

Marta HUCULAK-MĄCZKA<sup>1</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Jakub SKUT<sup>1</sup>  
i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## OCENA ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH W WYBRANYCH SUROWCACH I ODPADACH

### ESTIMATE OF CONTENTS HUMIC SUBSTANCE IN SELECTED RAW MATERIALS AND WASTES

**Abstrakt:** Celem prowadzonych prac badawczych była ocena możliwości wykorzystania, jako źródła kwasów humusowych, krajowych węgla brunatnych i wychmielin z przemysłu browarniczego. W ramach badań oznaczono  $C_{org}$  metodą Tiurina, Alena, skład frakcyjny substancji humusowych, ogólną zawartość substancji organicznej, zawartość wapnia i magnezu. Wyniki badań wskazują na możliwość zastosowania badanych substancji organicznych jako komponentów nawozów mineralno-organicznych i głównego składnika preparatów humusowych.

**Słowa kluczowe:** substancja organiczna, kwasy humusowe, węgiel brunatny, wychmieliny

Zawarte w glebie substancje organiczne ulegają powolnemu rozkładowi, wskutek czego następuje ubytek próchnicy. Różnorodne substancje organiczne, a szczególnie węgiel brunatny stanowią bogate źródło próchnicy, również składników pokarmowych. Głównym składnikiem próchnicy są makromolekularne, bezpostaciowe kwasy humusowe. Z nawozowego punktu widzenia bardzo ważna jest również zawartość wapnia, magnezu, żelaza, mikroelementów, a także niektórych związków organicznych, jak np. białka, węglowodanów, enzymów, witamin. Związki próchnicze to substancje organiczne o różnorodnym zabarwieniu, od żółtego do czarnego, w skład których wchodzi kwas huminowy, kwasy fulwowe, huminy, bituminy. Różnią się one między sobą masą molekularną, liczbą grup funkcyjnych, stopniem polimeryzacji, rozpuszczalnością oraz wieloma innymi parametrami.

Celem nawożenia organicznego jest dostarczenie do gleby materii organicznej oraz zapewnienie roślinom określonej ilości składników odżywczych. Stosowanie nawozów organicznych zwiększa ilość próchnicy w glebie, która jest niezbędna w prawidłowym odżywianiu roślin. Do ważnych funkcji, jakie pełni substancja organiczna w glebie, należy głównie regulowanie stosunków wodno-powietrznych, sorpcyjnych, redukcyjno-oksydacyjnych, cieplnych oraz niekiedy niedocenianej możliwości polepszania aktywności biologicznej [1].

W dobie ogromnej intensyfikacji produkcji roślinnej ważne jest również wykorzystanie potencjalnych składników pokarmowych zawartych w substancjach organicznych. Nie zawsze są one, ze względu na budowę chemiczną, dostępne dla roślin. Wyjątkiem są tutaj nawozy naturalne, np. obornik i gnojowica, które zawierają duże ilości pierwiastków biogennych typu azot czy potas. Problemem jest jednak stabilizacja ich w nawozie ze względu na duże straty i jednocześnie zanieczyszczenie środowiska [2-4].

Do substancji organicznych stosowanych w uprawach rolnych należą również torf i węgiel brunatny. Źródłem jej mogą być także odpowiednio stosowane i przygotowane

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

ścieki, które wcześniej pozbawione zostały składników toksycznych i szkodliwych dla rozwoju roślin. Torf i węgiel brunatny zawierają pewne ilości składników pokarmowych z grupy makro- (wapń, fosfor, potas, azot, magnez i siarka) i mikroelementów (miedź, cynk, żelazo, mangan, molibden, kobalt i bor), niestety nie są one bez specjalnych zabiegów chemicznych dostępne dla roślin [2-6].

Przyswajalność składników mineralnych obejmuje różnego rodzaju procesy zachodzące pomiędzy korzeniami a fazą stałą, płynną i gazową gleby. Przyswajalność można określić metodą bezpośrednią poprzez pomiar ilości składnika zaabsorbowanego przez korzeń lub metodą pośrednią poprzez ilość składnika wyekstrahowanego z gleby metodami chemicznymi przy zastosowaniu odpowiednio dobranych roztworów ekstrakcyjnych [1].

