility, preparaty koro-mocznikowe, wapno poflotacyjne, czy komposty, gliny, granulaty koro-keratyno-mocznikowe, sorbenty poliamidowe i wiele innych<sup>73</sup>. Obok naturalnych źródeł substancji humusowych, czynnikiem regulującym zapas próchnicy w glebach mogą być także preparaty humusowe, które są na rynku już od lat.

Ochrona zasobów materii organicznej gleb wymaga wprowadzenia nie tylko odpowiednich aktów prawnych, działań monitoringowych, lecz również wymaga intensyfikacji badań i prowadzenia standaryzowanych metod badań w celu uzyskania porównywalnej charakterystyki właściwości i funkcji materii organicznej w różnych środowiskach<sup>74</sup>.

## 10. Metody badań związków humusowych w glebach

Do podstawowych analiz związków próchnicznych należy określenie ich **składu pierwiastkowego (C, H, O, N)**, który odzwierciedla naturę procesu humifikacji. Niestąłość składu pierwiastkowego kwasów humusowych spowodowana jest

---

<sup>73</sup> A. Książopolska, *Wpływ komponentów mineralnych i organicznych na właściwości gleby i rozkład materii organicznej*, Wydawnictwo Adam Marszałek, Toruń 2010; M. Flis-Bujak, G. Żukowska, *Właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby lekkiej użyźnianej wermikompostem z osadu ściekowego*, Acta Agrophysica 56, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2001, s. 115-123.

<sup>74</sup> S.S. Gonet, *Ochrona zasobów materii...*, 2007.

heterogenicznością i warunkami w jakich powstają. Generalnie przyjmuje się, że kwasy huminowe w porównaniu z kwasami fulwowymi są bogatsze w węgiel i uboższe w tlen, a ich skład chemiczny w dużym stopniu zależy od typu gleby. Na ogół wraz z postępem humifikacji wzrasta w cząsteczkach kwasów huminowych zawartość węgla i tlenu, a maleje wodoru. Skład pierwiastkowy jest jednym z parametrów chemicznej struktury kwasów humusowych<sup>75</sup>.

Bardzo ważne są również **wartości stosunków atomowych H:C, O:C, O:H oraz C:N**. Znajomość stosunków między poszczególnymi pierwiastkami wykorzystuje się do charakterystyki zmienności kwasów humusowych. Im niższa jest wartość stosunku H:C w kwasach huminowych, tym większa jest ich: stabilność, stopień kondensacji pierścieni aromatycznych i stopień humifikacji materii organicznej w glebie. Parametry O:C i O:H jak również stopień utlenienia wewnętrznego ( $\omega$ ) są wskaźnikami utlenienia cząsteczek kwasów huminowych. Im wyższa wartość stosunku O:H, O:C oraz wyższa wartość stopnia utlenienia wewnętrznego tym wyższy stopień humifikacji kwasów huminowych<sup>76</sup>.

Ważnym parametrem chemicznej struktury kwasów huminowych jest **zawartość grup karboksylowych (-COOH)**, która również jest dobrym wskaźnikiem humifikacji. Grupy karboksylowe odgrywają też dużą rolę z punktu widzenia higieny gleb, ponieważ mogą wiązać metale ciężkie<sup>77</sup>.

**Pomiary spektrometryczne w zakresie promieniowania widzialnego i ultrafioletowego** wyznaczają wartości stosun-

---

<sup>75</sup> H. Dziadowiec, *Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych*, Studia Societatis Scientiarum Toruniensis. Sectio D, Botanica 11, Warszawa 1979.

<sup>76</sup> L.N. Aleksandrova, *Organiczeskoje wieszczestwa poczwy i procesy jego transformacji*, Nauka, Leningrad 1980.

<sup>77</sup> G. Brancikova, *Changes of soil organic matter in selected Slovak soil types*, „Humic Substances Environment” 1(1999) nr 1, s. 3-8.

ków absorbancji  $A_{280}$ ,  $A_{465}$ ,  $A_{665}$ ,  $A_{2/4}$ ,  $A_{2/6}$ ,  $A_{4/6}$ , oraz  $\Delta\log K$ , które mówią o stopniu zaawansowania procesu humifikacji. Przyjmuje się, że kwasy huminowe o niskim stopniu humifikacji charakteryzują się wyższymi wartościami współczynników  $A_{2/4}$ ,  $A_{2/6}$ ,  $A_{4/6}$  i  $\Delta\log K$  w porównaniu z cząsteczkami kwasów huminowych o wysokim stopniu humifikacji<sup>78</sup>.

**Analizy termiczne metodą derywatograficzną** pozwalają wychwycić różnice w budowie cząsteczkowej kwasów humusowych, głównie w stopniu kondensacji jądra aromatycznego, zwłaszcza reakcje utleniania jakim ulegają związki próchniczne<sup>79</sup>.

**Analiza widm w podczerwieni** pozwala wychwycić różnice w składzie pierwiastkowym kwasów humusowych. Daje możliwość wychwycenia charakterystycznych pasm absorpcji w różnych strefach odpowiadających drganiom grup funkcyjnych, występujących w cząsteczkach kwasu. Analizy te mogą udzielić informacji, że nowo powstałe kwasy huminowe charakteryzują się niższą zawartością grup karboksylowych i wyższą zawartością grup metoksylowych występujących w strukturach<sup>80</sup>.

**Mikroskopia elektronowa (zarówno skaningowa jak też transmisyjna)** pozwala na określenie kształtu makrocząsteczek lub agregatów cząsteczkowych. Układy takie mają kształt globul mniej lub więcej spłaszczonych lub rozciągniętych w zależności od rodzaju gleby, a ich wymiary są rzędu 100 Å. Im niższy jest stopień humifikacji cząstek, tym większą zajmują one objętość i są bardziej rozciągnięte, są one w takim przypadku bogatsze w hydrolizujące grupy alifatyczne, a ich absorbancja w świetle widzialnym jest znacznie niższa. W obszarze alkalicznych i obojętnych wartości pH kwasów fulwowych i huminowych posia-

---

<sup>78</sup> S.S. Gonet, *Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu*, Rozprawy 33, ATR, Bydgoszcz 1989.

<sup>79</sup> Tamże.

<sup>80</sup> B. Dębska, *Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą*, Rozprawy 110, ATR, Bydgoszcz 2004.

dają jednolitą ultramikrostrukturę granularną, ale w kwaśnych obszarach pH, a także w wyniku kompleksowania przez kationy wielowartościowe przybierają one postać włókien. W rzeczywistości agregacja micelarna zachodzi głównie wtedy, gdy zostaną wyeliminowane oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy makrocząsteczkami<sup>81</sup>.

Parametry fizykochemiczne kwasów huminowych jak: **powierzchnia właściwa wewnętrzna wyznaczona metodą adsorpcji pary wodnej oraz molowa energia adsorpcji** określają aktywność powierzchniową frakcji kwasów humusowych, która związana jest z obecnością w strukturze chemicznej tych kwasów łańcuchów bocznych w stosunku do pierścieni aromatycznych. Większa wartość tych parametrów świadczy o większym udziale łańcuchów bocznych w stosunku do słabiej ukształtowanego jądra aromatycznego. Duża wartość molowej energii adsorpcji związana jest z występowaniem adsorpcji specyficznej, charakteryzującej się większą energią, która powoduje, że cząsteczki adsorbentu (wody) penetrują do polarnych grup funkcyjnych frakcji kwasów huminowych i są na tych grupach adsorbowane. Dlatego uprawnionym jest stwierdzenie, że adsorpcja wody odbywa się nie tylko na powierzchniach zewnętrznych, ale również na wewnętrznej powierzchni badanych preparatów kwasów huminowych<sup>82</sup>.

Określenie **mikroporowości** frakcji kwasów huminowych dokonuje się **metodą porozymetrii rtęciowej** oraz poprzez wyznaczenie powierzchni zewnętrznej adsorbentem apolarnym – **metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu**. Analizy porozymetryczne wykazały, że preparaty kwasów huminowych

---

<sup>81</sup> L. Metzger, M. Robert, *A scanning electron microscopy study of the interaction between sludge organic components and clay particles*, „Geoderma” 35(1985), s. 159-167.

