

Magdalena Banach-Szott

**ZRÓŻNICOWANIE WŁAŚCIWOŚCI SUBSTANCJI
HUMUSOWYCH EKTO- I ENDOPRÓCHNICZY GLEB
POD RÓŻNYMI GATUNKAMI DRZEW**

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



000000126181

Praca doktorska

przedstawiona Radzie Wydziału Rolniczego
Akademii Techniczno-Rolniczej im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy
wykonana w Katedrze Chemii Środowiska Wydziału Rolniczego
pod kierunkiem dr hab. inż. Bożeny Dębskiej

Bydgoszcz 2006

International Journal of

Journal of
Journal of
Journal of



06 D 49/1

Pani dr hab. inż. Bożenie Dębskiej za wskazanie interesującego tematu oraz cenne rady i pomoc udzieloną w czasie wykonywania i pisania niniejszej pracy serdecznie dziękuję.

*Rodzinie i przyjaciołom za okazane wsparcie,
wrozumiałość i życzliwość w czasie wykonywania
niniejszej pracy
serdecznie dziękuję.*

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| 1. WSTĘP I CEL PRACY | 6 |
| 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA | 8 |
| 2.1. Źródła materii organicznej w glebach | 8 |
| 2.2. Akumulacja próchnicy w glebach leśnych | 10 |
| 2.3. Procesy mineralizacji materii organicznej | 12 |
| 2.4. Procesy humifikacji | 17 |
| 2.5. Struktura substancji humusowych | 23 |
| 2.6. Właściwości substancji humusowych | 26 |
| 3. MATERIAŁ I METODY BADAŃ | 36 |
| 3.1. Teren badań | 36 |
| 3.2. Materiał badawczy | 37 |
| 3.3. Metodyka badań | 42 |
| 3.3.1. Oznaczenia podstawowych właściwości gleb | 42 |
| 3.3.2. Ekstrakcja kwasów huminowych oraz oznaczenie składu frakcyjnego | 43 |
| 3.3.3. Analizy kwasów huminowych | 44 |
| 3.3.4. Oznaczanie związków fenolowych we frakcjach kwasów fulwowych i kwasów huminowych | 48 |
| 3.3.5. Opracowanie statystyczne wyników | 52 |
| 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW | 53 |
| 4.1. Podstawowe właściwości gleb | 53 |
| 4.2. Skład frakcyjny próchnicy | 61 |
| 4.2.1. Zawartość i udział węgla we frakcjach próchnicy | 61 |
| 4.2.2. Zawartość i udział azotu we frakcjach próchnicy | 66 |
| 4.3. Właściwości kwasów huminowych | 71 |
| 4.3.1. Skład pierwiastkowy | 71 |
| 4.3.2. Parametry spektrometryczne w zakresie UV-VIS | 78 |
| 4.3.3. Widma FTIR kwasów huminowych | 84 |
| 4.3.4. Widma ¹³ C NMR kwasów huminowych | 91 |
| 4.3.5. Właściwości termiczne kwasów huminowych | 96 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.6. Rozdział chromatograficzny kwasów huminowych na frakcje hydrofilowe i hydrofobowe | 109 |
| 4.3.7. Rozdział chromatograficzny związków fenolowych | 116 |
| 4.3.7.1. Zawartość związków fenolowych we frakcji kwasów fulwowych | 118 |
| 4.3.7.2. Zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych | 125 |
| 5. DYSKUSJA | 132 |
| 5.1. Podstawowe właściwości gleb | 132 |
| 5.2. Skład frakcyjny próchnicy | 135 |
| 5.3. Właściwości kwasów huminowych | 139 |
| 5.4. Rozdział chromatograficzny związków fenolowych | 150 |
| 6. WNIOSKI | 157 |
| 7. LITERATURA | 159 |

1. WSTĘP I CEL PRACY

Gleba stanowi integralny, wielofunkcyjny składnik wszystkich ekosystemów lądowych i niektórych wodnych, będący trójfazowym produktem wzajemnego oddziaływania lito-, hydro-, atmo- i biosfery (Puchalski i Prusinkiewicz 1990). Gleba należy do wyczerpywalnych, łatwozniszczalnych i w dużej mierze nieodnawialnych zasobów przyrody, a procesy jej powstawania i regeneracji zachodzą bardzo wolno. Dlatego jednym z ważniejszych celów polityki Wspólnoty Europejskiej jest ochrona gleb, a tym samym materii organicznej, która odgrywa główną rolę w podtrzymywaniu kluczowych funkcji gleby oraz jest jednym z podstawowych wskaźników jej żyzności (COM 2002, Gonet 2004). Dlatego też, ważne jest utrzymanie zawartości materii organicznej w glebie na odpowiednim poziomie.

Dziedzinami gospodarki, które mają duży wpływ na materię organiczną jest rolnictwo i leśnictwo. Jednym z najbardziej widocznych w ostatnich latach przejawów działań Wspólnoty Europejskiej w sektorze leśnym jest wspieranie zalesień na gruntach wycofywanych z rolniczego użytkowania. W polityce rolnej zalesienia traktowane są najczęściej jako alternatywna forma zagospodarowania gruntów. Zwiększanie powierzchni leśnych jest jednocześnie uznawane za pożądany element polityki ochrony środowiska, zwłaszcza z uwagi na potrzebę eliminacji gazów szklarniowych i rolę jaką w tym kontekście odgrywa zdolność lasów do wiązania dwutlenku węgla (Gonet 2004, Prusinkiewicz 2004).

Warunkiem obiegu pierwiastków w ekosystemach jest między innymi rozkład obumarłej materii organicznej, która ma ogromne znaczenie w kształtowaniu właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych gleb. W lasach materia organiczna głównie gromadzi się w ściółce, dlatego zachodzące w niej procesy rozkładu mają podstawowe znaczenie dla żyzności i produktywności ekosystemów. W naturalnych ekosystemach leśnych zachodzi akumulacja materii organicznej, aż do osiągnięcia stanu równowagi między jej dopływem i rozkładem. Gleby leśne często stanowią zatem wzorce w porównawczych badaniach gleboznawczych, ekologicznych i monitoringowych. Jednak aby w pełni zrozumieć funkcjonowanie gleb leśnych, a uzyskane informacje wykorzystać przy zagospodarowaniu np. gruntów rolnych należy wnikliwie przyjrzeć się zachodzącym w tych glebach procesom mineralizacji, humifikacji, a także akumulacji materii organicznej.

Zachodzące w glebach procesy humifikacji i mineralizacji związane są z pochodzeniem materiału organicznego, a więc i pokrywą roślinną. W glebach leśnych jednym z podstawowych czynników kształtujących właściwości poziomu organicznego i głębszych poziomów gleby jest skład gatunkowy drzewostanu, który poprzez opad roślinny i wymywanie z koron składników pokarmowych oddziałuje na gleby (Gressel i in. 1994,

Zech i Guggenberger 1996, Howard i in. 1998, Kaczmarek 2000, Maciaszek i in. 2000, Dziadowiec i in. 2004). Skład chemiczny opadu roślinnego, jego szybkość rozkładu i zasoby próchnicy zostały dobrze poznane (Dziadowiec 1979a, Zech i Guggenberger 1996, Kaczmarek 2000, Kainulainen i Holopainen 2002). Jednak równie ważnym, obok ilości próchnicy w glebie jest problem właściwości substancji humusowych, które odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu gleb.

W literaturze wiele uwagi poświęcono strukturze i właściwościom substancji humusowych oraz przebiegowi procesu humifikacji (Kononowa 1968, Schnitzer i Khan 1972, Flaig i in. 1975, Chen i in. 1978, Dziadowiec 1979a, Aleksandowa 1980, Gonet 1989, Orłow 1986, Kumada 1985, 1987, Jurcova 1990, Stevenson 1994, Martin i in. 1998, Nardi i in. 2000, Preuße i in. 2000, Dębska 2004). Jednak złożona budowa substancji humusowych oraz ich zmienność skłania do poszukiwania nowych metod badawczych, które dałyby jak najwięcej informacji o ich budowie i kierunkach transformacji. Jedną z nowocześniejszych metod analitycznych służących do badań substancji humusowych jest metoda wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC). Zastosowanie HPLC do identyfikacji związków fenolowych uwalnianych między innymi w procesie kwaśnej hydrolizy kwasów humusowych również może przynieść nowe informacje na temat procesów humifikacji materii organicznej. Niektórzy autorzy (Serve i in. 1983, 1984, Johansson i in. 1986, Howard i in. 1998, Sjöberg i in. 2004) sugerują, że udział pewnych jednostek strukturalnych kwasów humusowych może służyć jako wskaźnik stopnia rozkładu lignin, a więc może być w sposób pośredni wskaźnikiem stopnia humifikacji.

Celem pracy było określenie wpływu różnych gatunków drzew (dąb, świerk i tuja) na właściwości ekto- i endopróchnicy gleb płowych, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości kwasów huminowych.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Źródła materii organicznej w glebach

Materia organiczna jest jednym z podstawowych składników gleby determinującym jej właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Zarówno w ekosystemach leśnych jak i na polach uprawnych głównym źródłem glebowej materii organicznej jest materiał roślinny w różnych stadiach rozkładu i przetworzenia, żywe i martwe organizmy glebowe oraz ich ekskrementy (Dobrzański i Zawadzki 1999, Gonet 2003, Dziadowiec i in. 2004). Wpływ poszczególnych materiałów roślinnych na bilans materii organicznej w ww. ekosystemach nie jest jednakowy. Problem tkwi w ilości oraz jakości materiału wprowadzanego do gleby.

W lasach podstawowym źródłem substancji organicznej jest nadziemny opad roślinny zarówno drzew, krzewów jak i runa, a także obumierające podziemne części roślin. Opad roślinny jest o tyle ważnym elementem, że wraz z nim wraca do gleby znacząca ilość składników pokarmowych (Puchalski i Prusinkiewicz 1990). Skład chemiczny dostającego się do gleby opadu roślinnego uwarunkowany jest składem gatunkowym drzewostanu i siedliskiem. Największe różnice w składzie chemicznym zaobserwowano między roślinnością liściastą a iglastą. Główne elementy wchodzące w skład szczątków roślinnych to celuloza (16-55%), hemiceluloza (13-24%) i ligniny (17-30%). W mniejszych ilościach występują proteiny, rozpuszczalne w wodzie węglowodany, woski, lipidy i taniny (Swift i in. 1979), przy czym, jak autor podkreśla istnieje duża zmienność w proporcjach tych składników w zależności od części rośliny (liście, kora, drewno, korzenie). W monokulturach sosnowych lub świerkowych nadziemny opad roślinny jest zwykle jednorodny, o niskiej popielności, kwaśnym odczynie i zawiera związki trudnodostępne dla zwierząt glebowych. Igły sosny lub świerka ulegają więc powolnej mineralizacji. Z kolei liście zawierają dużą ilość składników pokarmowych, stanowią więc źródło pokarmu dla zwierząt glebowych, które po pierwsze przyczyniają się do szybkiego rozkładu opadu roślinnego, a po drugie ich ekskrementy stanowią dodatkowe źródło glebowej materii organicznej (Dziadowiec i in. 2004).

Ilość dostarczanej materii organicznej w lasach przede wszystkim uwarunkowana jest masą opadu roślinnego (tabela 1). Jak wynika z doniesień literaturowych (Dziadowiec i in. 2004) ilość dopływającej biomasy zależy od warunków klimatycznych i procesów fizjologicznych rośliny. Od pogody uzależniony jest na przykład opad gałęzi, które nawet obumarłe mogą długo pozostawać w koronie drzew i dopiero pod wpływem wietrznej pogody czy śnieżnej zimy spadają na ziemię. Dlatego też, przyjmuje się, że gałęzie są najbardziej zmiennym składnikiem roślinnego opadu nadziemnego. Innym składnikiem opadu roślinnego,

którego ilość jest zmienna w kolejnych latach, są szyszki i owoce. Drzewa wydają szyszki i owoce corocznie, ale obfite obradzanie drzew występuje co drugi rok lub rzadziej, co leży u podstaw procesów fizjologicznych. Mimo znaczącej roli opadu roślinnego z drzew i krzewów nie należy zapominać o dopływie materii organicznej z warstwy runa i podziemnych części roślin. Jednak stosunkowo trudno jest ocenić ilość dostarczanego materiału z korzeni roślin ponieważ nie można zbadać całego systemu korzeniowego danego drzewa. Ostatnim, wtórnym źródłem glebowej materii organicznej w lasach jest materiał pochodzenia zwierzęcego i mikrobiologicznego. Mikroorganizmy mimo swej dużej liczebności, niepodważalnego wpływu na obieg węgla i dostępności dzięki nim składników pokarmowych nie pełnią jednak znaczącej roli jako źródło glebowej materii organicznej. Istotny udział materiału pochodzenia zwierzęcego w opadzie, notowano natomiast tylko w latach gradacji szkodników (Dziadowiec i Plichta 1985). Autorzy wykazali, że w latach gradacji szkodników następuje wzrost masy opadu roślinnego prawie dwukrotnie, co jest spowodowane dużym udziałem ekskrementów zwierzęcych (nawet do 40%) i zmianie ulega skład botaniczny opadu. Zaobserwowano, że w roku przed gradacją dominującym składnikiem opadu w borze świeżym są igły, a w roku po gradacji szkodników przeważającą część stanowią gałązki.

W glebach uprawnych jednym z głównych źródeł materii organicznej są resztki pozbiorowe. Ilość, a także jakość dostarczanej biomasy do gleby wraz z resztkami pozbiorowymi uwarunkowana jest gatunkiem uprawianej rośliny. Największą ilość resztek pozbiorowych uzyskuje się z roślin motylkowych, mniejszą z roślin zbożowych, a najmniejszą z okopowych (tabela 1).