### **Materiały i metody**

Celem prowadzonych badań była ocena fizykochemiczna węgla brunatnych z kopalń z Turowa i Belchatowa oraz odpadu, tzw. wychmielin, pochodzącego z produkcji ekstraktu chmielowego metodą ekstrakcji CO<sub>2</sub> w warunkach nadkrytycznych jako źródła substancji organicznej. W badaniach szczególną uwagę poświęcono oznaczeniu zawartości węgla organicznego oraz całkowitych i wolnych kwasów huminowych.

Węgiel brunatny zaliczany jest do skał osadowych pochodzenia organicznego. Uformował się pod koniec okresu kredowego. Zajmuje pośrednie miejsce pomiędzy torfem a węglem kamiennym w genetycznym szeregu uwęglenia pierwotnego materiału węglotwórczego. Tworzenie się złóż węgla brunatnego jest procesem złożonym i skomplikowanym, uzależnionym od wielu czynników, tj. klimatu, rozwoju fauny, mikroorganizmów, morfologii i tektoniki danego obszaru [7, 8].

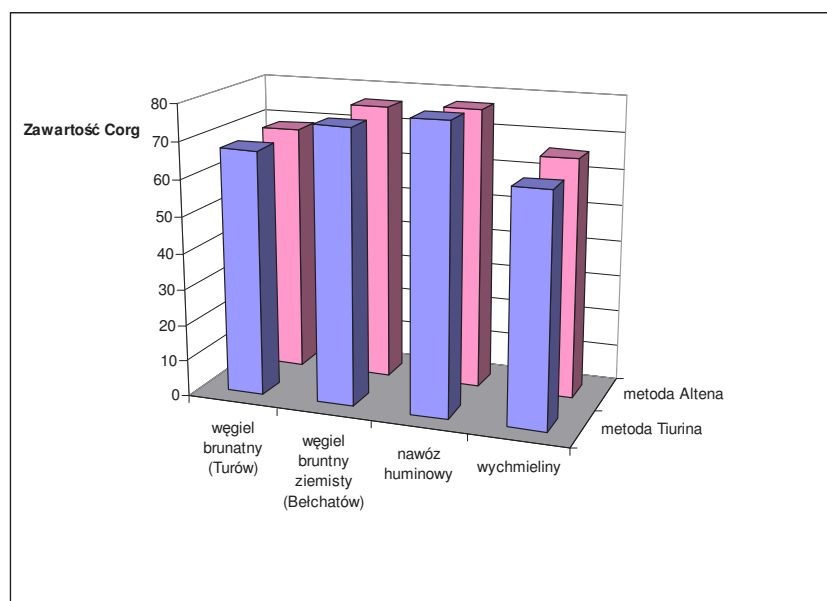
W skład węgla brunatnego wchodzi kompleks bezpostaciowych substancji humusowych, wśród których można wyróżnić kwasy huminowe, humaty, fulwowe, huminy, bituminy. Biorąc pod uwagę rozpuszczalność, wydaje się, że największe znaczenie rolnicze mają kwasy fulwowe i huminowe.

Kwasy huminowe to frakcja związków makromolekularnych o charakterze aromatycznym o barwie od ciemnobrązowej do czarnej. Może być ekstrahowana z gleby za pomocą rozpuszczalników alkalicznych. Ich struktura nie jest do końca poznana. Zakłada się, że są polimerami, których podstawowym elementem budowy jest rdzeń aromatyczny połączony z aminokwasami, cukrami, peptydami, kwasami alifatycznymi itp. Rdzeń składa się z pierścieni typu fenoli lub związków zawierających azot w postaci cyklicznej. Bardzo ważną część budowy molekuli stanowią grupy funkcyjne. Najważniejsze z nich to grupy metoksyłowe, karboksylowe, karbonyłowe, fenolowe, chininowe i alkoholowe [9-11].