<sup>82</sup> A. Książopolska, *Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego*, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, Lublin 1996 (Rozprawa doktorska).



(z różnych gleb) w stanie suchym charakteryzują się obecnością jedynie porów międzyziarnowych rzędu 3  $\mu\text{m}$ . Wyznaczona zaś adsorbentem apolarnym (azotem) powierzchnia zewnętrzna dla tych preparatów kwasów huminowych wykazała bardzo małą wartość  $<1\text{m}^2/\text{g}$  (niezależnie od sposobu suszenia). Wyniki te świadczą o tym, że powstała struktura kwasów huminowych jest niestabilna i przy suszeniu preparatu następuje załamanie się struktury (siadanie – *collapse*), czyli zmniejszenie się porów, wskutek czego azot, czy rtęć nie może penetrować do wnętrza materiału<sup>83</sup>.

Jedną z głównych metod identyfikacji związków organicznych jest **spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego 13-C**. Widma 13-C-NMR ujawniają rzeczywistą strukturę KH na podstawie jakościowej analizy poszczególnych typów wiązań węgla. Bardzo ważnym jakościowym parametrem otrzymywanym na podstawie widm 13-C-NMR jest udział struktur aromatycznych i alifatycznych w cząsteczkach KH. Na tej podstawie jest obliczany stopień aromatyczności tych cząsteczek. Wraz ze wzrostem stopnia humifikacji wzrasta w cząsteczkach kwasów huminowych stopień aromatyczności, czego efektem jest spadek wartości stosunku węgla połączeń alifatycznych ( $C_{\text{al}}$ ) do węgla połączeń aromatycznych ( $C_{\text{ar}}$ )<sup>84</sup>.

**Metoda GC/MS-chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas** spośród wielu zastosowań (analiza składu mieszanin poreakcyjnych, badania reakcji chemicznej w fazie gazowej, analiza produktów naturalnych, identyfikacja zanieczyszczeń w lekach, kosmetykach, artykułach spożywczych, analizy medyczne, antydopingowe, kryminalistyczne, zanieczyszczeń środowiska) może być również wykorzystana do identyfikacji związków organicznych frakcji kwasów humusowych. Metoda GC/MS polega na połączeniu chromatografu

---

<sup>83</sup> Tamże, s. 70-71.

<sup>84</sup> B. Dębska, *Właściwości substancji humusowych...*

gazowego ze spektrometrem mas i jest stosowana zarówno do identyfikacji składników mieszanin związków organicznych jak i do oznaczania ilościowego poszczególnych związków. Oznaczanie ilościowe metodą GC/MS stosuje się w przypadkach, gdy badana mieszanina składa się z wielu składników, zaś stężenie oznaczanego składnika jest niewielkie. W tym przypadku stosując tylko analizę chromatograficzną, często nie uzyskuje się wystarczającego rozdzielania chromatograficznego, także nie ma pewności czy dany sygnał odpowiada oznaczanemu związkowi. Przed wykonaniem pomiaru należy przygotować próbkę do analizy poprzez ekstrakcję analitów do rozpuszczalnika organicznego. Ma to na celu zagęszczenie analitów powyżej granicy oznaczalności oraz usunięcie z próbki wody, która przeszkadza w pomiarach GC/MS.

W metodzie GC/MS spektrometr mas może spełniać rolę detektora nieselektywnego, czyli czułego na wszystkie składniki mieszaniny, jak również selektywnego, czyli czułego jedynie na określony związek lub grupę związków. Jako detektor nieselektywny, spektrometr mas rejestruje całkowity prąd jonowy w czasie, który jest proporcjonalny do ilości jonów, które z kolei są proporcjonalne do zawartości eluującego się składnika analizowanej mieszaniny. Tak więc zapis całkowitego prądu jonowego w czasie jest odpowiednikiem chromatogramu uzyskanego przy zastosowaniu nieselektywnego detektora chromatografu gazowego. Rejestrację całkowitego prądu jonowego stosuje się przy identyfikacji składników mieszaniny. Spektrometr mas działający jako detektor selektywny rejestruje jedynie wybrane jony, charakterystyczne dla danego związku lub grupy związków i w ten sposób wykrywa się jedynie określone związki. W metodzie GC/MS oprócz właściwości fazy ciekłej, związanej z separacją składników rozdzielanej mieszaniny istotny jest jej górny limit temperaturowy. Stosując połączenie chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, temperatura pracy kolumny chromatograficznej nie powinna przekraczać temperatury

równej górnemu limitowi pracy kolumny pomniejszonemu o 50°C. Pomiar GC/MS jest metodą instrumentalną, a więc metodą porównawczą, która wymaga kalibracji, czyli porównania względem znanego wzorca. Niezbędnym elementem chromatografu GC/MS jest softwarowa biblioteka zawierająca informacje o kilkudziesięciu tysiącach związkach, która umożliwi identyfikację rozdzielanych składników i archiwizowanie tych danych w komputerze<sup>85</sup>.

Oznaczenie składników próbki odbywało się w oparciu o komputerowe dopasowanie otrzymanych widm masowych z widmami zawartymi w bibliotece widm Nist 05, używanymi przez program obrabiający dane GC-MS Post Analysis. Otrzymane zidentyfikowane związki organiczne kwasów humusowych wyizolowanych z czarnoziemiu przedstawiono w tabeli nr 3<sup>86</sup>.

Tab. 3. Zidentyfikowane związki organiczne kwasów humusowych wyekstrahowanych z czarnoziemiu.

Wz. sum.	Masa cząst.	Nazwa
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	Ester metylowy kwasu heksanowego
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	Ester metylowy kwasu enantowego
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	Ester metylowy kwasu kaprylowego
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	Ester metylowy kwasu pelargonowego
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174	Ester dimetylowy kwasu adypinowego
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	Ester metylowy kwasu kaprynowego
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	Ester metylowy kwasu laurynowego
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	216	Ester dimetylowy kwasunonanodiowego (azelainowego)
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	Ester metylowy kwasu 10-metylo dodekanowego
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	Ester metylowy kwasu 12-metylo tridekanowego

<sup>85</sup> H. Czachor, M. Flis-Bujak, A. Książkowska, J. Niewczas, M. Falski, *Analiza czynników wpływających na zwilżalność gleb mineralnych*, Acta Agrophysica 173, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2009.

<sup>86</sup> Tamże.

$C_{13}H_{16}O_4$	236	Ftalan butylowo metylowy
$C_{15}H_{30}O_2$	242	Ester metylowy kwasu mirystynowego
$C_{16}H_{32}O_2$	256	Ester metylowy kwasu 9-metylotetradekanowego
$C_{16}H_{32}O_2$	256	Ester metylowy kwasu 12-metylotetradekanowego
$C_{16}H_{32}O_2$	256	Ester metylowy kwasu pentadekanowego
$C_{16}H_{22}O_4$	278	Ftalan dibutyli
$C_{17}H_{34}O_2$	270	Ester metylowy kwasu 14-metylo pentadekanowego
$C_{17}H_{32}O_2$	268	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego
$C_{17}H_{32}O_2$	268	Ester metylowy kwasu palmitoleinowego izomer 20E
$C_{17}H_{34}O_2$	270	Ester metylowy kwasu heksadekanowego
-----M.	----	Nieokreślony ftalan aromat
$C_{17}H_{34}O_2$	282	Hexyl 8
$C_{18}H_{36}O_2$	284	Ester metylowy kwasu 5,9,13-trimetylotetradek
$C_{18}H_{36}O_2$	284	Ester metylowy kwasu 14- metylo-, palmitynowego
$C_{17}H_{34}O_2$	270	Kwas 15-metylo palmitynowy
$C_{18}H_{34}O_2$	282	Cyclopropaneoctanoic acid, hexyl-,methyl ester
$C_{18}H_{37}O_2$	285	Ester metylowy kwasu margarynowego
$C_{19}H_{34}O_2$	294	Ester metylowy kwasu 10-,13-, octadecadienowego
$C_{19}H_{36}O_2$	296	Ester metylowy kwasu oleinowego (Z-9)
$C_{19}H_{36}O_2$	296	Izomer 31 E
$C_{19}H_{38}O_2$	298	Ester metylowy kwasu stearynowego
$C_{20}H_{40}O_2$	312	Ester metylowy kwasu 10-metylo stearynowego
$C_{22}H_{46}$	310	n-dokosan
$C_{20}H_{38}O_2$	310	Ester metylowy kwasu 10-noandekenowego
$C_{18}H_{26}O_4$	314	Ester dimetylowy kwasu heksadekanowego
$C_{20}H_{32}$	316	
$C_{23}H_{48}$	324	Tricosan
$C_{21}H_{42}O_2$	326	Ester metylowy kwasu arachidowego
$C_{24}H_{50}$	338	Tetracosan
$C_{22}H_{44}O_2$	340	Ester metylowy kwasu heneicosanowego
$C_{23}H_{46}O_2$	354	Ester metylowy kwasu docosanowego
$C_{24}H_{48}O_2$	368	Ester metylowy kwasu tricosanowego
$C_{25}H_{50}O_2$	382	Ester metylowy kwasu lignocerynowego
$C_{26}H_{52}O_2$	396	Ester metylowy kwasu pentacosanowego
$C_{24}H_{46}O_4$	398	Ester dimetylowy kwasu docosanowego