Tabela 1. Masa dopływającego opadu roślinnego do gleb w zależności od ich sposobu zagospodarowania

| Roślina | Masa dopływającego materiału (t/ha/rok) | Źródło |
|---------------|---|------------------------------|
| Świerk | 4,0-7,0 | Dobrzański i Zawadzki (1999) |
| Dąb | 3,1-8,6 | Hernandez i in. (1992) |
| Lucerna | 7,5-12,6 | Jurcova (1990) |
| | 5,5-7,7 | Mazur (1991) |
| Burak cukrowy | 1,1-1,5 | Jurcova (1990) |
| | 1,9-2,4 | Mazur (1991) |

Resztki pozbiorowe w przeważającej części składają się z korzeni, które stanowią około 60–80%, podczas gdy ściern i ściółka stanowią około 20–40%. W lasach natomiast, mamy do czynienia z proporcjami odwrotnymi. Mianowicie dominującą rolę w ilości dostarczanej materii organicznej pełni nadziemny opad roślinny, a dopiero w drugiej kolejności korzenie (Myśków 1971).

2.2. Akumulacja próchnicy w glebach leśnych

Próchnica gleb leśnych jest to kompleks substancji organicznych i mineralno-organicznych powstały w wyniku całkowitej lub częściowej humifikacji resztek roślinnych i zwierzęcych. **Poziom organiczny (O)**, nazywany ektopróchnicą lub próchnicą nadkładową, powstaje ze szczątków organicznych corocznego opadu drzew, krzewów oraz runa i gromadzi się na powierzchni mineralnej części gleb leśnych (Puchalski i Prusinkiewicz 1990). Należy zaznaczyć, że poziom organiczny jest ściśle związany z poziomem mineralnym i ma znaczący wpływ na kształtowanie jego właściwości chemicznych, fizykochemicznych, fizycznych i biologicznych (Dziadowiec 2003). Ektopróchnicę uważa się za najbardziej aktywny biologicznie poziom gleb leśnych. Stwierdzono również, że gleby o niskiej aktywności biologicznej wykazują obecność grubszych warstw poziomu organicznego. W poziomie organicznym wyróżnia się kilka charakterystycznych podpoziomów o różnym stopniu rozkładu i humifikacji materiału organicznego (Dziadowiec i in. 2004):

1. podpoziom surowinowy (Ol),
2. podpoziom butwinowy (Of),
3. podpoziom detrytusowy (Ofh),
4. podpoziom epihumusowy (Oh).

Poziom próchniczny (A), nazywany endopróchnicą powstaje głównie w wyniku obumierania podziemnych części roślin i transportu materiału organicznego z poziomu organicznego do poziomów mineralnych drogą wmywania lub przenoszenia przez zwierzęta glebowe.

Podstawową jednostką taksonomiczną systematyki próchnic leśnych jest typ, który określa właściwości próchnicy w danych warunkach siedliskowych. W zależności od właściwości i rozmieszczenia materii organicznej w profilu glebowym wyróżnia się trzy podstawowe typy próchnic leśnych: mull, moder i mor. Obecnie, w celu uwzględnienia warunków wilgotnościowych panujących w danym siedlisku, istnieje dodatkowo podział na podtypy. Nazwę danego podtypu tworzy się umieszczając przed nazwą typu przedrostek

określający warunki wilgotnościowe: ksero- (suchy), droso- (świeży), higro- (wilgotny) i hydro- (mokry) (Puchalski i Prusinkiewicz 1990).

Typ próchnicy **mull** powstaje najczęściej w glebach o dużej aktywności biologicznej. Poziom organiczny jest słabo wykształcony i składa się tylko z jednego podpoziomu – surowinowego (Ol), który tworzą częściowo przetworzone szczątki organiczne, o czym świadczy zachowana struktura tkankowa i podobna wartość stosunku C/N jak w opadzie. Ponadto materiał roślinny jest brunatno przebarwiony i przepleciony nielicznymi strzępkami grzybni. Z kolei poziom próchniczny (A) charakteryzuje się dużą miąższością, ciemną barwą i dużymi zasobami próchnicy (Dziadowiec i in. 2004). Warto zaznaczyć, że poziom A charakteryzuje się znacznie wyższymi zasobami próchnicy niż poziom organiczny, co dobrze ilustruje wartość stosunku O/A (stosunek zasobów próchnicy w poziomie organicznym (O) i próchnicznym (A)). Według Pokojskiej (1992) wartość tego stosunku np. w madzie brunatnej wynosi 0,02, a w glebie płowej zbrunatniałej 0,15. Z kolei udział procentowy węgla i azotu w poziomie organicznym jest wyższy niż w poziomie próchnicznym (Dziadowiec 1979a, Pokojska 1992).

Kolejny typ próchnicy – **mor**, powstaje w warunkach niekorzystnych, w których obserwuje się zahamowanie procesu rozkładu materii organicznej. Wynika to przede wszystkim z małej zawartości składników pokarmowych i dużej odporności na rozkład dopływającego materiału roślinnego (Puchalski i Prusinkiewicz 1990), dlatego też ten typ próchnicy jest charakterystyczny dla gleb pod drzewostanami iglastymi. W poziomie organicznym, który jest dobrze wykształcony wyróżniono: podpoziom surowinowy (Ol), butwinowy (Of) i epihumusowy (Oh). Podpoziom surowinowy, o kwaśnym odczynie, składa się z bardzo mało zmienionych szczątków roślinnych (Uggla i Uggla 1979). Potwierdzeniem tego jest szeroki stosunek węgla do azotu – od 30 do 50 (Dziadowiec 1979a, Plichta 1981, Pokojska 1992). Podpoziom butwinowy charakteryzuje się silnym rozdrobieniem i zwartą strukturą poprzerastaną strzępkami grzybni i korzeniami, a stosunek węgla do azotu jest węższy niż w podpoziomie surowinowym. W podpoziomie Oh, o wyższym stopniu humifikacji, występuje próchnica makroskopowo i mikroskopowo bezpostaciowa. Występujące w podpoziomie epihumusowym żywe korzenie roślin, które z czasem ulegają obumieraniu, stanowią dodatkowe źródło materiału organicznego i wpływają na kształtowanie się tego podpoziomu. W poziomie próchnicznym (A) o miąższości kilkunastu centymetrów, zawartość próchnicy jest niewielka, nie przekracza 1,5% (Dziadowiec 2003). Warto zaznaczyć, że poziom próchniczny próchnicy typu mor, w odróżnieniu od próchnicy mull (niezależnie od typu gleby), charakteryzuje się mniejszymi zasobami próchnicy niż poziom organiczny (Pokojska 1992, Plichta 1981).

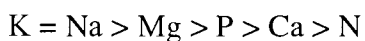
Typ próchnicy **moder** często określany jest jako próchnica o cechach pośrednich między mull i mor. Akumulacja próchnicy zachodzi tak jak w pozostałych dwóch typach w poziomie organicznym i próchnicznym. Jednoznacznie można wyróżnić podpoziom (Ol), który tworzą słabo przetworzone, 2-3-letnie szczątki roślinne. Wartość stosunku C/N w podpoziomie surowinowym mieści się w zakresie od 20 do 30 (Dziadowiec 1979a, Pokojska 1992). Pod podpoziomem surowinowym występuje podpoziom detrytusowy (Ofh), który charakteryzuje się znacznym rozdrobnieniem, ale niezbyt dużym przetworzeniem materiału. Konsekwencją tego jest niski udział próchnicy bezpostaciowej. Przejście między poziomem organicznym a próchnicznym również nie jest wyraźne. Co więcej, obserwuje się znaczną domieszkę części mineralnych. Wynika to z obecności licznej fauny glebowej, która przyczynia się do wymieszania materiału. Poziom endopróchnicy charakteryzuje się miąższością kilkunastu centymetrów i zawiera ok. 2% materii organicznej (Dziadowiec 2003).

2.3. Procesy mineralizacji materii organicznej

Materia organiczna stanowi układ dynamiczny i w glebie ulega ciągłym przemianom, wśród których wyróżnia się następujące kierunki:

- mineralizację, czyli rozkład do prostych związków mineralnych takich jak: CO_2 , H_2O , NH_3 , oraz jonów SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} i NO_3^- ,
- humifikację, czyli procesy prowadzące do wytworzenia humusu glebowego.

Powyższe procesy zachodzą równocześnie i są ze sobą ściśle powiązane. Mineralizacja materii organicznej jest o tyle ważnym procesem, że jest związana z obiegiem węgla jak i azotu w przyrodzie i ulega jej około 75-80% (Dobrzański i Zawadzki 1999). Innymi, oprócz C i N, uwalnianymi pierwiastkami podczas mineralizacji są: fosfor, potas, wapń i magnez, rzadziej sód, siarka, mangan, żelazo i glin. Przebieg procesu mineralizacji materiałów organicznych zależy od ich składu chemicznego, morfologii, a także od warunków siedliskowo-klimatycznych. Najczęściej składniki pokarmowe podczas procesu rozkładu uwalniane są w następującej kolejności (Dziadowiec 1979a):



W procesie uwalniania azotu, wapnia i fosforu decydującą rolę odgrywają procesy mikrobiologiczne. Z kolei potas i magnez są uwalniane w wyniku wymywania. Dziadowiec (1979a) składniki pokarmowe w zależności od ich szybkości uwalniania podzieliła na grupy:

- pierwiastki, które uruchamiane są szybciej niż ubytki masy – K i Na,

- pierwiastki, które uwalniane są zgodnie z postępem procesu mineralizacji – Mg, P i Ca,
- pierwiastki, które akumulują się w ilościach bezwzględnych – N.

W ekosystemach leśnych, liście charakteryzują się wyższymi zawartościami fosforu, wapnia i magnezu w porównaniu ze szpilkami drzew iglastych (tabela 2). Zawartość potasu w liściach dębu jest wyższa niż w igłach sosny, ale jednocześnie znacznie niższa niż w igłach świerka. Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika również, że liście dębu oraz igły sosny i świerka charakteryzują się niższymi zawartościami P, K i Ca niż rośliny uprawne (Batalin 1962, Dziadowiec 2003).

Tabela 2. Zawartość składników pokarmowych w wybranych materiałach roślinnych

| Materiał | P | K | Ca | Mg | Źródło |
|-------------------|------|------|------|------|-----------------|
| | g/kg | | | | |
| Liście dębu | 1,52 | 1,77 | 8,61 | 2,08 | Dziadowiec 2003 |
| Igły świerka | 1,09 | 2,55 | 4,75 | 0,70 | Dziadowiec 2003 |
| Igły sosny | 0,48 | 1,55 | 4,33 | 0,47 | Dziadowiec 2003 |
| Lucerna chmielowa | 2,45 | 11,6 | 10,9 | — | Batalin 1962 |
| Lucerna z tymotką | 1,57 | 7,47 | 5,86 | — | Batalin 1962 |
| Burak cukrowy | 1,69 | 16,6 | 9,00 | — | Batalin 1962 |

Zmiany składu chemicznego podczas rozkładu różnych materiałów roślinnych badali m.in. Dziadowiec (1979a) oraz Kainulainen i Holopainen (2002). Podczas rozkładu igieł sosny Kainulainen i Holopainen (2002) obserwowali wzrost zawartości N, P i Ca oraz spadek zawartości Mg i K. Dziadowiec (1979a) w badaniach nad rozkładem liści dębu i grabu oraz igieł sosny stwierdziła wzrost zawartości azotu w trakcie rozkładu. Zawartość potasu w początkowym stadium rozkładu ściółek znacznie spadała, a w późniejszym etapie utrzymywała się raczej na stałym poziomie. Zawartości fosforu, wapnia i magnezu wykazywały zmienne tendencje. Jednak, jak podkreśla autorka, nie można jednoznacznie określić wpływu gatunku drzewostanu na zmiany zawartości składników pokarmowych. Potwierdzeniem tego są wyniki otrzymane przez Gressel i in. (1994). Autorzy porównując rozkład ściółki liściastej (dębowa) i iglastej (sosnowa) wykazali w przypadku zawartości wapnia i magnezu zależności odwrotne do przedstawionych przez Dziadowiec (1979a).

Szybkość rozkładu szczątków roślinnych głównie uzależniona jest od zawartości węgla, azotu i fosforu (Berg 1986, Melillo i in. 1989, Aber i in. 1990). Początkowa zawartość N i P w ściółce często istotnie dodatnio koreluje z początkową szybkością rozkładu (Berg 2000, Vesterdal 1999). Dynamikę przemian azotu i fosforu w rozkładającym się materiale roślinnym najlepiej opisują wartości stosunków C/N i C/P (Gosz i in. 1973, Fotyma i in. 1987, Dziadowiec 1990, Jurcova 1990, Takeda 1998).

Z doniesień literaturowych (Fotyma i in. 1987) wynika, że najkorzystniej przebieg mineralizacji zachodzi gdy wartość stosunku węgla do fosforu wynosi około 200-300/1. Wartość stosunku C/P w dużym stopniu zależy jednak od rodzaju wprowadzanych do gleby materiałów roślinnych (Sparrow i in. 1993). Lorenz i in. (2004) badając rozkład ściółek otrzymali dla świeżej ściółki dębowej wartość stosunku C/P równą 419, a po 2 latach rozkładu kształtował się on na poziomie 321. Z kolei Dziadowiec (1987) dla świeżych liści dębu uzyskała wartość stosunku C/P na poziomie 384, a dla igieł świerka 356. Podczas rozkładu autorka obserwowała spadek wartości stosunku C/P w pierwszym roku badań, a następnie jego wzrost w kolejnych latach.