Kwasy fulwowe to frakcja związków próchnicznych rozpuszczalnych w wodzie, roztworze NaOH, rozcieńczonych kwasach. Mają barwę od żółtej do żółtobrązowej. Z wapniem, magnezem, sodem, potasem tworzą łatwo rozpuszczalne sole, natomiast z żelazem i glinem kompleksy chelatowe. Ich budowa nie jest dokładnie poznana. Przypuszcza się, że molekułę kwasu fulwowego tworzą pierścienie benzenowe połączone w układ polimeryczny za pomocą wiązań wodorowych [11].

W badaniach nad zawartością substancji humusowych zastosowano metodykę i analitykę zalecaną w tego typu badaniach przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze i Polskie Normy [12, 13].

Na rysunku 1 przedstawiono zestawienie zawartości  $C_{org}$  w badanych próbkach przy zastosowaniu metody Tiurina i Altena. Uzyskane wyniki zawartości węgla organicznego dla obu metod były zbliżone.



Rys. 1. Zestawienie zawartości  $C_{org}$  w badanych próbkach wyznaczonej metodą Tiurina i Altena

Fig. 1. Summary of the contents of  $C_{org}$  in analyzed samples determined by Tiurin and Alten methods

Do całkowitych kwasów huminowych należą zarówno kwasy huminowe występujące w postaci wolnej, jak i te, które są związane w postaci soli. Otrzymuje się je przez ekstrakcję alkalicznym roztworem pirofosforanu sodowego oraz wtórną ekstrakcję wodorotlenkiem sodowym. Kwasy huminowe można następnie wytrącić z roztworu poprzez potraktowanie ich kwasem mineralnym, np. HCl.

Wolne kwasy huminowe to wyekstrahowane z materiału organicznego kwasy huminowe, które pojawiają się w wyniku działania na węgiel brunatny bądź inny surowiec organiczny wodorotlenkiem sodowym, a następnie, w celu wytrącenia, kwasem mineralnym.

Zestawienie zawartości całkowitych i wolnych kwasów huminowych w węglu brunatnym, nawozach huminowych oraz wychmielinach umieszczono w tabeli 1.

Zawartość całkowitych kwasów huminowych (HA) w badanych próbkach w przeliczeniu na ich stan suchy i bezpopiołowy oraz wolnych kwasów huminowych materiałów organicznych w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy obliczono w % mas. według wzoru:

$$(HA)_{tB}^{daf} = \frac{10000 \cdot (m_4 - m_5)}{m_6(100 - W_1^a)} \cdot \frac{V_0}{V_1}$$

gdzie:  $m_4$  - masa kwasów huminowych całkowitych [g],  $m_5$  - masa pozostałości po spopieleniu kwasów huminowych całkowitych [g],  $m_6$  - masa odważki próbki [g],  $V_0$  - całkowita objętość roztworu zasadowego [cm<sup>3</sup>],  $V_1$  - objętość roztworu pobranego do oznaczenia całkowitych kwasów huminowych [cm<sup>3</sup>],  $W_1^a$  - zawartość wilgoci w próbce analitycznej [% mas.]

$$(\text{HA})_{\text{IB}}^{\text{daf}} = \frac{10000 \cdot (m_7 - m_8) \cdot V_0}{m_6 (100 - W_1^a) \cdot V_1}$$

gdzie:  $m_7$  - masa kwasów huminowych wolnych [g],  $m_8$  - masa pozostałości po spopieleniu kwasów huminowych [g],  $m_6$  - masa odważki próbki [g],  $V_0$  - całkowita objętość wolnych kwasów huminowych [cm<sup>3</sup>],  $V_1$  - objętość roztworu pobranego do oznaczenia [cm<sup>3</sup>].