C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	408	Nonacosane
C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	410	Ester metylowy kwasu hexacosanowego
C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	426	Ester dimetylowy kwasu tetracosanodiowego
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	Hentriaconte
C <sub>29</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub>	438	Ester metylowy kwasu octacosanowego
C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>	466	Ester metylowy kwasu triacontanowego
C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub>	482	Ester dimetylowy kwasu octacosanodiowego
C <sub>33</sub> H <sub>66</sub> O <sub>2</sub>	494	Ester metylowy kwasu triacontanowego
C <sub>35</sub> H <sub>70</sub> O <sub>2</sub>	522	Ester metylowy kwasu tetracontanowego

Źródło: H. Czachor, M. Flis-Bujak, A. Księżopolska, J. Niewczas, M. Falski, *Analiza czynników...*

Większość zidentyfikowanych związków organicznych to estry kwasów organicznych, które, powstały w wyniku procesu derywatyzacji. Masy atomowe tych związków zawarte są między 130 a 522. Zawartość wszystkich zidentyfikowanych związków została znormalizowana względem estru metylowego kwasu heksadekanowego, którego zawartość we wszystkich glebach przyjęto za 100. Na podstawie przeprowadzonej dla każdej gleby kalibracji stwierdzono, że jeśli ilość substancji humusowych, wyekstrahowanych przy pomocy alkoholu izopropylowego i amoniaku przyjąć za 100% to ilość związków, które przeanalizowano wynosiła jedynie od 0,4 do 0,7%. Ponad 99% związków organicznych, które udało się wyekstrahować nie została przeanalizowana. Przyczyną tego jest zakres możliwych do analizy mas cząsteczkowych, charakteryzujący chromatograf GC-MS. Górna granica mas cząsteczkowych dla chromatografu Schimadzu wynosi 522 podczas, gdy w glebach masy cząsteczkowe kwasów humusowych mieszczą się w zakresie od 300 do ok. 300 000<sup>87</sup>.

---

<sup>87</sup> Tamże.



## Rozdział II

# SUBSTANCJE HUMUSOWE W ŚRODOWISKU WODNYM

**„Woda – źródło życia na Ziemi”**



Fot. 2. „Woda jako źródło życia na Ziemi”. Źródło własne





## 1. Ogólne wiadomości o substancjach humusowych w środowisku wodnym

Związki humusowe występujące w wodach jako związki wielkocząsteczkowe o złożonej strukturze powstają na skutek przekształceń materii organicznej w procesie humifikacji, czyli oddziaływania czynników fizyko-chemicznych (takich jak: pH, tlen, temperatura) i fermentacyjnych (bakterie i grzyby) na martwe szczątki roślinne. Z poprzedniego rozdziału wiemy, że związki humusowe pod względem chemicznym są bardzo zróżnicowane i nadal nie do końca poznane ze względu na ich różnorodność i heterogeniczność. Mogą spowodować nieużyteczność wody do picia, celów bytowo-gospodarczych i przemysłowych. Ich nadmierna obecność najczęściej wykrywana jest w wodzie powierzchniowej, jednak w wielu przypadkach również stanowi problem wód podziemnych. Wysoka zawartość związków humusowych bardzo utrudnia procesy odżelaziania i odmanganiania wody. W analizie fizyko-chemicznej ich zawartość pośrednio określają takie parametry, jak: barwa i utlenialność wody. W zależności od koncentracji, zabarwiają wodę od koloru żółtego do brunatnego, obniżają odczyn, czyli pH wody. W stężeniach od 0,5 do 1,0 mg/l nie są szkodliwe dla organizmu, a maksymalne ich stężenie w wodzie do picia nie powinno przekraczać 1,8 do 2,5 mg/l, co odpowiada barwie wody od 4 do 24 mg Pt/l (dla wyjaśnienia, barwę określa się w skali platynowo-kobaltowej, gdzie za jednostkę przyjmuje się barwę roztworu zawierającego 1mg Pt/dm<sup>3</sup>, która wynosi 15 oraz zalecana utlenialność, wynosząca 5 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>). Niemniej występowanie związków humusowych w wodach może mieć wpływ na zwiększoną ilość innych związków niepożądanych w wodach. Utlenialność powyżej 3 mg O<sub>2</sub>/l, przy odpowiednio ciemnej barwie (już nawet ok. 25 mg Pt/l, gdzie norma wynosi 15 mg Pt/l) może wiązać się z trudnościami usuwania niektórych zanieczyszczeń z wody. Przy wysokiej utlenialności,

wskazującej na obecność związków humusowych, może być wymagane zastosowanie procesu koagulacji, ultrafiltracji lub uzdatniania wody na specjalistycznych żywicach. Wpływa to na dodatkowe koszty oraz utrudnienia w eksploatacji stacji uzdatniania wody. Ponadto duże stężenie związków organicznych jest niepożądane, m.in. ze względu na tworzenie się toksycznych, chlorowanych związków organicznych, powstających podczas dezynfekcji wody poprzez jej chlorowania. Substancje humusowe (HS) zawarte w wodach naturalnych mają wpływ na następujące jej parametry:<sup>88</sup>

- barwę wody,
- pogorszenie smaku i zapachu wody,
- możliwość wtórnego rozwoju bakterii w wodach wodociągowych,
- zwiększoną korozyjność wód,
- zakłócenia w procesach demineralizacji w instalacjach jonitowych i na membranach jonowymiennych (zagniwanie),
- prekursory THM-ów,
- prekursory innych halogenoorganicznych związków (ang. DBP),
- tworzenie szkodliwych połączeń z metalami ciężkimi, pestycydami i innymi szkodliwymi związkami pochodzenia organicznego, mikrozanieczyszczenia oraz ich wpływ na transport w środowisku wodnym,
- zwiększoną zdolność wody do pienienia.

Należy więc procesy uzdatniania wód projektować tak, aby osiągnąć wysoką skuteczność usuwania tych substancji z wód przeznaczonych do użytku bytowo-gospodarczego<sup>89</sup>.

---

<sup>88</sup> W. Chełmicki, *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2012.

<sup>89</sup> J. Nawrocki, *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, cz. 2, WN UAM, PWN, Warszawa 2010.