Dostępność dla roślin azotu uwalnianego podczas rozkładu szczątków roślinnych zależy od stosunku C/N rozkładającej się substancji organicznej. Gdy stosunek ten jest zbyt szeroki wówczas następuje spowolnienie mineralizacji substancji organicznej oraz pobieranie azotu przyswajalnego dla roślin przez mikroorganizmy. Gdy jest on zbyt wąski, następuje intensyfikacja mineralizacji azotu i nie jest on całkowicie wykorzystywany przez rośliny. Według niektórych autorów rozkład materiału roślinnego ma najkorzystniejszy przebieg przy stosunku C/N mieszczącym się w przedziale 20-30/1 (Fotyma i in. 1987, Takeda 1998), według innych 20-25/1 (Lityński i Jurkowska 1972). Przyjmuje się, że im węższy stosunek C/N i wyższa zawartość azotu, tym intensywniejszy przebieg mineralizacji.

Z przedstawionych w tabeli 3 danych wynika, że z roślin uprawnych warunek ten spełniają tylko rośliny motylkowe. Z kolei w ekosystemach leśnych wszystkie z przedstawionych materiałów roślinnych charakteryzują się szerokim stosunkiem C/N. Otrzymana przez Kaczmarek (2000) wartość stosunku C/N i zawartość azotu (tabela 3) sugerowałyby, że najwolniej mineralizacji powinny ulegać igły sosny. Jednak autorka w swoich badaniach najwolniejsze tempo rozkładu uzyskała dla igieł świerka. Potwierdzeniem tego, że materiał spełniający powyższe kryteria nie zawsze ulega szybszej mineralizacji są prace Dziadowiec (1979a, 1990). Dziadowiec (1979a) badając intensywność rozkładu liści dębu, grabu, leszczyny i igieł sosny wykazała, że liście leszczyny pomimo wąskiego stosunku C/N i dużej zawartości azotu mineralizowały się wolniej od pozostałych materiałów. Wielu badaczy (Dziadowiec 1990,

Johansson 1994) wyjaśnia taką szybkość mineralizacji morfologią analizowanych resztek roślinnych. Materiały roślinne pokryte kutikulą, o liściach twardych i trudno zwilżalnych mineralizują się najwolniej.

Tabela 3. Zawartość C i N oraz wartości stosunku C/N dla wybranych materiałów roślinnych

| Roślina | C g/kg | N g/kg | C/N | Źródło |
|----------------|-----------|-----------|------|----------------|
| Liście dębu | 474 | 10,8 | 44,0 | Kaczmarek 2000 |
| Igły świerka | 509 | 10,3 | 49,0 | Kaczmarek 2000 |
| Igły sosny | 553 | 6,0 | 92,0 | Kaczmarek 2000 |
| Lucerna | 365 | 25,2 | 14,5 | Dębska 1996 |
| Pszenica ozima | 393 | 6,9 | 57,0 | Dębska 1996 |

Na przebieg procesu mineralizacji w początkowym etapie rozkładu materiałów roślinnych duży wpływ wywiera zawartość związków łatwo rozpuszczalnych (tabela 4). Najłatwiej rozkładowi ulegają cukry, skrobia i proteiny, najtrudniej zaś ligniny, woski i garbniki (Kolbe i Stumpe 1975). Im wyższa zawartość lignin, tym wolniejszy przebieg mineralizacji (Dobrzański i Zawadzki 1999, Aber i Melillo 1982, Berg i McClaugherty 1989). Z kolei wysoka początkowa zawartość celulozy przyspiesza ten proces. Tłumaczyłoby to większe tempo mineralizacji igieł sosny, które w przeciwieństwie do świerka charakteryzują się niższą zawartością lignin, a wyższą zawartością celulozy (Johansson 1995).

Tabela 4. Skład chemiczny roślin w % suchej masy

| Roślina | Białka | Hemicelulozy i cukry rozp. w wodzie | Celuloza | Ligniny | Woski tłuszcze | Popiół | Autor |
|---------------------|--------|---|----------|---------|-------------------|--------|----------------------|
| Dąb - ściółka | – | 34 | 28 | 30 | 8 | – | Cortez i in. 1996 |
| Sosna - ściółka | 16 | 18 | 17 | 42 | – | 3 | Badura 2004 |
| Świerk - ściółka | 7 | 22 | 14 | 39 | – | 8 | Badura 2004 |
| Pszenica | 4,0 | 29 | 43 | 24 | – | – | Zaujec 1980 |
| Lucerna | 17 | 20 | 33 | 30 | – | – | Zaujec 1980 |

Zdaniem niektórych autorów (Aber i Melillo 1982, Berg i McClaugherty 1989) początkowa zawartość lignin ma wpływ na ilość azotu i fosforu unieruchomionego w ściółce, co więcej uruchamianie azotu i fosforu rozpoczyna się dopiero wtedy, kiedy ilość lignin zaczyna spadać. To sugerowałoby, że zawartość lignin może być wskaźnikiem dynamiki azotu i fosforu podczas rozkładu ściółki. W konsekwencji, unieruchamianie i mobilizację azotu i fosforu w rozkładającej się ściółce można utożsamiać z wartością stosunku lignin do azotu i lignin do fosforu. Ściółka charakteryzująca się wysokim stosunkiem lignin/N ma tendencję do wolnego rozkładu (Melillo i in. 1982), a próchnica powstająca w wyniku jej rozkładu wykazuje niską szybkość mineralizacji azotu (Scott i Binkley 1997).

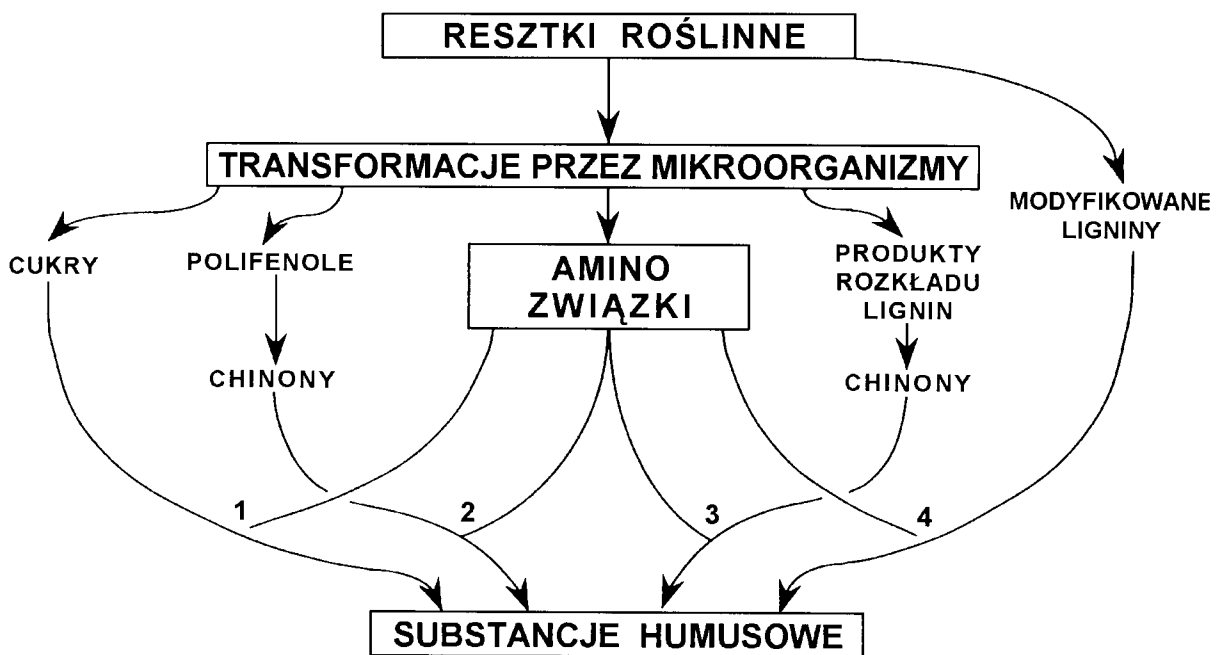
Na rozkład ściółki i dynamikę składników pokarmowych często oddziałują dostępność glebowych składników pokarmowych, a w szczególności dostępność azotu. Rozkład ściółki jest szybszy i akumulacja glebowej materii organicznej jest mniejsza w typie próchnicy mull, gdzie dostępność glebowego N i P jest wyższa niż w próchnicy typu moder (Katagiri i Tsutsumi 1978, Takeda i in. 1987).

Na przebieg procesu mineralizacji mają również wpływ warunki klimatyczne, z których najistotniejsze to wilgotność i temperatura. Proces ten w strefie klimatu tropikalnego zachodzi bardzo szybko – kilka dni lub kilka tygodni, natomiast w strefie klimatu umiarkowanego jest to kwestia kilku miesięcy a nawet lat (Jensen 1974). W strefie klimatu umiarkowanego decydującą rolę w procesach mineralizacji odgrywa temperatura. Johansson (1986) wskazuje na dodatnią korelację procesu mineralizacji z sumą temperatur powyżej 5°C. Z kolei dodatni wpływ wilgotności na przebieg mineralizacji otrzymali Gill i Lavender (1983). Autorzy na stanowisku wilgotniejszym uzyskali o 21% większe ubytki masy niż na stanowisku suchszym. Jednak nie należy zapominać, że nadmierna wilgotność może powodować niedostateczne przewietrzanie gleb i ograniczać działalność mikroorganizmów, a tym samym spowalniać proces mineralizacji (Terlikowski 1958).

Istotny wpływ na szybkość mineralizacji mają warunki glebowe. Szybki rozkład obserwuje się na glebach o dużej aktywności biologicznej z próchnicą typu mull. Spowolnienie rozkładu zachodzi na glebach o małej aktywności biologicznej i słabo przewietrzonych, jak i przy nadmiernej i zbyt niskiej wilgotności, niskiej temperaturze i niskim pH. Warunki nadmiernego uwilgotnienia wskutek ograniczenia dostępu tlenu powodują znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu resztek organicznych (Dziadowiec 1990, 2003). Do czynników hamujących mineralizację należą też związki bakteriostatyczne np. taniny, fenole i żywice (Peterson i Rolfe 1982).

2.4. Procesy humifikacji

Humifikacja to bardzo złożone procesy przekształceń szczątków organicznych w glebie, polegające na przemianach biochemicznych i mikrobiologicznych. Towarzyszą temu procesy polimeryzacji i kondensacji produktów powstających w etapach przejściowych. W wyniku humifikacji powstaje próchnica, której głównym składnikiem są substancje humusowe, stanowiące najbardziej rozpowszechnioną w przyrodzie grupę związków organicznych. Substancje humusowe odgrywają ważną rolę w funkcjonowaniu biosfery m.in. biorą udział w obiegu mikro- i makropierwiastków, kształtują właściwości fizyczne, biologiczne i chemiczne gleb, unieruchamiają związki toksyczne itd. (Puchalski i Prusinkiewicz 1990, Dziadowiec 1993, Gonet 2003). Kierunek procesu humifikacji oraz budowa powstających substancji humusowych zależą od wielu czynników biotycznych i abiotycznych. Stąd istnieje wiele hipotez dotyczących powstawania omawianych związków.



Rys 1. Główne kierunki powstawania substancji humusowych (Stevenson 1982)

Aktualnie wyróżnia się cztery zasadnicze mechanizmy powstawania substancji humusowych (rys. 1). Według Stevensona (1982) prekursorami substancji humusowych są węglowodany (rys. 1. – mechanizm nr 1). Natomiast Waksman, twórca teorii ligninowej uważa, że substancje humusowe przy udziale większych fragmentów lignin (mechanizm nr 4 – rys. 1). Zmodyfikowane ligniny są charakteryzowane przez ubytek grup metoksyłowych

(OCH₃) i powstawanie grup fenolowych oraz utlenianie łańcuchów alifatycznych do grup karboksylowych (COOH). Z lignin pod wpływem dalszych modyfikacji powstają kwasy huminowe i kwasy fulwowe. Powstawanie substancji humusowych ze zmodyfikowanych lignin ma duże znaczenie w torfach, osadach jeziornych i słabo napowietrzonych glebach (Lityński i Jurkowska 1972, Stevenson 1982).

Współczesne spojrzenie na genezę substancji humusowych to teoria polifenoli (mechanizm nr 2 i 3 na rys. 1). Przyjmowane są dwie koncepcje tworzenia się substancji humusowych, według Flaiga (1968) i według Kononowej (1968). Zdaniem Flaiga (1968), kwasy i aldehydy fenolowe uwalniane z lignin podczas enzymatycznego działania mikroorganizmów przechodzą w chinony, które z kolei polimeryzują do substancji humusowych (mechanizm nr 3 – rys. 1). Natomiast według mechanizmu nr 2 (rys. 1) polifenole są mikrobiologicznie syntezowane z nieligninowych źródeł węgla np. celulozy. Następnie zachodzi ich utlenianie przez enzymy do chinonów i dalej aż do substancji humusowych. Mimo, że aktualnie teoria polifenoli jest dość powszechna, to wszystkie cztery kierunki powstawania substancji humusowych mogą zachodzić w każdym typie gleb, jednak tylko jedna z nich pełni decydującą rolę. W glebach wilgotnych, mokrych i słabo napowietrzonych dominuje kierunek ligninowy. Mechanizm polifenolowy głównie występuje w glebach leśnych, natomiast mechanizm cukrowo-białkowej kondensacji przeważa w glebach surowego klimatu kontynentalnego, w których występują częste i ostre zmiany temperatury, wilgotności i naświetlenia (Stevenson 1982).

Wśród badaczy nie ma też całkowitej zgodności co do kolejności powstawania kwasów huminowych i fulwowych. Niektórzy autorzy (Dziadowiec 1979b, Aleksandrowa 1980, Orłow 1986) twierdzą, że kwasy fulwowe o niższej masie cząsteczkowej, wyższym stopniu utlenienia oraz niższej zawartości węgla niż kwasy huminowe są produktami ich rozkładu. Istnieje też hipoteza, że resztki roślinne rozkładają się do niskomolekularnych substancji dając początek kwasom fulwowym, które następnie ulegają reakcjom polikondensacji i polimeryzacji do kwasów huminowych (Tate 1987). Słuszne też wydaje się założenie, że oba kierunki humifikacji mogą zachodzić równocześnie. Zdaniem Murzakowa (1973) w pierwszym etapie rozkładu resztek roślinnych, ligniny są modyfikowane do oligomerów. Kolejny etap może zachodzić w dwóch kierunkach. Jeden prowadzi do powstania kwasów fulwowych, które następnie na drodze polikondensacji i polimeryzacji mogą przechodzić w kwasy huminowe. W drugim powstają kwasy huminowe, których część ulega destrukcji tworząc kwasy fulwowe.