Tabela 1

Zawartość całkowitych i wolnych kwasów huminowych w badanych próbkach

Table 1

The content of total and free humic acids in analyzed samples

Nazwa próbki	Węgiel brunatny (Turów)	Węgiel brunatny ziemisty (Bełchatów)	Nawóz humusowy	Wychmieliny
Zawartość całkowitych kwasów huminowych [% mas.]	43,16	53,35	47,17	27,16
Zawartość wolnych kwasów huminowych [% mas.]	23,76	26,80	24,69	23,89

## Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że badane substancje charakteryzują się dużą zawartością węgla organicznego i mogą stanowić cenny komponent w nawozach mineralno-organicznych, mających zastosowanie w poprawianiu właściwości fizykochemicznych gleby oraz w celach ekologicznych, polegających na hamowaniu pobierania substancji toksycznych. Duża zawartość całkowitych i wolnych kwasów huminowych wskazuje na możliwość opracowania preparatów mineralno-organicznych do nawożenia roślin zawierających zarówno makro-, jak i mikroelementy.

## Literatura

- [1] Fotyma M. i Mercik S.: *Chemia rolna*. WN PWN, Warszawa 1995.
- [2] Maciejewska A.: *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*. Ofic. Wyd. PW, Warszawa 1998.
- [3] Maciejewska A.: *Ekologiczne aspekty nawozu organiczno-mineralnego wytworzonego z węgla brunatnego*. Zesz. Probl. Nauk. Roln., 1993, **411**, 311-318.
- [4] Górecki H., Hoffmann K., Hoffmann J. i Szyklarz B.: *Badania nad wpływem dodatku węgla brunatnego na poprawę właściwości fizykochemicznych gleby i podłoża*. Chem. Inż. Ekol., 2000, **7**(5), 439-445.
- [5] Hoffmann K., Hoffmann J. i Lewandowska B.: *The guano bats - studies on the fertilizer application*. Polish J. Chem. Technol., 2004, **6**(4), 22-25.
- [6] Hoffmann K. i Hoffmann J.: *The utilization of peat, lignite and industrial wastes in the production of mineral-organic fertilizers*. Amer. J. Agric. Biol. Sci., 2007, **2**(4), 254-259.

- [7] Kalembsa S. i Fengler S.: Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. Wyd. Wyż. Szk. Pedagog., Siedlce 1992.
- [8] Roga B.: Kopalne paliwa stałe. Wyd. Geolog., Warszawa 1958.
- [9] Janos P. i Kozler J.: Thermal stability of humic acids and some of their derivatives. Research Institute of Inorganic Chemistry, Czech Republic 1993.
- [10] Beckett R.: *Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fraction.* Chisholm Institute of Technology, 1987, **21**, 289-295.
- [11] Gonet S.: *Struktura substancji humusowych.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1993, **411**, 184-194.
- [12] Dziadowiec H. i Gonet S.: Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Warszawa 1999.
- [13] PN-G-97051-16:1989, Oznaczanie wydajności ekstraktu toluenowego (bituminów), zawartości żywic w ekstrakcie oraz zawartości kwasów huminowych w węglu brunatnym.

### ESTIMATE OF CONTENTS HUMIC SUBSTANCE IN SELECTED RAW MATERIALS AND WASTES

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** Organic substances contained in the soil undergo a slow decomposition, as a result of it the humus decrease takes place. Various organic substances, especially lignite, are an abounding source of humus and nutrients. The main components of humus are high-molecular, amorphous humus acids. The calcium, magnesium, iron, micronutrients and some organic compounds like proteins, carbohydrates, enzymes, vitamins content is very important from the fertilizer point of view. Humus compounds are amorphous organic substances which have a various colouration from yellow to red and contain humic acids, fulvic acids, humins and bitumins. They are different in molecular weight, functional group amount, degree of polymerization and many other factors. The estimation of the possibility of lignites and hop wastes using as a source of humic acids was the aim of research. For this purpose organic carbon (by Tiurin and Alten method), fraction composition of humic acids and total organic substances, calcium and magnesium content were determined. The results of research showed the possibility of organic substances application as mineral-organic fertilizers components and the main component of humus preparations.

**Keywords:** organic substances, humic acids, lignite, hop wastes