## 2. Ogólne wiadomości dotyczące oczyszczania wody

Procesy stosowane do oczyszczania wody można podzielić na: fizyczne, chemiczne i biologiczne. Najważniejsze procesy fizyczne to: napowietrzanie i usuwanie szkodliwych gazów ( $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  i inne), koagulacja oraz sedymentacja i flotacja, filtracja oraz sorpcja na węglu aktywnym. Procesy chemiczne to przede wszystkim utlenianie chemiczne, które jest stosowane w celu usuwania związków barwnych oraz powodujących smak i zapach wody (utlenianie związków organicznych, żelaza, manganu, itp.). Utleniaczami najczęściej wykorzystywanymi w technologii wody są: chlor, ozon, dwutlenek chloru i nadmanganian potasu. Zastosowanie chemicznego utleniania jest celowe tylko wówczas, jeżeli nie prowadzi do powstania produktów bardziej szkodliwych niż substraty. Jednym z ostatnich etapów oczyszczania wody jest dezynfekcja. Głównym jej zadaniem jest niszczenie mikroorganizmów obecnych w wodzie oraz zabezpieczenie wody przed wtórnym (w sieci) rozwojem organizmów żywych, głównie bakterii. Czynniki dezynfekujące to: chlor, chloraminy, dwutlenek chloru, promieniowanie UV, ozon. Najczęściej jest stosowany chlor i jego związki. Skuteczność dezynfekcji mogą zmniejszać substancje organiczne, tworząc aglomeraty z organizmami patogennymi. Chlor reaguje z substancjami humusowymi i niskocząsteczkowymi związkami organicznymi, a produktami reakcji są chlorowane związki organiczne. Powstające produkty nie mają zdolności bakteriobójczych, a zdecydowana ich większość jest w wodzie niepożądana, ponieważ są szkodliwe. Jakość wody do picia może się również pogorszyć na skutek starych instalacji wodociągowych. Rozwój nowoczesnych metod analitycznych spowodował, że wymagania dotyczące jakości uzdatnionej wody są coraz większe, a konwencjonalne sposoby jej oczyszczania nie zawsze są w stanie nas zadowolić. Wielu konsumentów stosuje więc dodatkowe metody oczyszczania wody. Jedną z najbardziej skutecznych jest metoda odwróconej osmozy. Teoretyczną podstawą

tego procesu jest zjawisko osmozy polegające na transporcie rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną, tzn. przepuszczalną dla rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla substancji rozpuszczonych. Jeżeli membrana oddziela roztwory o różnym ciśnieniu osmotycznym, osmotyczny przepływ rozpuszczalnika do roztworu o większym stężeniu będzie zachodził aż do momentu uzyskania równowagi osmotycznej. Przyłożenie ciśnienia zewnętrznego (wyższego od ciśnienia osmotycznego) po stronie roztworu bardziej stężonego spowoduje przepływ rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym do naturalnie osmotycznego, tzn. rozpuszczalnik będzie przepływał przez membranę z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego. Procesy membranowe, do których należy również metoda odwróconej osmozy, są technikami pozwalającymi na separację zanieczyszczeń na poziomie molekularnym lub jonowym. Są to procesy nowe, a ich szybki rozwój obserwuje się w ostatnich dziesiątkach lat. Należy podkreślić, że nie wymagają one dawkowania chemikaliów oraz nie powodują transformacji zanieczyszczeń, dlatego więc coraz częściej są wykorzystywane w nowoczesnych metodach otrzymywania czystej wody do celów konsumpcyjnych<sup>90</sup>.

### 3. Źródła oraz formy występowania substancji humusowych w wodach

Do podstawowych źródeł substancji humusowych w wodach należą:

- rozkład na drodze biochemicznej pewnych związków chemicznych jak: ligniny, fenole wielowodorotlenowe, białka,

---

<sup>90</sup> A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróż, *Oczyszczanie wody*, WN PWN, Warszawa-Wrocław 1996.

- wyplukiwane z roślin garbniki, a także plankton wodny,
- kwasy huminowe i fulwowe przedostają się też do wód w drodze ekstrakcji z torfu lub gleb bogatych w humus,
- okresowa pulsacyjna migracja z gleb do rzek i jezior poprzez spływ powierzchniowy i podziemny, podczas którego substancje humusowe ulegają transformacji ilościowej i jakościowej. Dlatego ich ilość, skład i aktywność biochemiczna różnią się od składu notowanego w roztworach glebowych,
- wody gruntowe w glebach torfowych, stale i pasywnie zasilają wody jezior, a SH w nich występujące w niewielkim stopniu różnią się od jeziornych czy rzecznych znajdujących się w zlewniach zdominowanych przez torfy<sup>91</sup>.

Formy występowania substancji humusowych w wodach:

- jako materia cząsteczkowa (*Particulate Organic Matter* – POM; stanowiąca frakcję organiczną sestonu),
- jako materia organiczna w postaci rozpuszczonej (*Dissolved Organic Matter* – DOM),
- jako materia organiczna w stanie gazowym (znacznie mniejszy udział materii organicznej występuje w tej formie w środowisku wodnym).

Liczne dane literaturowe donoszą, że znaczny jest udział ilościowy DOM w wodach słodkich i słonych w stosunku do ogólnej ilości OM w środowisku wodnym. Najczęściej stwierdza się 6-8 krotnie większe ilości DOM w jednostce objętości wody aniżeli całość OM cząsteczkowej POM, zarówno martwej (trypton) jak i żywej (plankton). Plankton wodny dostarcza do wód powierzchniowych w okresie od wiosny do jesieni duże ilości materii organicznej, która w natlenionych wodach przekształca się w tzw. humus planktonowy<sup>92</sup>.

---

<sup>91</sup> W. Chełmicki, *Woda. Zasoby...*

<sup>92</sup> A. Pietrzyk, D. Papciak, *Materia organiczna w wodach naturalnych – formy występowania i metody oznaczania*, „Czasopismo Inżynierii Lądowej, Śro-

Tab. 4. Zawartość kwasów humusowych (g/m<sup>3</sup>) w wodach naturalnych na terenie Polski.

Rodzaj wody	Kwasy fulwowe	Kwasy huminowe i hmatomelanowe	Kwasy humusowe
Woda rzeczna	2,7-4,3	0,2-1,4	3,9-4,9
Woda pow.-zbiornik	3,7-4,1	0-0,3	3,7-4,4
Woda pow. -torfowisko	38,5	19,5	58,0
Woda podziemna -miocen	1,0-9,5	15,0-252,0	16,0-255,0
Woda podziemna -infiltracyjna	2,2	0,5	2,7
Woda podziemna	2,1-2,5	0-0,4	2,1-3,0

Źródło: A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróz, *Oczyszczanie wody*.

Zawartość kwasów fulwowych w wodach w stosunku do ogólnej ilości substancji humusowych przedstawia się następująco<sup>93</sup>:

- wody powierzchniowe 65,9-100%,
- wody podziemne infiltracyjne 81,5-84%,
- wody podziemne mioceńskie 1,2-6,3%,
- powierzchniowe odcieki z torfowiska 66,4%.

#### 4. Wpływ odczynu wód na właściwości substancji humusowych

Odczyn wody wynika ze stężenia rozpuszczonych w wodzie jonów wodorowych, które występują w niewielkich stężeniach, ale ich znaczenie dla rozpuszczalności i migracji różnych substancji, w tym życia organicznego w wodzie jest bardzo duże. Wskaźnikiem stężenia jonów wodorowych jest wartość pH, która zależy od temperatury ze względu na rozpuszczalność CO<sub>2</sub>.

---

dowiska i Architektury – Environment and Architecture. JCEFA” 33(2016) z. 63, s. 241-252.

<sup>93</sup> Tamże.

Woda destylowana o temperaturze 25°C ma odczyn obojętny przy pH równym 7, woda opadowa ma wartość pH 5,6, natomiast kwaśne deszcze posiadają pH niższe od tej wartości, zaś wody rzeczne są lekko zasadowe<sup>94</sup>. Obniżenie pH roztworu zawierającego substancje humusowe powoduje zmniejszenie ich stopnia dysocjacji i obniżenie potencjału układu koloidalnego. Przy niskich wartościach pH kwasy huminowe i fulwowe mają tendencję do agregacji, tworzenia podłużnych oraz pozwijanych włókien. Wzrost pH stabilizuje układ koloidalny, zwiększa stopień dysocjacji grup funkcyjnych i pogłębia barwę wody, ale zmniejsza utlenialność. Przy wartościach pH=4,0 cząstki substancji humusowych są obojętne, zaś w niższych wartościach odczynu mogą posiadać ładunek dodatni, a przy pH >4,0 ładunek ujemny. Dysocjacja jonów wodorowych z grup funkcyjnych ma wpływ na barwę wody. Badania przeprowadzone na wyizolowanych SH z torfu, czarnoziemiu, wody odrzańskie pokazują, że zależność pomiędzy stężeniem SH a barwą i utlenialnością pozostają przy stałym pH w liniowych korelacjach<sup>95</sup>.