Rola lignin w tworzeniu substancji humusowych

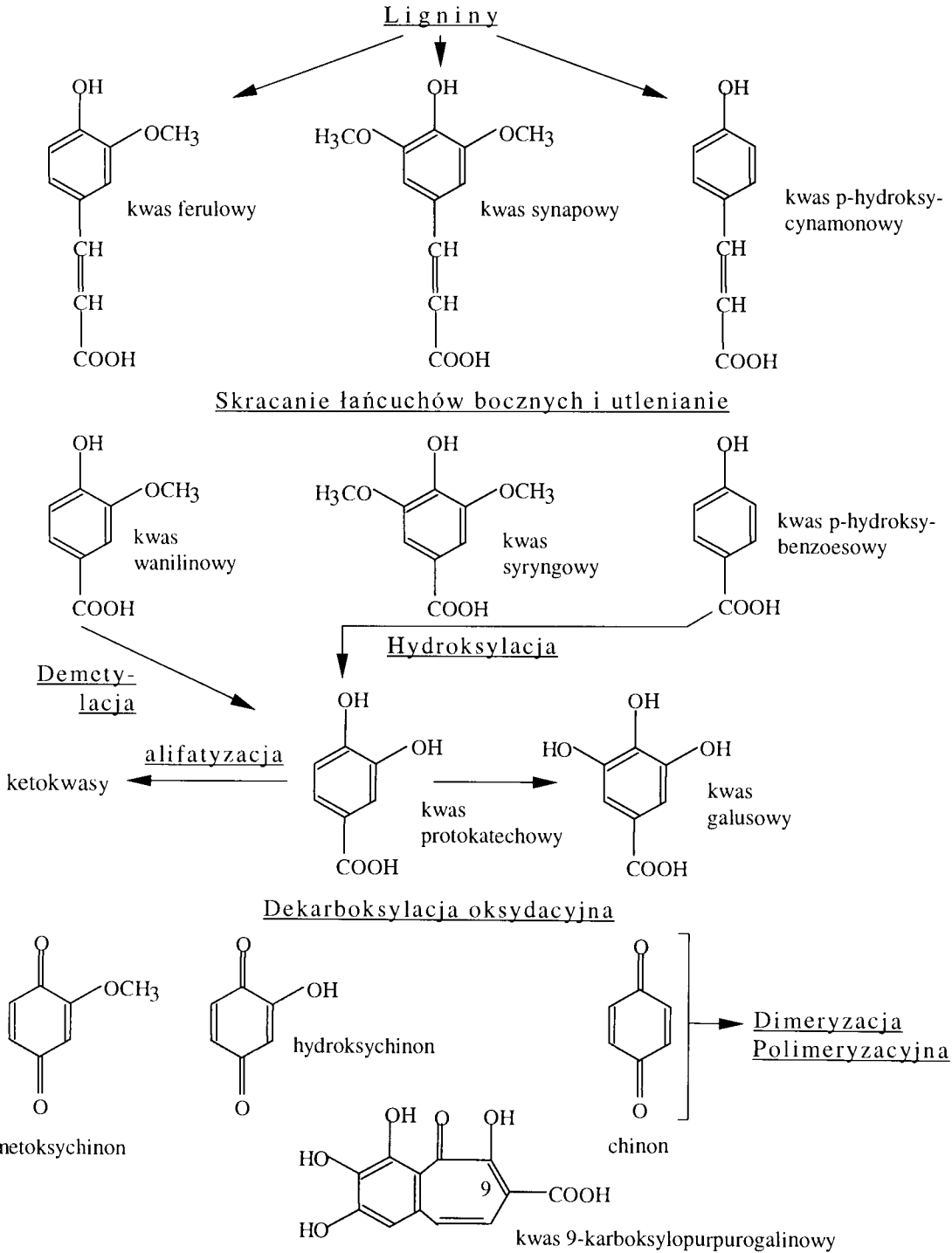
Prowadzone badania struktury wykazały, że w cząsteczkach kwasów humusowych występują nierozłożone fragmenty lignin (Flaig i in. 1975, Kögel 1986, Ziegler i in. 1986, Tate 1987). Dlatego związki te brane są pod uwagę jako jedne z głównych prekursorów węgla aromatycznego w cząsteczkach substancji humusowych (Stevenson 1994). Ligniny występują w zdrewniałych komórkach roślin i charakteryzują się złożoną budową oraz obecnością wielu grup funkcyjnych. Zawartość lignin w tkankach roślin waha się od 10 do 30% (Dobrzański i Zawadzki 1999). Ligniny w komórkach roślinnych są związane z celulozą, hemicelulozą, białkami i proteinami. Należą do związków optycznie nieczynnych i, z uwagi na szczególny sposób syntezy z udziałem reakcji rodnikowych, są bardzo odporne na działanie czynników chemicznych i biologicznych. Dlatego też charakteryzują się znaczną stabilnością (Zdybiewska 1968, Kin 1971). Właściwości fizyko-chemiczne lignin różnią się w zależności od pochodzenia. Na przykład ligniny występujące w słomie zbóż, w przeciwieństwie do lignin występujących w drewnie, charakteryzują się wyższą rozpuszczalnością w zasadach (Scalbert i in. 1986). Przyjmuje się, że aromatycznymi jednostkami strukturalnymi lignin w drzewach iglastych są pochodne 3-metoksy-4-hydroksyfenylopropanu, a w drzewach liściastych pochodne 3-metoksy-4-hydroksyfenylopropanu oraz 3,5-dimetoksy-4-hydroksyfenylopropanu. Jednostki te mogą się łączyć ze sobą różnymi wiązaniami:

- eterowo-fenolowymi,
- dialkiloeterowymi,
- węglowymi (C-C) (Kin 1971).

Ligniny, w przeciwieństwie do białek i węglowodanów, obok których występują w komórkach roślinnych, są bardziej odporne na rozkład pod wpływem drobnoustrojów i może dochodzić do ich przejściowego nagromadzenia w glebie. Nagromadzone ligniny mogą być bezpośrednio włączone do kwasów humusowych lub ulegać przemianom chemicznym i biologicznym prowadzącym do powstania substancji humusowych (Tate 1987).

Przyjmuje się, że grzyby i bakterie wydzielające oksydazy fenolowe działając na ligniny powodują jej rozkład aż do fenoli. Rozpad lignin do monomerów przedstawił Flaig (1968) rys. 2.

Transformacje produktów degradacji ligniny



Rys. 2. Produkty transformacji ligniny wg Flaiga (1968)

Główną reakcją w procesie rozkładu lignin jest demetylacja, w wyniku której powstaje kwas protokatechowy oraz kwas galusowy. Kwas protokatechowy odgrywa ważną rolę w procesie humifikacji, gdyż może ulegać transformacji prowadzącej do powstania związków alifatycznych, będących źródłem węgla dla mikroorganizmów. Reakcja dekarboksylacji i utleniania kwasu galusowego i protokatechowego zachodząca przy udziale fenylooksydaz prowadzi do powstania pochodnych chinonowych.

W wyniku przyłączenia do chinonów azotu, a następnie kondensacji może dochodzić do powstawania substancji próchnicznych. Wraz z postępem humifikacji bezbarwna lignina przybiera barwy od jasnożółtej do ciemnej, upodabniając się tym do substancji humusowych (Dobrzański i Zawadzki 1999).

Zmiany zawartości lignin i ich stopień przemiany w rozkładających się materiałach roślinnych może być oceniany poprzez utlenianie materiałów roślinnych, czy też próbek gleb przy pomocy CuO, bądź przy pomocy kwaśnej hydrolizy (Johansson i in. 1986, Kögel 1986, Howard i in. 1998, Guggenberger i Zech 1999, Sjöberg i in. 2004). Metody te umożliwiają uwolnienie aldehydów i kwasów fenolowych z lignin w postaci:

- jednostek wanilinowych (V – suma zawartości aldehydu wanilinowego i kwasu wanilinowego), pochodzących z alkoholu koniferylowego,
- jednostek syryngowych (S – suma zawartości aldehydu syryngowego i kwasu syryngowego), pochodzących z alkoholu synapowego,
- jednostek cynamonowych (C – suma zawartości kwasu ferulowego i kofeinowego), pochodzących z alkoholu kumarynowego (Crawford 1981, Kögel 1986).

Jak wykazali Higuchi i in. (1977) oraz Crawford (1981), wzajemne proporcje alkoholu koniferylowego, synapowego i kumarynowego w ligninach zależą od gatunku rośliny. Ligniny roślin okrytozalążkowych zawierają w przybliżeniu równe ilości jednostek wanilinowych i syryngowych oraz mało jednostek cynamonowych (49:46:5), podczas gdy ligniny roślin nagozalążkowych charakteryzują się zdecydowaną przewagą jednostek wanilinowych nad pozostałymi (80:6:14). Niektórzy autorzy (Fengel i Wegener 1984) podają, że proporcje tych jednostek w ligninach świerka mogą również wynosić: 94:1:5, w przypadku lignin brzozy 56:40:4.

Jak wynika z doniesień literaturowych (Johansson i in. 1986, Kögel 1986, Kögel-Knabner i in. 1991) struktura frakcji lignin pochodząca z materiału roślinnego ulega znacznej transformacji podczas humifikacji. Badania nad produktami rozkładu lignin przyczyniają się więc do uzyskania danych na temat stopnia rozkładu resztek roślinnych w glebie. Oprócz tego otrzymuje się relacje między składem chemicznym a rodzajem badanej rośliny (Hartley

i Buchan 1979, Serve i in. 1983, 1984). Johansson i in. (1986) badając zmiany zawartości frakcji lignin w igłach sosny i świerka podczas rozkładu wykazali, że początkowe stężenie aldehydu wanilinowego wynosiło około 15 mg/g, a kwasu p-kumarynowego około 5 mg/g. Badane igły sosny i igły świerka charakteryzowały się niższą zawartością kwasu wanilinowego, kwasu ferulowego i aldehydu p-hydroksybenzoesowego. Po 3 latach rozkładu w igłach świerka pozostało około 40% początkowej ilości aldehydu wanilinowego i kwasu p-kumarynowego, a w igłach sosny około 30%.

Steinberg i in. (1984) wykazali, że zawartość kwasu wanilinowego, kwasu ferulowego i aldehydu p-hydroksybenzoesowego w obumarłych wierzchołkach pędów tui była wyższa niż w igłach sosny i świerka.

Metoda kwaśnej hydrolizy znalazła również zastosowanie w badaniu substancji humusowych różnego pochodzenia (Hartley i Buchan 1979, Serve i in. 1983, 1984, Banach i Dębska 2005). Serve i in. (1983) badali ekstrakty fenolowe kwasów huminowych wyizolowanych z gleb i roślin. Na podstawie przebiegu chromatogramów autorzy wykazali różnice w zawartościach związków fenolowych między kwasami huminowymi gleb a kwasami huminowymi materiałów roślinnych – kwasy huminowe gleb charakteryzowały się znacznie niższymi zawartościami związków fenolowych niż KH badanych roślin.

Banach i Dębska (2005) wykazały różnice składu związków fenolowych między frakcjami kwasów huminowych i fulwowych w zależności od typu gleby. Autorki porównując hydrolizaty frakcji kwasów huminowych czarnoziemiu, gleby brunatnej i gleby płowej wykazały, że najwyższymi zawartościami związków fenolowych charakteryzowały się hydrolizaty frakcji kwasów huminowych wyizolowanych z czarnoziemiu. Ponadto frakcja kwasów fulwowych gleby płowej i brunatnej charakteryzowała się występowaniem większej ilości związków fenolowych w porównaniu z frakcją kwasów huminowych. Z kolei odwrotną zależność wykazano w przypadku frakcji kwasów fulwowych i frakcji kwasów huminowych czarnoziemiu.

Kögel (1986) sugeruje, że wskaźnikami stopnia rozkładu lignin mogą być m.in. jednostki wanilinowe i syryngowe. Stąd suma jednostek wanilinowych, syryngowych i cynamonowych (V+S+C), uwalnianych podczas utleniania lignin, jest stosowana jako miara nienaruszonych, nieskondensowanych struktur lignin (Zech i in. 1992, Guggenberger i Zech 1999, Sjöberg i in. 2004). W glebach leśnych parametr V+S+C zwykle spada od podpoziomu O₁ do podpoziomu O_h (Zech i in. 1992). Degradację lignin podczas rozkładu igieł świerka badali Sjöberg i in. (2004). Autorzy wykazali niewielki wzrost wartości parametru V+S+C w pierwszym półroczu rozkładu, a następnie jego spadek w kolejnym roku badań. Jednocześnie

wykazali, że zarówno składniki wanilinowe (V) jak i cynamonowe (C) wzrastały nieznacznie podczas rozkładu. Z kolei składniki syryngowe (S) zanikały całkowicie.

Jak podają Kögel (1986), Ziegler i in. (1986), Sanger i in. (1996), Sjöberg i in. (2004) parametrem, który może również charakteryzować stopień rozkładu lignin w ściółce jest stosunek zawartości kwasu wanilinowego do aldehydu wanilinowego KW/AW. Podczas rozkładu aldehyd wanilinowy utlenia się do kwasu wanilinowego i jak podają Zech i in. (1992) wielkość stosunku KW/AW wzrasta nieznacznie lub umiarkowanie od podpoziomu O₁ do podpoziomu O_h. Jednak czasami w silnie ukorzenionym poziomie organicznym obserwuje się dodatkowe (wtórne) minimum dla KW/AW oraz maksimum dla parametru V+S+C (Kögel 1986).

Prowadzono również badania nad rolą składników fenolowych w igłach sosny jako bio wskaźnika jakości powietrza pod względem zanieczyszczeń ditlenkiem siarki i tlenkami azotu (Pasqualini i in. 2003). Wykazano, że wysokie stężenie ditlenku siarki wywołuje wysoką zawartość całkowitą badanych fenoli, przy czym narażenie na tlenki azotu powoduje ich spadek. Zaobserwowano też dodatnią korelację między stężeniem kwasu p-kumarynowego, syryngowego i 4-hydroksybenzoesowego a zanieczyszczeniem tlenkami azotu, podczas gdy zawartość kwasu galusowego i aldehydu wanilinowego spadała tym bardziej im większe było stężenie ditlenku siarki.

Fenolowe składniki w ściółce wykazywały również wpływ na obieg składników pokarmowych w glebie (Hattenschwiler i Vitousek 2000).

2.5. Struktura substancji humusowych

Substancje humusowe w oparciu o procedurę ekstrakcji zostały podzielone na kwasy fulwowe, kwasy huminowe i huminy. Kwasy fulwowe są frakcją substancji humusowych o barwie żółtej do żółtobrazowej, rozpuszczalną w kwasach i zasadach. Kwasy huminowe są rozpuszczalne w zasadach, a nierozpuszczalne w kwasach. Huminy stanowią frakcję nierozpuszczalną w zasadach i kwasach.

Z uwagi na skomplikowane reakcje powstawania, jak i różnorodność materiału ulegającego rozkładowi, niemożliwe jest określenie jednoznacznego składu chemicznego, struktury oraz właściwości kwasów humusowych. Podstawowymi pierwiastkami wchodzącymi w skład kwasów humusowych są węgiel, wodór, tlen i azot. Kwasy humusowe mogą również zawierać siarkę (0-2%) (Flaig i in. 1975, Dziadowiec 1979a, Stevenson 1982, Orłow 1986, Kumada 1987, Gonet 1989) (tabela 5).

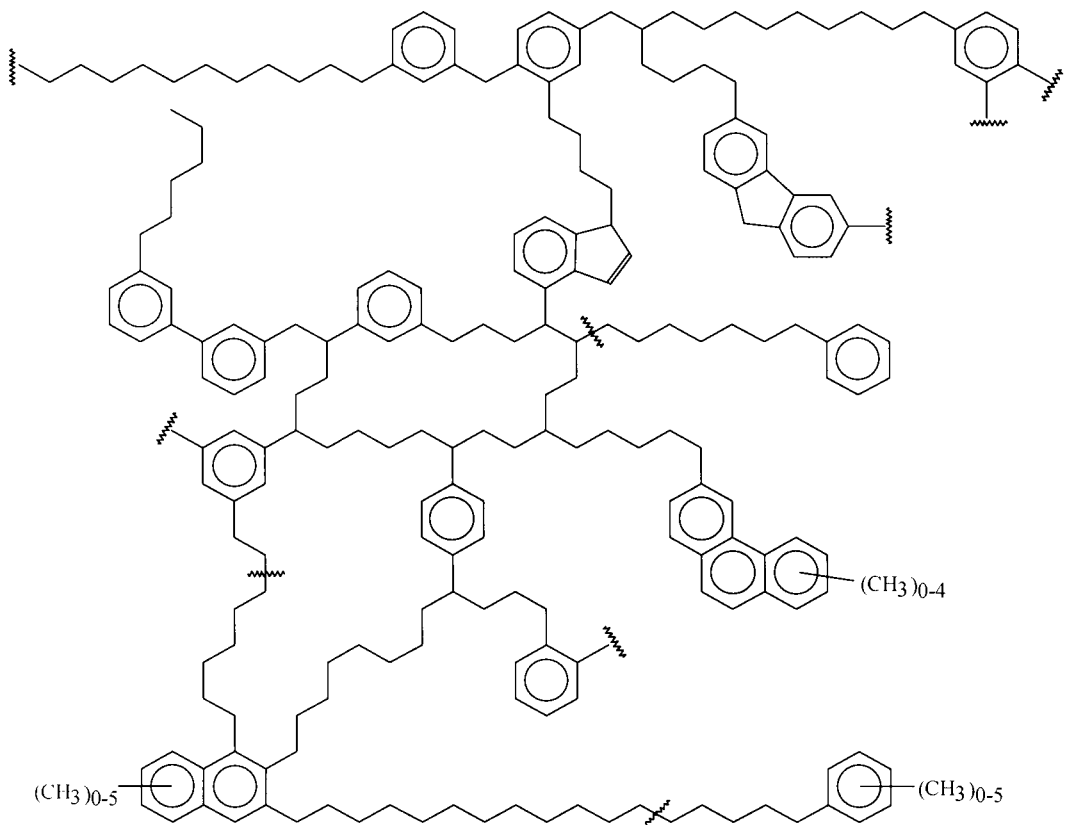
Tabela 5. Skład pierwiastkowy kwasów humusowych różnego pochodzenia wyrażony w % wagowych

| Rodzaj kwasów humusowych | C | H | N | O |
|--|----------------------------|---------|---------|-------|
| | % suchej masy bezpopielnej | | | |
| Poziomy organiczne gleb leśnych (Dziadowiec 1979a) | | | | |
| kwasy fulwowe | 44-48 | 5,6-7,5 | 0,3-1,7 | 44-48 |
| kwasy huminowe | 53-57 | 4,9-5,9 | 1,2-4,6 | 36-38 |
| Poziom Ap gleb uprawnych (Gonet 1989) | | | | |
| kwasy huminowe | 51-57 | 3,8-5,5 | 3,4-5,9 | 34-40 |

Kwasy fulwowe charakteryzują się niższą zawartością węgla i azotu niż kwasy huminowe, a większą tlenu i wodoru (Schnitzer i Khan 1972, Uggla i Uggla 1979, Gonet 1989, Dobrzański i Zawadzki 1999).

Kwasy humusowe składają się z rdzenia aromatycznego, który jest połączony z aminokwasami, cukrami, peptydami, alifatycznymi kwasami i innymi składnikami o budowie alifatycznej. Rdzeń zbudowany jest z pierścieni aromatycznych, głównie typu fenoli. Mogą również występować pierścienie heterocykliczne i skondensowane. Pierścienie aromatyczne połączone są ze sobą różnego rodzaju mostkami: ($-O-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-S-$). Ważnym elementem w budowie kwasów humusowych są grupy funkcyjne: karboksylowe, fenolowe, metoksyłowe, chinonowe, karbonyłowe i alkoholowe, które decydują o wielu ich właściwościach (Stevenson 1982, Dobrzański i Zawadzki 1999).

Na przestrzeni wielu lat badań nad strukturą kwasów huminowych przedstawiano różne modele ilustrujące ich budowę, poczynając od struktury zaproponowanej przez Dragunowa (cyt. za Orłow 1986), model Schnitzera i Khana (1972) oraz strukturę przedstawioną przez Stevensona (1982). Dzięki najnowszym badaniom, Schulten i in. (1991) przedstawili model szkieletowy kwasów huminowych (rys. 3). Ta trójwymiarowa, giętka struktura zbudowana jest z pierścieni benzenowych, naftalenowych i fenantrenowych połączonych strukturami łańcuchowymi. Autorzy tej struktury wykazali, że jest ona zgodna z właściwościami substancji humusowych, tzn. może wiązać m.in. węglowodany, białka, tłuszcze, związki biologicznie czynne oraz minerały ilaste.



Rys. 3. Model struktury kwasów huminowych wg Schultena, Plage i Schnitzera (1991)

Istotne znaczenie ma również kształt cząsteczek, który określono przy pomocy mikroskopu elektronowego. Flaig i Beutelspacher (1950) wykazali, że kwasy huminowe mogą występować w postaci cząstek sferoidalnych, zdolnych do łączenia się w łańcuchy i tworzących bardzo drobne agregaty. Jak podają Dobrzański i Zawadzki (1999) średnica cząsteczek kwasów huminowych mieści się w zakresie od 80 do 100 Å. Kwasy huminowe dzięki obecności mostków łączących pierścienie aromatyczne charakteryzują się porowatą budową, co decyduje o ich właściwościach sorpcyjnych.

Kwasy fulwowe zawierają słabo wykształcone jądro aromatyczne oraz liczne łańcuchy alifatyczne i grupy funkcyjne (Dobrzański i Zawadzki 1999). Konsekwencją tego, według Kononowej (1968), są mało dojrzałymi ogniwami kwasów huminowych. Należą do związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie, co decyduje o ich dużej ruchliwości w glebie i łatwości przenikania w głąb profilu glebowego. Dzięki tej właściwości wywierają duży wpływ na procesy tworzenia i rozwoju gleby. Ponadto kwasy fulwowe charakteryzują się niższymi niż kwasy huminowe masami cząsteczkowymi, co głównie wynika z mniejszego stopnia polimeryzacji (Schnitzer i Skinner 1968, Uggla i Uggla 1979, Orłow 1986).

2.6. Właściwości substancji humusowych

Właściwości próchnicy, a tym samym substancji humusowych zależą zarówno od czynników antropogenicznych (głównie zabiegi agrotechniczne) jak i od czynników siedliskowych takich jak: typ gleby, szata roślinna, warunki klimatyczne (Chen i in. 1978, Gonet 1989, Yonebayashi i Hattori 1989, Drozd 1994, Wegner 1995, Dębska 1996, Gonet 1997, Howard i in. 1998, Kaczmarek i Dziadowiec 1999). Niepodważalne jest zatem stwierdzenie, że próchnica, a tym samym substancje humusowe gleb leśnych, różnią się w znacznym stopniu pod względem właściwości od substancji humusowych gleb uprawnych.

W glebach leśnych jednym z podstawowych czynników kształtujących właściwości poziomu organicznego jest skład gatunkowy drzewostanu. Skład gatunkowy drzewostanu wpływa także na właściwości głębszych poziomów w wyniku przemieszczania się składników z warstw powierzchniowych (Zech i Guggenberger 1996, Dziadowiec i in. 1998). W glebach użytkowanych rolniczo zasadniczą rolę w kształtowaniu właściwości próchnicy odgrywają resztki pozbiorowe pozostające po sprzęcie uprawianych roślin (Aleksandrowa 1980, Zaujec 1980, Sotakova 1983, Dębska 1996, Gonet i Dębska 1998, 1999). Elementem również wpływającym na właściwości substancji humusowych gleb uprawnych jest stosowane nawożenie – obornik, gnojowica, NPK (Gonet 1989, Dębska 2004).

Parametrem charakteryzującym jakość materii organicznej jest stosunek C_{KH}/C_{KF} (stosunek węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych). Wykazano, że wielkość ta jest determinowana typem gleby, przyjmując wartości najniższe dla gleb bielcowych ($<1,0$) i płowych (1,0-1,3), a najwyższe dla czarnoziemów (1,4-2,8) (Gonet 1997). Powszechnie przyjmuje się, że gleby charakteryzujące się wyższym stosunkiem C_{KH}/C_{KF} należą do gleb żyzniejszych. Zdaniem wielu autorów (Orłow 1977, Sotakova 1983, Dziadowiec 1990, Dębska 1996, Dębska 2004) wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} zmienia się wraz z postępowaniem humifikacji. Aleksandrowa (1980) w swoim opracowaniu przedstawia dane, z których wynika, że pierwsza faza rozkładu resztek roślinnych charakteryzuje się wyższą zawartością kwasów huminowych, co potwierdza tezę wysuniętą przez autorkę, że kwasy fulwowe są produktami rozkładu kwasów huminowych. Gonet i in. (1992) oraz Dębska i Gonet (1995) wykazali, że proces rozkładu resztek roślinnych kukurydzy i pszenicy związany jest ze wzrostem udziału zarówno frakcji kwasów huminowych jak i fulwowych, jednak przyrost udziału frakcji kwasów huminowych jest wyższy niż frakcji kwasów fulwowych. Natomiast w procesie rozkładu resztek roślinnych lucerny w glebie brunatnej autorzy wykazali, że stosunek C_{KH}/C_{KF} nie ulega zmianie. Orłow (1977) stwierdził, że w początkowej fazie rozkładu głównie powstają kwasy fulwowe. W miarę postępu tego procesu zwiększa się udział kwasów

huminowych, które są stabilniejsze termodynamicznie niż kwasy fulwowe i ulegają selektywnej akumulacji w humifikowanym materiale. Efektem tego procesu jest wzrost wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Dziadowiec (1990) podaje, że w procesie rozkładu ściółek liściastych występuje przewaga kwasów fulwowych nad huminowymi, a przebieg procesu humifikacji igieł sosny charakteryzuje się równowagą między kwasami huminowymi i fulwowymi. Jednak autorka podkreśla, że we wszystkich badanych ściółkach proces humifikacji zmierza w kierunku podwyższenia ilości kwasów huminowych i wzrostu wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Wzajemne proporcje powstających w procesie humifikacji kwasów huminowych i fulwowych mogą zależeć od frakcji opadu roślinnego. Autorka badając rozkład gałązek grabu, dębu i sosny wykazała, że w składzie frakcyjnym po pierwszym roku rozkładu dominują kwasy fulwowe, niezależnie od gatunku drzewostanu. Dopiero po 5 latach wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} była bliska jedności.

Kaczmarek (2000) w badaniach nad właściwościami substancji humusowych poziomu organicznego i próchnicznego wykazała zależność między składem gatunkowym drzewostanu a składem frakcyjnym substancji humusowych. Autorka podaje, że różnice składu frakcyjnego poziomu próchnicznego gleb są konsekwencją odmiennego kierunku procesów humifikacji opadu roślinnego.