## **5. Połączenia substancji humusowych z zanieczyszczeniami organicznymi**

Substancje humusowe mogą tworzyć połączenia ze związkami organicznymi, zawartymi w glebach lub obecnych w wodach. Skład substancji organicznych występujących w wodach obejmuje związki proteinowe, węglowodany, węglowodory, tłuszcze i kwasy nukleinowe. Pochodzenia organicznego są także substancje bitumiczne, ropa naftowa, substancje ropopochodne oraz środki ochrony roślin. Szkodliwość tych substancji

---

<sup>94</sup> W. Chełmicki, *Woda. Zasoby...*, s. 22-23.

<sup>95</sup> Tamże.

wynika z dużego zużycia tlenu zawartego w wodzie w procesie ich mineralizacji. Szczególny problem stanowią związki organiczne zawarte w wodach pitnych, które można podzielić na pochodzenia naturalnego i syntetycznego. Występowanie naturalnych związków organicznych związane jest z procesami rozkładu organizmów oraz w wyniku przedostawania się do wód substancji lotnych, powstałych w wyniku spalania. Substancje naturalne zawarte w wodach pochodzą także z zakładów przemysłowych, np. cukrowni<sup>96</sup>. Substancje humusowe występujące w wodach naturalnych są polielektrolitami ze względu na zawartość licznych, zdolnych do dysocjacji grup karboksylowych. W granicach neutralnego pH substancje te występują w wodzie jako polianiony, co sprawia, że tę właściwość można wykorzystać w procesie wymiany jonowej lub wymiany ligandów podczas ich usuwania<sup>97</sup>. Syntetyczne związki organiczne pochodzą z odpadów gromadzonych na wysypiskach, rolnictwa (zwłaszcza pestycydy), transportu samochodowego, ze smół, sadz, itp. Należą do nich rozpuszczalniki, substancje czyszczące, odtłuszczacze, produkty ropopochodne i plastikowe, pestycydy, herbicydy, fungicydy, insektycydy, rodentydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i inne. Najlepszym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód związkami organicznymi jest biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT)<sup>98</sup>.

Substancje humusowe zawarte w wodach łączą się również z pestycydami tworząc rozpuszczalne połączenia, co prowadzi do wzrostu ich stężenia. Proces ten zależy od temperatury oraz odczynu wód i wzrasta ze wzrostem tych parametrów. W procesach wiązania związków organicznych przez substancje humusowe (SH) ważną rolę odgrywają wiązania wodorowe, wymiana jonowa, adsorpcja, wymiana ligandów i chemisorpcja. SH mogą

---

<sup>96</sup> Tamże, s. 33-34.

<sup>97</sup> J. Nawrocki, *Uzdatnianie wody...*, s. 46.

<sup>98</sup> W. Chełmicki, *Woda. Zasoby...*, s. 33-34.



również łączyć się (adsorbować) z prostymi związkami stosowanymi w rolnictwie typu sole amonowe i mocznik. Powstają wtedy połączenia, które mogą ulegać polimeryzacji i zmieniać właściwości SH. Substancje humusowe mają również związki fosforu. Dzieje się tak najczęściej poprzez skompleksowanie z SH jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Takie połączenia dają możliwość przyłączania związków fosforu poprzez resztę kwasu fosforowego  $\text{PO}_4^{3-}$  lub inne fragmenty fosforoorganiczne. Przyłączony w ten sposób fosfor może być częściowo zużywany przez florę obecną w wodzie<sup>99</sup>.

## 6. Domieszki powodujące mętność wody

Mętność wody powodują unosiny i zawiesiny, do których należą drobne mineralne cząstki piaszczyste (1-0,1 mm), pyłaste (0,1-0,02 mm) i ilaste (0,02-0,002 mm), drobny detrytus organiczny i plankton. Unosiny opadają w wodzie stojącej, natomiast ta część materiału, która nie podlega sedymentacji nosi nazwę zawiesin. Cechą substancji zawieszonych w wodzie jest ich zdolność do sorbowania jonów metalicznych i występujących w wodzie związków organicznych. Zawarte w wodzie cząstki koloidów organicznych ( $<0,45\mu\text{m}$ ) są oznaczane jako węgiel organiczny. Wśród koloidów powodujących mętność dominują hydrofobowe cząstki zawiesin nieorganicznych i bezwodne tlenki metali, a powodujące barwę – hydrofilowe cząstki organiczne, mikroflora żywa i obumarłe szczątki oraz uwodnione tlenki metali. Naturalne składniki koloidów hydrofobowych to glinokrzemiany, cząstki krzemionki koloidalnej, iłów oraz koloidalne formy niektórych związków wytrącających się w środowisku wodnym, jak np.  $\text{CaCO}_3$ . Należy podkreślić, że woda zawierająca dużą ilość zawiesin i koloidów może zawierać znaczne ilości substancji tok-

---

<sup>99</sup> Tamże.

sycznych, między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)<sup>100</sup>. Zmętnienie wody wyraża się w skali krzemionkowej, a za jej jednostkę przyjmuje się mętność wody, która zawiera 1 mg SiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> o wymiarze cząstek ok. 100 μm. Rzeki w okresach wezbrań unoszą dużą ilość materiału ze spłukiwania cząstek glebowych ze stoków oraz erozji koryt rzecznych<sup>101</sup>.

## 7. Biologiczne właściwości wody

Różnorodne organizmy bytujące w wodach określają ich właściwości biologiczne. Do organizmów tych należą głównie patogeny (bakterie, wirusy i pierwotniaki), które mogą być bezpośrednią przyczyną chorób ludzi i zwierząt. Niektóre organizmy wywołują choroby przez wydzielanie toksyn (np. glony). Patogeny, jak i inne grupy organizmów (bezkęgowce, makrofity i ryby), stanowią ważne wskaźniki jakości wody. Do najczęściej występujących w wodach mikroorganizmów należą bakterie z rodzaju: *Salmonella*, *Campylobacter*, *Vibrio cholerae*, *Escherichia coli* i *Mycobacterium*. Bakterie te wywołują przeważnie zaburzenia gastryczne (takie choroby, jak: dur brzuszny, czyli tyfus i paratyfus, gruźlicę płuc czy cholera w krajach Bliskiego Wschodu). Bakterie gruźlicy (prątki) odznaczają się długą przeżywalnością, szczególnie w wodach bogatych w zanieczyszczenia organiczne. Mikroorganizmy z grupy wirusów, stanowiące cząsteczki kwasów nukleinowych (DNA i RNA) także odznaczają się dużą przeżywalnością oraz tym, że w niewielkim stopniu są eliminowane w trakcie klasycznego uzdatniania wody. Podobnie jak w przypadku wielu bakterii, źródłem ich występowania

---

<sup>100</sup> M.S. Schorer, *Pollutant and organic matter content in sediment particle size fractions*, w: *Freshwater Contamination*, red. B. Webb, IAHS Publ. 243, Wellingford 1997, s. 59-67.

<sup>101</sup> W. Chelmicki, *Woda. Zasoby...*, s. 22.

w wodzie są odchody. Są one przyczyną między innymi biegunki dziecięcej, czy infekcji dróg oddechowych. W Europie często przyczyną chorób są pierwotniaki znajdujące się w wodzie zanieczyszczonej odchodami. Powodują biegunki, a niebezpieczne dla życia stają się przy ograniczonej odporności immunologicznej organizmu (np. w wyniku zakażenia wirusem HIV). Do niebezpiecznych organizmów wodnych należy także nadmiar glonów, np. w jeziorach czy innych zbiornikach wodnych. Rozmnażają się one tam, gdzie występuje nadmiar substancji odżywczych, zwłaszcza fosforu i azotu, a w przypadku okrzemek – krzemionki. Szkodliwość nadmiaru glonów w wodach ma wieloraki charakter. Glonożercy nie są w stanie skonsumować istniejących nadwyżek masy, które to trafiają do destruentów. Zachodzące procesy rozkładu tej masy prowadzą do wzrostu zanieczyszczeń wody poprzez uwalnianie przez glony substancji toksycznych, które są bardzo niebezpieczne dla organizmów wodnych, a także dla użytkowników. W procesach respiracyjnych glonów jest uwalniany do wody CO<sub>2</sub>, którego nadmiar prowadzi do zmian odczynu wody, który z kolei ujemnie wpływa na ryby<sup>102</sup>.