Klinka i Lowe (1976) wykazali, że w poziomie Oh próchnicy leśnej typu mor średnia wartość stosunku $C_{KH}/C_{KF} = 1,84$. Próchnica typu mull charakteryzuje się również przewagą kwasów huminowych nad fulwowymi, ale wartość tego stosunku jest niższa i kształtuje się na poziomie 1,25. Otrzymane przez autorów wartości stosunków C_{KH}/C_{KF} świadczą o tym, że gleby leśne o wyższym stopniu humifikacji mogą charakteryzować się niższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} .

Howard i in. (1998) stwierdzili, że wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} w glebach leśnych uwarunkowana jest zarówno gatunkiem drzew jak i właściwościami fizykochemicznymi gleb – ściółki: dębowa i cisowa, charakteryzowały się albo zbliżonymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} , albo różniły się istotnie.

Borowiec (1986) wykazał, że gleby po zmianie sposobu zagospodarowania z leśnego na uprawne charakteryzują się wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} niż odpowiadające im pod względem uziarnienia i układu poziomów gleby leśne.

Jednym z głównych parametrów charakteryzujących właściwości kwasów huminowych jest skład pierwiastkowy. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych charakteryzuje się pewną zmiennością i uwarunkowany jest zarówno czynnikami siedliskowymi jak i antropogenicznymi (Gonet 1997). Zdaniem wielu badaczy „młode” kwasy huminowe wykazują

wyższą zawartość wodoru, a niższą węgla i tlenu niż „dojrzałe” kwasy huminowe (Kononowa i Aleksandrowa 1973, Dziadowiec 1979b, Aleksandrowa 1980, Dębska 1996, Kaczmarek i Dziadowiec 1999, Dębska 2004). Na ogół wraz z postępem humifikacji wzrasta w cząsteczkach kwasów huminowych zawartość węgla i tlenu, a maleje wodoru. Sotakova (1983) zwraca jednak uwagę, że zarówno stopień zmian składu pierwiastkowego jak i ich kierunek nie jest jednoznaczny, co uzależnia przede wszystkim od składu chemicznego materiałów roślinnych ulegających procesowi humifikacji.

Zmianom składu pierwiastkowego towarzyszą zmiany stosunków atomowych (H/C, O/C, O/H, N/C). Wartości liczbowe stosunków atomowych pozwalają w przybliżeniu określić strukturę cząsteczek kwasów huminowych poprzez ocenę stopnia kondensacji pierścieni aromatycznych (stosunek H/C) oraz stopnia dojrzałości (stosunki O/C, O/H, N/C, ω). Van Krevelen (1950) podaje, że wartość stosunku H/C między 0,7 a 1,5 odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z alifatycznym łańcuchem zawierającym do 10 atomów węgla, wartości 1,5-1,7 węglowodorom alicyklicznym, natomiast wartości H/C około 2 są charakterystyczne dla parafin. Tak więc na podstawie wartości stosunku H/C można w przybliżeniu ocenić „aromatyczność” bądź stopień skondensowania pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych. Jak wynika z doniesień literaturowych (Dziadowiec 1979b, Aleksandrowa 1980, Sotakova 1983, Gonet 1989, Dębska 1996, Kaczmarek 2000) w początkowych etapach humifikacji powstają kwasy huminowe o wyższych wartościach stosunku H/C i niższych wartościach stosunków O/C, O/H oraz niższej wartości stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) w porównaniu z kwasami huminowymi o wysokim stopniu humifikacji. Dziadowiec (1979b) wykazała, że kwasy huminowe podpoziomu O1 próchnic nadkładowych gleb leśnych (bielicy, glejobielicy i gleby bielicowo-murszastej) charakteryzowały się wyższym stosunkiem H/C niż KH podpoziomu Of i Oh. Howard i in. (1998) nie wykazali wpływu gatunku drzewostanu na wartości stosunków H/C i O/C w kwasach huminowych. Wpływ różnych gatunków drzew na właściwości kwasów huminowych badała Kaczmarek (2000). Kwasy huminowe gleby na stanowisku sosnowo-dębowym charakteryzowały się niższą zawartością węgla i wyższą zawartością wodoru i azotu w porównaniu z kwasami huminowymi gleb spod drzewostanu sosnowego i sosnowo-świerkowego. Na podstawie wartości stosunku O/C oraz wartości stopnia wewnętrznego utlenienia – ω , autorka wykazała, że najwyższym stopniem utlenienia charakteryzowały się KH poziomu detrytusowego lub butwinowo-epihumusowego na stanowisku sosnowo-świerkowym i sosnowym. Autorka stwierdziła również wzrost wartości stosunku N/C w cząsteczkach kwasów huminowych podpoziomu Ofh na stanowisku sosnowo-dębowym i sosnowym w porównaniu z kwasami

huminowymi wyizolowanymi z podpoziomu OI. Aleksandrowa (1980), Gonet i Dębska (1998) wiążą wzrost wartości stosunku N/C w cząsteczkach kwasów huminowych ze wzrostem ich stopnia humifikacji, co jak podaje Martin i in. (1998) jest konsekwencją przyspieszonej mineralizacji wielocukrów.

Ważnym kryterium charakteryzującym kwasy huminowe różnego pochodzenia są wartości absorbancji ich roztworów w zakresie UV-VIS. Przyjmuje się, że wartość absorbancji przy długości fali 280 nm (A_{280}) odpowiada zawartości związków typu ligninowego, absorbancja przy długości fali 465 nm (A_{465}) określa zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, a przy długości fali 665 nm (A_{665}) koreluje z zawartością substancji o wysokim stopniu humifikacji (Sapek i Sapek 1986). Jednak wiele więcej informacji dostarczają wartości stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$. Wartość stosunku $A_{2/4}$ odzwierciedla ilość substancji w początkowym etapie rozkładu, z kolei $A_{2/6}$ odpowiada stosunkowi zawartości związków odpornych na humifikację do silnie zhumifikowanej substancji organicznej. Gonet i Dębska (1993) wykazali, że wartości współczynników absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ kwasów huminowych gleb inkubowanych resztkami pozbiorowymi pszenicy, lucerny i kukurydzy maleją wraz z postępem humifikacji. Dębska i in. (2005) otrzymali istotnie wyższe wartości współczynników absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ oraz $A_{4/6}$ dla kwasów huminowych podpoziomu OI gleb na stanowisku buka i jodły w porównaniu z kwasami huminowymi poziomu próchnicznego. Jednocześnie wykazali, że wartości współczynników zależą od gatunku drzew, a więc składu chemicznego materiału roślinnego ulegającego rozkładowi. Chen i in. (1977) donoszą, że wartość stosunku $A_{4/6}$ kwasów huminowych zależy od średniej masy cząsteczkowej, zawartości węgla i tlenu, oraz ilości grup karboksylowych. Powszechnie przyjmuje się, że wartość współczynnika $A_{4/6}$ jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia kondensacji pierścieni aromatycznych, jak również maleje ze wzrostem średniej masy cząsteczkowej (Kononowa 1968). Jednocześnie Gressel i in. (1995) wskazują na zależność współczynnika $A_{4/6}$ z rozmiarem cząsteczek oraz ich stopniem kondensacji pierścieni aromatycznych, ale jak podają spadek wartości tego stosunku nie musi się wiązać ze stopniem humifikacji.

Jak podaje Kaczmarek (2000) wartość stosunku $A_{4/6}$ kwasów huminowych spod drzewostanu sosnowo-dębowego maleje od podpoziomu surowinowego (OI) do poziomu próchnicznego (A), co wiąże ze wzrostem aromatyzacji cząsteczek analizowanych kwasów. Jednocześnie autorka zaobserwowała, że kwasy huminowe podpoziomu OI, Ofh i Of/Oh stanowiska sosnowo-świerkowego i sosnowego z niewielkim udziałem brzozy charakteryzowały się zbliżonymi wartościami $A_{4/6}$.

Howard i in. (1998) wykazali, że preparaty kwasów huminowych wyseparowane z materiału pobranego spod dębów i cisów charakteryzowały się dodatnią korelacją wartości stosunku $A_{4/6}$ z zawartością tlenu, a tym samym ze stosunkiem O/C. Ponadto proces humifikacji powodował wzrost zawartości węgla aromatycznego w cząsteczkach kwasów huminowych.

Współczynnikiem charakteryzującym zaawansowanie procesu humifikacji jest również wartość parametru $\Delta \log K$. Jak wynika z doniesień literaturowych (Kumada 1985, 1987, Gonet i Dębska 1998, 1999, Dębska 2004) „dojrzałe” kwasy huminowe charakteryzują się niższymi wartościami tego parametru w porównaniu z nowopowstałymi kwasami huminowymi.

Ze strukturą chemiczną cząsteczek kwasów huminowych związane są ich właściwości termiczne, dlatego metodę termicznej analizy różnicowej stosuje się do charakterystyki zmian stanu energetycznego próchnicy podczas humifikacji (Dziadowiec 1979b, Gonet 1989, Gonet i Wegner 1993, Gonet i Dębska 1997). Podczas analizy derywatograficznej, podobnie jak w procesie humifikacji, zachodzi stopniowe utlenianie substancji organicznej z jednoczesną stratą masy. Ubytki masy są rejestrowane na krzywej TG (lub DTG), z kolei różnice temperatur między próbką badaną, a próbką termicznie obojętną odczytuje się z krzywej DTA. Na podstawie badań stwierdzono, że kwasy huminowe charakteryzują się dwuczęściową budową. W zakresie niskotemperaturowym (do 350°C) następuje odparowanie wody i odszczepienie grup funkcyjnych (reakcja endotermiczna) oraz destrukcja termiczna peryferyjnych łańcuchów alifatycznych (reakcja egzotermiczna). Powyżej 350°C (w przedziale wysokotemperaturowym) utlenianiu ulegają części aromatyczne (Flaig i in. 1975, Dziadowiec 1979b, Gonet 1989).

Przebieg krzywych DTA umożliwia obliczenie wartości ciepła spalania, a na podstawie przebiegu krzywych DTG można obliczyć energię aktywacji procesów utleniania substancji humusowych. Zdaniem Goneta (1989), na podstawie wartości stosunku strat masy próbki w przedziale niskotemperaturowym do strat masy w zakresie wysokotemperaturowym można określić stopień aromatyczności (Z). Utlenianie w derywatografie jako przybliżony model badań przebiegu procesu humifikacji ściółek leśnych wykorzystała Dziadowiec (1979b). Autorka na podstawie przebiegu termogramów kwasów huminowych poziomów organicznych wykazała występowanie dwóch reakcji egzotermicznych. Pierwsza reakcja występowała w przedziale temperatur 290-345°C, a druga reakcja – w zakresie 430-485°C. Efekt egzotermiczny w wyższym przedziale temperatur dominuje na termogramie i w miarę postępu humifikacji staje się intensywniejszy i węższy. Również Gonet i Dębska (1997) podkreślają,

że wraz z postępowaniem procesu humifikacji następuje zawężenie piku odpowiadającego II-emu efektowi egzotermicznemu oraz jego przesunięcie w stronę wyższych temperatur. Nauche (cyt. za Flaig 1975) podaje, że w zakresie temperatur 290-315°C następuje rozkład celulozy,

a w zakresie 315-360°C – lignin. Stąd też przesunięcie II-ego efektu egzotermicznego w stronę niższych temperatur może być związane z obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych nierozłożonych struktur ligninowych (Gonet i Dębska 1997).

Śledzenie struktury substancji humusowych umożliwia nam spektrometria w podczerwieni (IR). Analiza widm IR opiera się na przypisaniu określonych pasm absorpcyjnych odpowiadającym im grupom funkcyjnym. Substancje humusowe, jak już wspomniano wcześniej, mają bardzo złożoną budowę i liczne grupy funkcyjne, stąd w widmach w podczerwieni występuje nakładanie się pasm absorpcyjnych. Z dotychczasowych badań substancji humusowych wynika, że różnice między poszczególnymi widmami zależą przede wszystkim od stopnia humifikacji i rodzaju materiału ulegającego rozkładowi (Kononova 1968, Gerasimowicz i Byler 1985, Gonet 1989, Yonebayashi i Hattori 1989, Gonet i Dębska 1993, Gressel i in. 1994, Haberhauer i in. 1998, Kaczmarek i Dziadowiec 1999). Również poruszając się w głąb profili glebowych, zaobserwowano zmiany w intensywności poszczególnych pasm absorpcyjnych. W glebach leśnych wzrasta intensywność pasma w zakresie 2920-2960 cm^{-1} , które jest charakterystyczne dla drgań łańcuchów alifatycznych, oraz pasm przy 1710-1730 cm^{-1} utożsamianych z obecnością węgla w grupach karbonylowych w kwasach i ketonach (Kumada 1987). Z kolei intensywność pasm charakterystycznych dla wiązania C=C w pierścieniach aromatycznych (1500-1520 cm^{-1}) obniża się wraz z głębokością (spadek od podpoziomu surowinowego do poziomu próchnicznego (Kaczmarek i Dziadowiec 1999). Zdaniem innych badaczy (Haberhauer i in. 1998) wraz ze wzrostem stopnia humifikacji spada intensywność pasm przy 1710-1730 cm^{-1} . Co więcej, w prezentowanych przez nich widmach kwasów huminowych poziomów próchnicznych gleb leśnych nie występuje pasmo charakterystyczne dla drgań wiązania C=C w pierścieniach aromatycznych.

Wskaźnikiem umożliwiającym porównanie widm IR jest wartość stosunku intensywności pasm przy 2920-2960 i 1500-1520 cm^{-1} , który jest miarą alifatyczności kwasów huminowych (Gonet 1989).