## 8. Substancje humusowe w ekosystemach wód słodkich

Substancje humusowe w wodach powierzchniowych (rzeki, jeziora, sztuczne zbiorniki i stawy) występują w formie rozpuszczonej (DHS – *Dissolved Humic Substances*) oraz w formie stałej, głównie koloidalnej – PHS (*Particulate Humic Substances*). Stanowią one część główną związków abiosestonu lub osadów dennych. DHS i PHS jako składnik TOC (*Total Organic Carbon*) były w ostatnim ćwierćwieczu często analizowanym makroelementem ekosystemów wodnych. Substancje humusowe oznaczane w języku angielskim także jako CDOC (*Colour Dis-*

---

<sup>102</sup> Tamże, s. 34-36.

*solved Organic Carbon*) są ważnym regulatorem wielu procesów i zjawisk zachodzących w ekosystemach słodkowodnych:

- rozpuszczalne SH w 75-85% odpowiadają za zabarwienie wód jeziornych i wykazują zwiększoną absorpcję światła w zakresie 200-365 nm, przy stężeniu  $1 \text{ mg C l}^{-1}$ . Redukują przez to zasięg strefy fotycznej i zmieniają spektrum widma docierającego do głębszych warstw wody w jeziorach,
- wpływają także na strukturę termiczną jezior, gdyż przy zwiększonych stężeniach DHS, wzrasta nagrzanie wód epilimnioonu i różnica między epi- i hypolimnionem,
- SH w wodach stanowią liczący się rezerwuuar energii dla heterotrofów i miksotrofów oraz sprzyjają rozwojowi bakterioplanktonu,
- mieszanina naturalnie ukształtowanych związków węgla tworzy w wodach rzek i jezior specyficzny układ (strukturę) geochemicznie czynną, szczególnie w zakresie kształtowania odczynu (zmniejszenie się wartości pH ze wzrostem stężeń DHS) i ograniczenie nagłych zmian odczynu wody w trakcie antropogenicznego procesu zakwaszania wód kwasami mineralnymi. DHS stają się wówczas substancjami buforującymi,
- zdolność do kompleksacji związków fosforu, amoniaku oraz kationów metali, w tym metali ciężkich,
- przyspieszają one i stabilizują wytrącanie kalcytu, a także przy odczynie obojętnym zwiększają rozpuszczalność krzemionki,
- wykazują istotną rolę w zwiększeniu zasilania atmosfery w  $\text{CO}_2$ ,
- są aktywne biologicznie, gdyż są w stanie modyfikować procesy fizjologiczne zachodzące w komórkach glonów<sup>103</sup>.

---

<sup>103</sup> J. Cieśliewicz, *Materia organiczna osadów dennych jezior*, w: *Rola materii organicznej...*, s. 99-134.

## 9. Źródła substancji humusowych w wodach powierzchniowych

Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) występujący w naturalnych wodach, składa się w ok. 90% ze złożonej mieszaniny związków humusowych, począwszy od kwasów o krótkim łańcuchu, do dużych cząsteczek substancji humusowych. Powstawanie i przemieszczanie się w glebach rozpuszczalnego węgla organicznego jest ważnym procesem przemian glebowej materii organicznej oraz obiegu węgla między ekosystemami. W większości układów RWO jest znaczącym czynnikiem przenoszenia energii, węgla i składników nawozowych z ekosystemów lądowych do wodnych. Liczącym się jego źródłem w wodzie rzek są gleby torfowe, chociaż pokrywają one tylko 3% powierzchni lądów Ziemi. Znajduje się w nich od 15 do 20% całego zapasu węgla zawartego w glebach świata. To powoduje, że z obiektów gleb torfowych uwalnia się do wody więcej RWO niż z innych biomów. Gleby te są źródłem aż 20% ładunku RWO wnoszonego do zasobów wody ze wszystkich ekosystemów lądowych. Głównym źródłem substancji humusowych w osadach dennych jezior jest detrytus, którego z kolei źródłem są jednokomórkowe glony żyjące w strefie fotycznej oraz rośliny lądowe. Na udział materii z tych dwóch głównych źródeł wpływa produkcja biomasy zachodząca w jeziorze, produkcja roślin lądowych oraz procesy transportu. Procesy formowania się osadów dennych stanowią nieodłączne ogniwo w ogólnym procesie przemian i obiegu materii w środowiskach wodnych. Wywierają one wpływ na warunki chemiczne tego środowiska i kształtują w nim w dużym stopniu warunki życia. W procesie akumulacji materii organicznej pokłady osadów biogenicznych powstają z biomasy roślin, które wyrastają z osadu. Taki sposób powstawania osadu następuje dzięki aktywności akumulacyjnej systemów korzeniowych roślin torfotwórczych, wyspecjalizowanych w gromadzeniu się znacznych ilości materii roślin-

nej. W młodych i rozległych akwenach jeziornych akumulacja osadów dennych przebiega głównie na drodze sedymentacyjnej. Szczególnie duże znaczenie dla identyfikacji osadów i określenia ich genezy posiadają te składniki, które pochodzą ze sfery biotycznej ekosystemów jeziornych i torfowiskowych<sup>104</sup>.

Źródłem substancji humusowych w wodach powierzchniowych są również ścieki gospodarcze. Zbadano w tym celu ścieki po II stopniu oczyszczania, pochodzące z oczyszczalni ścieków Jamno koło Koszalina oraz Unieście. Stwierdzono, że zanalizowane, oczyszczone ścieki charakteryzują się zbliżonym stężeniem kwasów humusowych i składem pierwiastkowym oraz podobnymi widmami absorpcyjnymi UV (Az/3 ok. 1,7). Widma absorpcyjne VIS wskazują na większy stopień skondensowania cząstek kwasów humusowych z Unieścia, a SH wyizolowane ze ścieków różnią się od SH wyizolowanych z wody Wisły<sup>105</sup>.

## 10. Substancje humusowe w Morzu Bałtyckim

Ciągłe zmiany w środowisku wynikające z zaspakajania rosnących potrzeb ludności mają poważne konsekwencje. Coraz częstsze zjawiska powodziowe, pogorszenie jakości wód powierzchniowych i zwiększające się zanieczyszczenie wód mórz są skutkiem działalności człowieka. Wiąże się z tym zwiększenie zanieczyszczeń i ilości wód opadowych i w konsekwencji ładunek zanieczyszczeń. Morze Bałtyckie jest prawie całkowicie zamknięte, w każdym roku tylko 3% objętości wody ulega wymianie. Dlatego okres całkowitej wymiany w morzu jest

---

<sup>104</sup> Tamże.

<sup>105</sup> J. Pempkowiak, H. Obarska-Pempkowiak, M. Gajewska, D. Ruta, *Oczyszczone ścieki źródłem kwasów humusowych w wodach powierzchniowych*, „Przemysł Chemiczny” 87(2008), s. 542-545.

bardzo długi i wynosi 25-30 lat. Powoduje to nagromadzenie dopływających zanieczyszczeń i przyczynia się do ich eutrofizacji<sup>106</sup>. Czynnikiem odpowiedzialnym za eutrofizację są związki biogenne, zwłaszcza związki azotu i fosforu. Głównym źródłem ich dopływu do morza jest dopływ rzeczny. Szacuje się, że około 75% ogólnego ładunku azotu i aż 95-99% fosforu jest doprowadzane do Bałtyku w dopływie rzeczonym. Zanieczyszczenia biogenne dopływające do Morza Bałtyckiego pochodzą między innymi z obszaru zlewni Potoku Oliwskiego, jednego z cieków przepływających przez teren miasta Gdańsk. Literatura donosi, że ładunek azotanów (V) i fosforu całkowitego wynosi 4 tony  $\text{NO}_3^-$  w przeliczeniu na rok i prawie 2 tony fosforu rocznie, przy czym największe odprowadzenie jest latem. Ortofosforany odprowadzane są głównie jesienią. Większość substancji biogennych pochodzi ze zlewni zurbanizowanej<sup>107</sup>.

## 11. Substancje humusowe w wodach podziemnych

Obecność substancji humusowych w wodach podziemnych związana jest z budową geologiczną warstw wodonośnych, jednak nadmierna ich ilość jest przyczyną znacznego zanieczyszczenia. Substancje humusowe obok żelaza i manganu należą do podstawowych składników wód poziemnych i mogą być po-

---

<sup>106</sup> H. Obarska-Pempkowiak, E. Wojciechowska, M. Gajewska, K. KołECKA, A. OstojSKI, *Ograniczenie zanieczyszczeń odprowadzanych do Bałtyku przez rozwiązania zrównoważonej gospodarki wodno-ściekowej na obszarach wiejskich*, w: *Aspekty ochrony środowiska morskiego i nadmorskiego*, red. J.F. Lemański, S. Zabawa, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 2015, s. 135-146.

<sup>107</sup> K.M. Matej-Łukowicz, N. Nawrot, E. Wojciechowska, *Oszacowanie ładunku zanieczyszczeń biogennych transportowanych do Zatoki Gdańskiej przez Potok Oliwski*, „Inżynieria Ekologiczna” 19(2018) z. 2, s. 1-8.

chodzenia naturalnego i antropogenicznego. Substancje pochodzenia naturalnego to: związki humusowe, produkty przemian materii mikroorganizmów oraz związki pochodzące z rozkładu obumarłych mikroorganizmów. Do zanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogenicznego należą: fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), substancje powierzchniowo-czynne (SPC), chlorowane związki organiczne (ChZO)<sup>108</sup>. Substancje humusowe w wodach podziemnych występują w ilościach od śladowych, do nawet kilkuset g/m<sup>3</sup>, przy czym największą ich ilość stwierdzono w wodach mioceńskich. Przeważają w nich kwasy huminowe i hymetamelanowe, nadające im intensywną barwę i wzrost utlenialności wody, tj. wskaźników pozostających przy stałym pH w liniowej korelacji z ich stężeniem. Substancje humusowe mogą być również nośnikami innych niebezpiecznych dla zdrowia zanieczyszczeń, np. metali tworzących rozpuszczalne w wodach kompleksy metalo-organiczne, zwłaszcza z jonami Fe (II). Substancje humusowe zawarte w wodach podziemnych przyczyniają się także do tworzenia toksycznych trójhalometanów (THM-ów), zwłaszcza podczas chlorowania, jako najczęściej stosowanego sposobu dezynfekcji wody. Liczne badania potwierdziły wprost proporcjonalną zależność między ilością THM-ów, a zawartością węgla organicznego<sup>109</sup>. Zanieczyszczenie wód podziemnych w Polsce staje się coraz bardziej intensywne, a system monitoringu ich jakości funkcjonuje dopiero od kilku lat. Jednak wody podziemne, które zawierają substancje humusowe w niewielkiej, dopuszczalnej ilości, są w wielu krajach, w tym także w Polsce głównym źródłem zaopatrzenia gospodarki. W porównaniu do

---

<sup>108</sup> I. Krupińska, *Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych*, „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska” 28(2012), s. 58-59.

<sup>109</sup> M. Świdorska-Bróż, *Związki azotowe i humusowe uciążliwe domieszki wód podziemnych*, „Ochrona Środowiska” 45(1992) nr 1, s. 15.



wód powierzchniowych rzecznych i jeziornych, wody podziemne odznaczają się znacznymi zaletami. Na ogół są mniej podatne na zanieczyszczenia, mają lepszą jakość, ich temperatura i skład chemiczny są stabilne, wielkość ich zasobów nie zależy od zmian atmosferycznych. Koszty ujęcia i uzdatniania wód podziemnych są z reguły wyższe niż wód powierzchniowych (wiercenie studni, pompowanie na powierzchnię). Wody te są często jedynym źródłem zaopatrzenia w strefie wododziałowej pozbawionej rzek, jezior i źródeł. Niepotrzebne jest wtedy przesyłanie wody z dużej odległości, co z kolei znacznie obniża koszty<sup>110</sup>.

Obecnie istnieją znaczne zagrożenia płynące z narastającego globalnego ocieplenia klimatu wskutek wzrostu stężenia w atmosferze gazów „cieplarnianych”, zwłaszcza CO<sub>2</sub>. Na skutek różnic intensywności parowania, zmienia się temperatura powietrza, która znacznie zmienia strukturę bilansu wodnego na wielkich obszarach. Liczne wyniki badań wskazują na tendencję do zwiększenia dynamiki obiegu wody, co przejawia się naruszeniem reżimów rzecznych i tym samym uszczupleniem zasobów wodnych<sup>111</sup>.

---

<sup>110</sup> J. Nawrocki, *Uzdatnianie wody...*

<sup>111</sup> W. Chełmicki, *Woda. Zasoby...*



## LITERATURA

- Aleksandrova L.N., *On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil*, „Transactions of 7th International Congress of Soil Science” 2(1960), s. 74-81.
- Aleksandrova L.N., *Organiczeskoje wieszczestwa poczwyy i procesyy jego transformacyy*, Nauka, Leningrad 1980.
- Baran S., Turski R., *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*, Wydawnictwo AR, Lublin 1996.
- Brancikova G., *Changes of soil organic matter in selected Slovak soil types*, „Humic Substances Environment” 1(1999) nr 1, s. 3-8.
- Chełmicki W., *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2012.
- Cieścińska B., *Wykorzystanie wskaźników do oceny stanu materii organicznej gleb*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (2007) z. 520, s. 587-592.
- Cieślewicz J., *Materia organiczna osadów dennych jezior, w: Rola materii organicznej w środowisku*, red. S.S. Gonet, M. Markiewicz, PTSH, Wrocław 2007, s. 99-134.
- Czachor H., Flis-Bujak M., Księżopolska A., Niewczas J., Falski M., *Analiza czynników wpływających na zwilżalność gleb mineralnych*, Acta Agrophysica 173, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2009.
- Dębska B., *Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą*, Rozprawy 110, ATR, Bydgoszcz 2004.
- Dobrzański B., Zawadzki S. (red.), *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa 1999.

- Dragunow S.S., Żełokowcewa N.J., Striełkowa E.I., *Comparative investigation of humic acids of soil and peat*, w: *Pochwowiedienije*, Moskwa 1948, s. 409-420.
- Dziadowiec H., *Ekologiczna rola próchnicy glebowej*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 411, s. 269-280.
- Dziadowiec H., *Procesy przekształceń glebowej materii organicznej*, w: *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, red. I. Zienkiewicz, PWN, Warszawa 2011, s. 132-153.
- Dziadowiec H., *Rozkład ściółek w wybranych ekosystemach leśnych*, Rozprawy 110, ATR, Bydgoszcz 1990.
- Dziadowiec H., *Wybrane problemy badań próchnicy gleb leśnych*, w: *Substancje humusowe w glebach i nawozach*, red. B. Dębska, S.S. Gonet, PTSH, Wrocław 2003, s. 141-166.
- Dziadowiec H., *Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych*, *Studia Societatis Scientiarum Toruniensis. Sectio D, Botanica* 11, Warszawa 1979.
- Flis-Bujak M., Żukowska G., *Właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby lekkiej użyźnianej wermikompostem z osadu ściekowego*, *Acta Agrophysica* 56, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2001.
- Fotyma M., Mercik S., Faber A., *Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia*, PWRiL, Warszawa 1987.
- Gill R.S., Lavender D.P., *Litter decomposition in coastal hemlock stands: impact of nitrogen fertilizers on Decay rates*, „Canadian Journal of Forest Research” 13(1983) nr 1, s. 116-121.
- Gołębiowska J. *Mikrobiologia rolnicza*, PWRiL, Warszawa 1986.
- Gonet S.S., *Ochrona zasobów materii organicznej gleby*, w: *Rola materii organicznej w środowisku*, red. S.S. Gonet, M. Marcinkiewicz, PTSH, Wrocław 2007, s. 7-29.
- Gonet S.S., *Próchnica, substancje humusowe, węgiel organiczny – definicje, komentarze i metody oznaczania*, w: *Substancje humusowe w glebach i nawozach*, red. B. Dębska, S.S. Gonet, PTSH, Wrocław 2003, s. 21-29.
- Gonet S.S., *Struktura substancji humusowych*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 411, s. 184-194.