Gonet i Dębska (1993) wykazali, że podczas inkubacji resztek pozbiorowych następuje zmniejszenie intensywności pasm charakterystycznych dla łańcuchów alifatycznych, jak i intensywności pasm przy 1040 cm^{-1} (obecność grup -OH w polisacharydach i grup -OCH₃). Ponadto we wszystkich widmach IR kwasów huminowych spadała intensywność pasma przy

1130 cm^{-1} , charakterystycznego dla grup $-\text{OCH}_3$ w ligninach. Niektórzy autorzy (Žigunow i Simakow 1977, Ramunni i in. 1994) podkreślają, że w widmach IR młodych – nowopowstałych kwasów huminowych obserwuje się szereg dodatkowych pasm w zakresie liczb falowych 1400-1030 cm^{-1} .

Z kolei Kononowa i Aleksandrowa (1973) na podstawie przebiegu widm IR kwasów huminowych wyseparowanych z kompostowanych materiałów roślinnych wskazywały na większą różnorodność grup funkcyjnych, w porównaniu z kwasami huminowymi gleb.

Wiele cennych informacji na temat składu chemicznego materii organicznej dostarcza spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR). Obecnie metoda ta należy do jednej z częściej stosowanych metod badań struktury substancji humusowych (Gressel i in. 1994, Kaczmarek i Dziadowiec 1999, Kaczmarek 2000, Nardi i in. 2000, Dębska 2004) oraz próchnic gleb leśnych (Preston i in. 1998, Lorenz i in. 2000, Kögel-Knabner 2002, Rumpel i in. 2002, Lorenz i in. 2004). Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych i ściółek charakteryzują się występowaniem kilku zakresów:

- 0-108 ppm – obejmuje węgiel w połączeniach alifatycznych,
- 108-160 ppm – obejmuje węgiel w połączeniach aromatycznych,
- 160-190 ppm – związany z węglem grupy karboksylowej i amidowej w połączeniach alifatycznych,
- 190-230 ppm – związany z węglem grupy karbonylowej

Dodatkowo w obszarze od 0 do 95 ppm wyróżnia się liczne pasma charakterystyczne dla węgla występującego w strukturach niepodstawionych węglowodorów przy około 14 i 30 ppm (grupy metylowe i metylenowe). Zakres od 45 do 95 ppm obejmuje połączenia C–O, C–N, i C–OH w alifatycznych alkoholach, eterach, aminokwasach, przy czym obszar od 45 do 65 ppm obejmuje głównie połączenia C–O grup metoksyłowych, a piki występujące w zakresach od 65 do 95 ppm i od 95 do 108 ppm mogą świadczyć o obecności węgla pochodnych celulozowych i hemicelulozy. W zakresie charakterystycznym dla węgla w połączeniach aromatycznych wyróżnia się obszar od 140 do 160 ppm związany z występowaniem węgla w strukturach ligninowych.

Jak wynika z doniesień literaturowych (Gressel i in. 1994, Preston i in. 1998, Lorenz i in. 2000, Rumpel i in. 2002, Lorenz i in. 2004) udział poszczególnych połączeń węgla zarówno w kwasach huminowych jak i ściółkach determinowany jest ich pochodzeniem. Gressel i in. (1994) wykazali, że kwasy huminowe wyekstrahowane ze ściółki sosny charakteryzowały się wyższym udziałem C-alkilowego (33,3% całkowitego węgla) i niższym C-aromatycznego – 19,1% w porównaniu z kwasami huminowymi ściółki dębowej

(odpowiednio: 23% i 22,1%), przy czym udział węgla występującego w strukturach ligninowych był bardzo zbliżony – 8,9% w kwasach huminowych ściółki sosnowej i 9,0% w kwasach huminowych ściółki dębowej. Z kolei udział węgla grup karboksylowych i karbonylowych był wyższy w kwasach huminowych ściółki dębowej.

Przyjmuje się, że wraz z postępem procesu humifikacji następuje wzrost aromatyczności kwasów huminowych. Jednak Kaczmarek (2000) w badaniach kwasów huminowych spod różnych drzewostanów przy pomocy widm ^{13}C NMR nie potwierdziła tej zależności. Autorka na wszystkich stanowiskach zaobserwowała nieznaczny spadek udziału węgla aromatycznego w głąb profili glebowych. Potwierdzeniem tego jest również wzrastający w głąb profilu stosunek Ca/Car , co świadczy o wzroście alifatyczności cząsteczek kwasów huminowych.

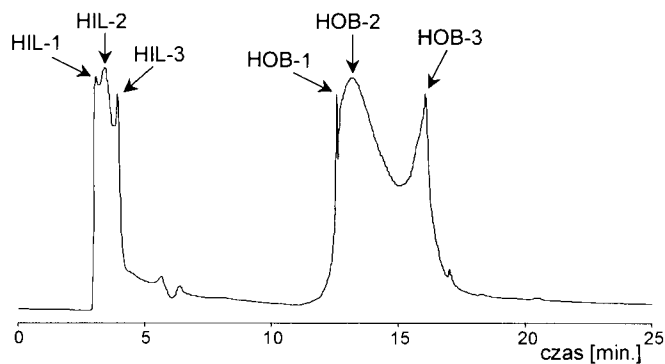
Lorenz i in. (2000), Lorenz i in. (2004) wykazali, że udział C-aromatycznego w ściółce na stanowisku świerka kształtuje się na poziomie 10,5%, a na stanowisku dębu 9,6%. Natomiast udział węgla w strukturach ligninowych jest niższy i wynosi od 6,1% dla ściółki dębowej do 7,3% dla świerkowej. Udział C-alifatycznego w ściółce świerkowej wynosił 76,9%-78,0%, a w dębowej – 78,6%. Preston i in. (1998) wykazali, że udział C-alifatycznego w ściółce pod drzewostanem tui mieści się w zakresie od 77,9% do 82,8%, a udział C-aromatycznego wynosi około 9,5-12,4%. Ściółka ta charakteryzowała się ponadto stosunkowo niskim udziałem węgla grup karboksylowych (2,3-3,6%), udział węgla w strukturach ligninowych był wyższy i wynosił: 5,7-7,7%.

Zmiany udziału różnych połączeń węgla w ściółkach w trakcie rozkładu prowadzili Lorenz i in. (2004). W ściółce dębowej, po 2 latach rozkładu, zaobserwowano wzrost udziału C-karboksylowego (z 5,0 na 5,4%), niewielki wzrost udziału C-aromatycznego z 9,6% na 10,1% i równie niewielki spadek udziału C-alifatycznego z 79,4% na 78,6%. Z kolei Rumpel i in. (2002) obserwowali zmiany zawartości poszczególnych połączeń węgla w głąb profili gleb leśnych m.in. pod drzewostanem świerka. Autorzy wykazali wzrost udziału węgla występującego w połączeniach aromatycznych, ale tylko od podpoziomu O1 (19%) do podpoziomu Of (20%). Z doniesień literaturowych wiadomo (Zech i in. 1985, Kögel-Knabner i in. 1988, Zech i in. 1990, Zech i in. 1992), że w poziomie organicznym gleby występuje przewaga C-O-alkil nad węglem występującym w połączeniach alkilowych, aromatycznych i karboksylowych. Jednocześnie obserwuje się wraz z głębokością spadek udziału C-O-alkil, węgiel aromatyczny pozostaje w przybliżeniu na stałym poziomie, podczas gdy udział węgla grup karboksylowych i alkilowych ma tendencję wzrostową.

Złożona budowa substancji humusowych oraz ich zmienność skłania do poszukiwania nowych metod badawczych, które dałyby jak najwięcej informacji o ich budowie i transfor-

macji. Jedną z metod analitycznych, która może przyczynić się do poszerzenia wiedzy o procesach transformacji substancji humusowych zachodzących w glebach jest metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

W wyniku zastosowania HPLC do analizy kwasów huminowych różnego pochodzenia otrzymano rozdział na frakcje: o krótszym i dłuższym czasie retencji (Woelki i in. 1997, Preuße i in. 2000, Dębska 2004).



Rys. 4. Chromatogram RP-HPLC kwasów huminowych (Dębska 2004)

Rozdział kwasów huminowych na frakcje jest oparty głównie na różnicach w hydrofobowości. Jak podają Woelki i in. (1997), Preuße i in. (2000) oraz Dębska (2004) frakcje o czasie retencji 3,0-5,0 min. charakteryzują się większymi właściwościami hydrofilowymi, podczas gdy frakcje o czasach retencji między 12,0-17,0 min. stają się coraz bardziej hydrofobowe. Umownie frakcje przy niższych czasach retencji nazywa się hydrofilowymi, a przy wyższych czasach retencji – hydrofobowymi. Woelki i in. (1997) otrzymane frakcje zebrali i ponownie poddali chromatografowaniu. Rozdział chromatograficzny każdej frakcji charakteryzował się zbliżonym do kwasów huminowych przebiegiem chromatogramów. Główne różnice zaobserwowano jedynie w wielkości powierzchni poszczególnych pików. Frakcje określane jako hydrofilowe występowały przy tym samym czasie retencji co w próbie macierzystej i zawierały również piki charakterystyczne dla frakcji hydrofobowych. Jednak udział części hydrofilowych był zdecydowanie największy. Podobne zależności obserwowano dla frakcji hydrofobowych. Na tej podstawie stwierdzono, że w rozdziale każdej frakcji dominował pik, na podstawie którego dokonano rozdziału. Autorzy w celu zbadania struktury wykonali również widma w podczerwieni omawianych frakcji. Na podstawie widm IR autorzy stwierdzili niewielki wzrost udziału wiązania N–H nad wiązaniem –OH oraz wzrost

udziału grup alifatycznych $=\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ we frakcji hydrofobowej o dłuższym czasie retencji w porównaniu do frakcji hydrofilowej i frakcji hydrofobowej o krótszym czasie retencji. Ponadto zmiany w obszarze $1250\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (charakterystycznym dla drgań szkieletowych kwasów karboksylowych, grup $-\text{OH}$ alkoholowych i fenolowych) wskazują pewne strukturalne różnice między analizowanymi frakcjami.

Należy podkreślić, że przebieg otrzymanych chromatogramów substancji humusowych w dużym stopniu zależy m.in. od sposobu przygotowania próbki do analizy (stężenie, pH roztworu, sposób filtrowania roztworów), a także od parametrów rozdzielania chromatograficznego (objętość nastrzyku, moc elucyjna eluentu, parametry kolumny, prędkość przepływu eluentu) (Woelki i in. 1997, Preuße i in. 2000).

Ilościową interpretację frakcji o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym w kwasach huminowych gleb nawożonych gnojowicą i nawozami mineralnymi przeprowadziła Dębska (2004). Udział frakcji hydrofilowej i hydrofobowej zależał od głębokości pobrania próbki i dawki stosowanego nawożenia. Parametrem obrazującym zmiany udziału procentowego danej frakcji jest wartość stosunku HIL/HOB. Autorka na podstawie współczynników korelacji stwierdziła, że cząsteczki kwasów huminowych o mniejszej masie cząsteczkowej, większym stopniu alifatyczności i zawierające więcej prostych struktur aromatycznych charakteryzowały się niższą wartością stosunku HIL/HOB, a tym samym wyższą zawartością frakcji hydrofobowej. Z kolei udział frakcji hydrofilowej wzrastał odpowiednio do stopnia „dojrzałości” kwasów huminowych.

HPLC może być również stosowana do identyfikacji związków fenolowych uwalnianych podczas utleniania przy pomocy CuO , bądź w procesie kwaśnej hydrolizy kwasów humusowych. Otrzymane wyniki wnoszą wiele cennych informacji na temat procesów humifikacji materii organicznej, jak również przyczyniają się do uzyskania danych o stopniu rozkładu resztek roślinnych w glebie i sugerują zależności istniejące między składem chemicznym a gatunkiem rośliny. Stąd określenie wzajemnych proporcji między związkami fenolowymi w kwasach huminowych pozwala ustalić zależności między właściwościami próchnicy gleb a jej źródłami (Hartley i Buchan 1979, Charpentier i Cowles 1981, Kögel 1983, Serve i in. 1983, 1984, Howard i in. 1998, Sjöberg i in. 2004, Banach i Dębska 2005).

3. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

3.1. Teren badań

Leśny Zakład Doświadczalny SGGW w Rogowie

Leśny Zakład Doświadczalny SGGW w Rogowie jest jednostką Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego powołaną dla doświadczalnictwa leśnego i kształcenia studentów różnych wydziałów i uczelni. Pełni on nie tylko funkcję dydaktyczną i naukową, ale również wdrożeniową i gospodarczą. LZD Rogów składa się z: Arboretum, Nadleśnictwa, Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej, Szkółkarskiego Ośrodka Szkoleniowego oraz Ośrodka Hodowli Zwierzyny.

LZD SGGW znajduje się w północno-wschodniej części Wyżyny Łódzkiej, między 51°45' a 51°55' szerokości północnej oraz między 19°50' a 20°10' długości wschodniej. Wysokość nad poziom morza waha się od 146 do 223 m. Lasy rogowskie leżą na obszarze zlodowacenia środkowopolskiego stadiału Warty. Na terenie LZD dominują gleby płowe (Haplic Luvisols). Termiczny okres wegetacji trwa w Rogowie około 210 dni, rozpoczyna się na początku kwietnia i kończy w pierwszych dniach listopada. Najważniejsze dane charakteryzujące warunki klimatyczne tego terenu:

średnia roczna temperatura powietrza – +7°C,

średnia temperatura lipca – +17°C,

średnia temperatura stycznia – -3°C,

średnia roczna suma opadów – 590 mm.

Arboretum w Rogowie zostało założone w 1925 roku i obecnie zajmuje 54 ha, w tym na obszar zagospodarowany przypada 41 ha. W skład Arboretum wchodzi kolekcja dendrologiczna (ok. 22 ha), leśne powierzchnie doświadczalne (ok. 18 ha) i alpinarium (1,5 ha). Początek leśnym powierzchniom doświadczalnym dały badania przydatności obcych gatunków dla gospodarki leśnej. Obejmują one 150 kwater z 75 gatunkami drzew, w tym 55 iglastych.