- Gonet S.S., *Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu*, Rozprawy 33, ATR, Bydgoszcz 1989.
- Gonet S.S., Dębska B., Pakuła J., *Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w glebach i nawozach organicznych*, PTSH, Wrocław 2002.
- Gonet S.S., Dziamski A., Gonet E., *Wpływ substancji humusowych na wzrost i rozwój siewek sałaty*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” (1993) z. 409, s. 182-190.
- Hiller D., *Gleba w środowisku*, tłum. J. Różańska, PWN, Warszawa 2012.
- Jensen V., *Decomposition of angiosperm tree leaf litter*, w: *Biology of plant litter decomposition*, red. C.H. Dickinson, G.J.F. Pugh, Academic Press, London 1974, s. 69-104.
- Kolbe G., Stumpe H., *Nawożenie słomą*, tłum. I. Gonet, Cz. Maćkowiak, PWRiL, Warszawa 1975.
- Kononowa M., *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*, tłum. L. Kuszelewski, A. Żurawska-Tomczyk, PWRiL, Warszawa 1968.
- Kowal A.L., Świdarska-Bróż M., *Oczyszczanie wody*, WN PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
- Kowaliński S., Drozd J., Licznar M., *Badania nad wyczerpującą analizą frakcjonowania związków próchnicznych niektórych gleb*, „Roczniki Gleboznawcze” 24(1973) z. 1, s. 103-123.
- Kowaliński S., Gonet S.S., *Materia organiczna gleb*, w: *Gleboznawstwo*, red. B. Dobrzański, S. Zawadzki, wy. 4, PWRiL, Warszawa 1999, s. 237-263.
- Krupińska I., *Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych*, „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska” 28(2012), s. 55-72.
- Książopolska A., *Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego*, Instytut Agrofizyki PAN, Lublin 1996 (Rozprawa doktorska).
- Książopolska A., *Wpływ komponentów mineralnych i organicznych na właściwości gleby i rozkład materii organicznej*, Wydawnictwo Adam Marszałek, Toruń 2010.
- Matej-Łukowicz K.M., Nawrot N., Wojciechowska E., *Oszacowanie ładunku zanieczyszczeń biogenych transportowanych do Zatoki*

- Gdańskiej przez Potok Oliwski, „Inżynieria Ekologiczna” 19(2018) z. 2, s. 1-8.
- McLaughlan K.K., Hobbie S.E., *Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques*, „Soil Science Society of America Journal” 68(2004), s. 1616-1625.
- Metzger L., Robert M., *A scanning electron microscopy study of the interaction between sludge organic components and clay particles*, „Geoderma” 35(1985), s. 159-167.
- Mocek A., *Gleboznawstwo*, PWN, Warszawa 2016.
- Musierowicz A., *Próchnica gleb*, wyd. 2 uzup., PWRiL, Warszawa 1964.
- Myśków A., *Mikrobiologiczne przemiany związków azotowych w glebie w różnych warunkach siedliska*, IUNG, Puławy 1981.
- Nawrocki J., *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, cz. 2, WN UAM, PWN, Warszawa 2010.
- Obarska-Pempkowiak H., Wojciechowska E., Gajewska M., Kołecka K., Ostojski A., *Ograniczenie zanieczyszczeń odprowadzanych do Bałtyku przez rozwiązania zrównoważonej gospodarki wodno-ściekowej na obszarach wiejskich*, w: *Aspekty ochrony środowiska morskiego i nadmorskiego*, red. J.F. Lemański, S. Zabawa, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 2015, s. 135-146.
- Pempkowiak J., Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Ruta D., *Oczyszczone ścieki źródłem kwasów humusowych w wodach powierzchniowych*, „Przemysł Chemiczny” 87(2008), s. 542-545.
- Peterson D.L., Rolfe G.L., *Nutrient dynamics and decomposition of litterfall in floodplain and upland forests of Central Illinois*, „Forest Science” 28(1982), s. 667-681.
- Pietrzyk A., Papciak D., *Materia organiczna w wodach naturalnych – formy występowania i metody oznaczania*, „Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowiska i Architektury – Environment and Architecture. JCEFA” 33(2016) z. 63, s. 241-252.
- Pisarek I., *Wpływ wybranych wskaźników chemicznych gleb na właściwości związków próchnicznych*, AR, Wrocław 1997 (Rozprawa doktorska).
- Rejman J., *Wpływ erozji wodnej i uprawowej na przekształcenie gleb i stoków lessowych*, Acta Agrophysica 136, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2006.

- Scharpenseel H.W., König E., Menthe E., *Infrarot -und Differential-Thermo-Analyse an Huminsäureproben aus verschiedenen Bodentypen, aus Wurm Kot an Streptomyces*, „Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde” 106(1964), s. 134-149.
- Schnitzer M., Schuppli P.A., *Method for the sequential extraction of organic matter for soils and soil fractions*, „Soil Science Society of America Journal Abstract” 53(1989), s. 1418-1424.
- Schnitzer M., Schuppli P.A., *The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0,5 M NaOH and 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>solutions*, „Canadian Journal of Soil Science” 69(1989), s. 253-262.
- Schorer M.S., *Pollutant and organic matter content in sediment particle size fractions*, w: *Freshwater Contamination*, red. B. Webb, IAHS Publ. 243, Wellingford 1997, s. 59-67.
- Słowińska-Jurkiewicz A., Domżał H., *The structure of the cultivated horizon of soil compacted by the wheels of agricultural tractors*, „Soil and Tillage Research” 19(1991) nr 2-3, s. 215-226.
- Stevenson F.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York 1982, 1994<sup>2</sup>.
- Stevenson F.J., Goh K.M., *Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives. Evidence for nonspecificity of analytical methods for oxygen-containing functional groups*, „Soil Science” 113(1972) nr 5, s. 334-345.
- Świdarska-Bróz M., *Związki azotowe i humusowe uciążliwe domieszki wód podziemnych*, „Ochrona Środowiska” 45(1992) nr 1, s. 15-20.
- Tan K.H., Himelbach D.S., Lobartin J.C., Gamble G., *The issue of artifacts in NaOH extraction of Humic Matter*, w: *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier, Amsterdam 1994, s. 109-114.
- Tiurin I., *Organiczeskoje wieszczestwo poczw*, Moskwa-Leningrad 1937.
- Trojanowski J., *Przemiany substancji organicznych w glebie*, PWRiL, Warszawa 1973.
- Wershaw R.L., *Membrane-micelle model for humus in soils and sediments and its relation to humification*, U.S. Geological Survey Water-Supply paper 2410, Denver 1994.

Zaujec A., *Funkcje materii organicznej w obiegu związków węgla i żywności gleby*, w: *Rola materii organicznej w środowisku*, PTSH, red. S.S. Gonet, M. Markiewicz, Wrocław 2007, s. 31-46.

**Netografia**

<http://karnet.up.wroc.pl/-weber/powstaw1.htm>.



## Spis schematów

Rys. 1. Struktura związku humusowego (Stevenson, 1982). . . . .	23
Rys. 2. Podział substancji humusowych (Kononowa, 1968). . . . .	25
Rys. 3. Budowa cząsteczki kwasów huminowych (Dragunow, 1948). . . . .	26

## Spis fotografii

Fot. 1 „Życiodajna ziemia” . . . . .	11
Fot. 2 „Woda jako źródło życia na Ziemi” . . . . .	55

## Spis tabel

Tab. 1. Klasy zawartości węgla organicznego w glebach według ESB. . . . .	34
Tab. 2. Właściwości gleby warunkowane materią organiczną (Stevenson, 1994) . . . . .	37
Tab. 3. Zidentyfikowane związki organiczne kwasów humusowych wyekstrahowanych z czarnoziemu. . . . .	51
Tab. 4. Zawartość kwasów humusowych ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) w wodach naturalnych na terenie Polski. . . . .	62