Nadleśnictwo obejmuje teren o powierzchni 3700 ha. Na obszarze lasów przeważają siedliska lasu mieszanego świeżego (43,2%) oraz lasu świeżego (40,1%). Na pozostałe siedliska składają się: bór mieszany świeży, bór świeży, las wilgotny oraz ols jesionowy i bór suchy. Dominującym gatunkiem w drzewostanach powyżej 30 lat jest sosna (85%) oraz dąb (9%), a inne gatunki, takie jak: grab, brzoza, lipa, klon zwyczajny, świerk i jodła są w mniejszości lub pełnią rolę domieszek. Lasy Nadleśnictwa charakteryzują się dużymi walorami przyrodniczymi i krajobrazowymi. Na terenie Lasów występuje 21 gatunków roślin

chronionych, w tym 12 znajduje się pod ścisłą ochroną (Czępińska-Kamińska i in. 1989, Zielony 1993, Bellon i Falkowski 2001).

Arboretum w Młynanach

Arboretum w Młynanach zostało założone w 1892 roku i znajduje się na północnym krańcu niziny Poddunajskiej, w lewobrzeżnej części doliny Żytawy, między 48°21' szerokości geograficznej północnej a 18°21' długości geograficznej wschodniej. Wysokość nad poziom morza waha się od 160 do 208 m. Morfologia terenu oraz występujące utwory kształtowane są w znacznym stopniu przez dolinę rzeczną. Występujące tutaj gleby wytworzyły się z utworów pyłowych, zalegających na glinie, zaliczono je do gleb płowych (Stagnic Luvisols). Już w 1914 zebrano około 600 gatunków i odmian drzew iglastych i liściastych, wiele z sprowadzono z Afryki, Ameryki i Azji. Obecnie Arboretum zajmuje powierzchnię 67 ha, a cała kolekcja obejmuje około 2500 gatunków roślin drzewiastych (Bero i in. 1992, Hrubik 2000). Termiczny okres wegetacji trwa w Młynanach około 240 dni, rozpoczyna się około 20 marca i kończy w pierwszych dniach listopada. Najważniejsze dane charakteryzujące warunki klimatyczne tego terenu:

średnia roczna temperatura powietrza – +9,6°C,

średnia temperatura lipca – +19,8°C,

średnia temperatura stycznia – -1,3°C,

średnia roczna suma opadów – 558 mm.

3.2. Materiał badawczy

Do badań, na terenie LZD Rogów i Arboretum w Młynanach, pobrano próbki gleb leśnych pod drzewostanami:

- dębu (*Quercus robur* L. – Rogów, *Quercus cerris* L. – Młynany),
- świerka (*Picea abies* L. Karsten),
- tui (*Thuja plicata* D.Don.ex. Lamb.).

W Rogowie próbki gleb pod drzewostanami świerka i tui pobierano na terenie leśnych powierzchni doświadczalnych, pod dębem na terenie nadleśnictwa. Próbkę gleb pobierano według schematu przedstawionego w tabeli 6. Skład granulometryczny poziomów mineralnych gleb podano w tabelach 7 i 8, a charakterystykę drzewostanu i runa występującego na obszarach objętych badaniami w tabeli 9.

Analiza florystyczna (tabela 9) powierzchni badawczych wskazuje, że mimo porównywalnych pod względem wiekowym (około 90 ± 5 lat) jak i stopnia pokrycia – zwarcia gatunków wiodących, różnią się one bogactwem roślinności runa. Dotyczy to zwłaszcza bogatszych florystycznie powierzchni z dębem i świerkiem w Arboretum w Młynanach, gdzie w runie występuje szereg gatunków reprezentujących aspekt wiosenny oraz liczne siewki drzew i krzewów rosnących poza powierzchniami objętymi badaniami.

Tabela 6. Opis próbek gleb pobranych do analiz na terenie LZD Rogów i Arboretum Młynany

| Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | Typ gleby wg WRB | Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | Typ gleby wg WRB |
|--------------------|----------------|----------------|------------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| Rogów | | | | Młynany | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD01 | 5-4 | Ol | Haplic Luvisols | MD01 | 5-4 | Ol | Stagnic Luvisols |
| RD02 | 4-0 | Ofh | | MD02 | 4-0 | Ofh | |
| RD1 | 0-8 | A ₁ | | MD1 | 0-3 | A | |
| RD2 | 8-20 | A ₂ | | MD2 | 3-15 | AE | |
| RD3 | 20-30 | E | | MD3 | 15-50 | E | |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS01 | 7-5 | Ol | Haplic Luvisols | MS01 | 6-4,5 | Ol | Stagni-Albic Luvisols |
| RS02 | 5-1 | Of | | MS02 | 4,5-2 | Of | |
| RS03 | 1-0 | Oh | | MS03 | 2-0 | Oh | |
| RS1 | 0-3 | Aoh | | MS1 | 0-5 | A | |
| RS2 | 3-20 | AE | | MS2 | 5-20 | Bt ₁ | |
| | | | | MS3 | 20-30 | Bhs | |
| | | | | MS4 | 30-50 | Bt ₂ | |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT01 | 3-2 | Ol | Haplic Luvisols | MT01 | 4-3 | Ol | Stagnic Luvisols |
| RT02 | 2-0 | Ofh | | MT02 | 3-1 | Of | |
| RT1 | 0-5 | A ₁ | | MT03 | 1-0 | Oh | |
| RT2 | 5-18 | A ₂ | | MT1 | 0-5 | A | |
| RT3 | 18-40 | E | | MT2 | 5-18 | AE | |
| | | | | MT3 | 18-45 | E | |

Tabela 7. Uziarnienie (%) poziomów mineralnych gleb na terenie LZD Rogów

| Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | Frakcja (mm) | | | | Grupa uziarnienia |
|--------------------|----------------|----------------|--------------|----------|-------|--------|-------------------|
| | | | 1-0,1 | 0,1-0,02 | <0,02 | <0,002 | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD1 | 0-8 | A ₁ | 33 | 40 | 27 | 9 | glp |
| RD2 | 8-20 | A ₂ | 30 | 39 | 31 | 12 | glp |
| RD3 | 20-30 | E | 28 | 43 | 29 | 6 | płg |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS1 | 0-3 | Aoh | 37 | 33 | 30 | 7 | glp |
| RS2 | 3-20 | AE | 33 | 42 | 25 | 2 | płg |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT1 | 0-5 | A ₁ | 39 | 35 | 26 | 9 | glp |
| RT2 | 5-18 | A ₂ | 42 | 34 | 24 | 6 | gpp |
| RT3 | 18-40 | E | 61 | 21 | 18 | 8 | pgm |

Tabela 8. Uziarnienie (%) poziomów mineralnych gleb na terenie Arboretum w Młynanach

| Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | Frakcja (mm) | | | | Grupa uziarnienia |
|--------------------|----------------|-----------------|--------------|----------|-------|--------|-------------------|
| | | | 1-0,1 | 0,1-0,02 | <0,02 | <0,002 | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| MD1 | 0-3 | A | 23 | 37 | 40 | 17 | gsp |
| MD2 | 3-15 | AE | 20 | 39 | 41 | 13 | gsp |
| MD3 | 15-50 | E | 19 | 36 | 45 | 22 | gsp |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| MS1 | 0-5 | A | 25 | 35 | 40 | 14 | gsp |
| MS2 | 5-20 | Bt ₁ | 20 | 36 | 44 | 15 | gsp |
| MS3 | 20-30 | Bhs | 18 | 37 | 45 | 17 | gsp |
| MS4 | 30-50 | Bt ₂ | 19 | 34 | 48 | 26 | gsp |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| MT1 | 0-5 | A | 26 | 33 | 41 | 17 | gsp |
| MT2 | 5-18 | AE | 27 | 34 | 39 | 15 | gsp |
| MT3 | 18-45 | E | 27 | 33 | 40 | 16 | gsp |

Tabela 9. Charakterystyka fitosocjologiczna drzewostanu i runa na powierzchniach badawczych w LZD Rogów i w Arboretum Młynany w sezonie wegetacyjnym 2002

| | LZD Rogów | | | Arboretum Młynany | | | |
|--|-----------|------|-----|-------------------|------|-----|-----|
| | świerk | tuja | dąb | świerk | tuja | dąb | |
| Pokrycie warstwy drzew [%] (a) | 75 | 85 | 75 | 75 | 70 | 65 | |
| Pokrycie warstwy krzewów [%] (b) | 30 | - | 15 | 50 | 20 | 25 | |
| Pokrycie warstwy zielonej [%] (c) | 25 | 10 | 30 | 10 | 10 | 15 | |
| Pokrycie warstwy mszaków [%] (d) | 50 | 5 | 5 | 5 | - | - | |
| Powierzchnia zdjęcia [m ²] | 400 | 400 | 500 | 400 | 300 | 500 | |
| Drzewa | | | | | | | |
| <i>Picea excelsa</i> | a | 3.4 | | | 3.3 | | |
| | b | + | | | +1 | | |
| | c | + | | | + | | |
| <i>Thuja plicata</i> | a | | 4.4 | | | 3.3 | |
| | b | | + | | | + | |
| | c | | r | | | r | |
| <i>Quercus robur</i> | a | | | 3.3 | | | |
| | b | | | + | | | |
| | c | | | r | | | |
| <i>Quercus sesilis</i> | a | | | + | | + | |
| | b | | | + | | | |
| | c | | | r | | | |
| <i>Quercus cerris</i> | a | | | | | 3.3 | |
| | b | | | | | + | |
| | c | | | | | 1.1 | |
| Inne: | | | | | | | |
| <i>Tilia cordata</i> | a | | | + | | | |
| | b | | | + | | | |
| <i>Betula pendula</i> | a | | | + | | | |
| Krzewy | | | | | | | |
| <i>Sambucus nigra</i> | b | + | +1 | · | + | · | +1 |
| <i>Sambucus racemosa</i> | b | + | + | · | · | · | · |
| <i>Corylus avellana</i> | b | · | r | · | + | · | · |
| <i>Padus avium</i> | b | · | · | · | +1 | · | + |
| <i>Crataegus monogyna</i> | b | · | · | · | + | r | 1.1 |
| <i>Lonicera xylosteum</i> | b | · | · | · | r | · | · |
| <i>Berberis vulgaris</i> | b | · | · | · | r | · | · |
| <i>Mahonia agnifolium</i> | b | · | · | · | 1.1 | + | r |
| <i>Rubus ideaus</i> | b | + | · | · | 1.2 | + | · |
| <i>Rubus caesius</i> | b | 1.2 | + | · | + | · | · |
| <i>Ilex sp.</i> | b | · | · | · | r | + | · |
| <i>Euonymus europaeus</i> | b | · | · | · | · | · | r |
| <i>Buxus sempervirens</i> | b | · | · | · | · | · | + |
| <i>Hedera helix</i> | b | · | · | · | r | · | + |
| | c | · | · | · | 2.3 | + | 1.1 |

| Rośliny zielne | | | | | | | |
|--------------------------------|---|-----|-----|---|-----|---|-----|
| <i>Impatiens noli-tangere</i> | c | r | . | r | 1.1 | + | 1.1 |
| <i>Vaccinium myrtillus</i> | c | 1.2 | . | . | . | . | . |
| <i>Oxalis acetosella</i> | c | +1 | 1.1 | . | . | . | . |
| <i>Dryopteris filix-mas</i> | c | + | 1.1 | . | r | . | . |
| <i>Luzula pilosa</i> | c | r | r | + | . | . | . |
| <i>Polygonatum multiflorum</i> | c | . | . | . | . | r | 1.1 |
| <i>Vinea minor</i> | c | . | . | . | + | . | . |
| <i>Poa nemoralis</i> | c | . | . | + | . | . | . |
| <i>Agrostis capillaris</i> | c | r | . | r | r | . | . |
| <i>Ranunculus ficaria</i> | c | . | . | . | . | . | +1 |
| <i>Caryolalis salina</i> | c | . | . | . | . | . | 3.3 |
| <i>Mnium undulatum</i> | d | r | r | r | r | . | . |
| <i>Polytrichum commune</i> | d | r | . | + | r | . | r |
| <i>Dicranum undulatum</i> | d | +1 | . | r | r | . | . |
| <i>Etodon schreberi</i> | d | 2.2 | . | . | . | . | . |

LZD Rogów:

Gatunki towarzyszące na powierzchniach z:

- dębem: *Solidago virgaurea* – r, *Viola riviniana* – r, *Veronica officinalis* – r, *Fragaria vesca* – +, *Ajuga reptans* – r, *Galium boreale* – r, *Galeopsis tetrachit* – r.
- świerkiem: *Agrostis vulgaris* – r, *Solidago virgaurea* – +, *Maianthemum bifolium* –, Siewki: *Abies alba* – r, *Fagus silvetica* – r, *Frangula alnus* – r.
- tują: *Polypodium vulgare* – r, Siewki: *Carpinus betulus* – r, *Acer platanoides* – r, *Corylus avellana* – r

Arboretum Mlynany:

Gatunki towarzyszące na powierzchniach z:

- dębem: *Mycelis muralis* – r, *Arum maculatum* – +, *Ranunculus ficaria* – +, Siewki: *Acer platanoides* – r, *Fraxinus excelsior* – +, *Carpinus betulus* – +.
- świerkiem: *Chelidonium majus* – r, *Pulmonaria obscura* – r, *Galeopsis tetrachit* – +, *Lamium galeobdolon* – r, *Agrostis capillaris* – r, *Mycelis muralis* – r, Siewki: *Acer platanoides* – +, *Carpinus betulus* – R, *Abies alba* – r
- tują: *Asarum europaeum* – r, *Ruscus hypoglossum* – r

Zdjęcia fitosocjologiczne powierzchni badawczych wykonano metodą Braun-Blanqueta, w której uwzględniono stopnie ilościowości i towarzyskości (Szafer i Zarzycki 1997):

- skala stopni ilościowości (pokrycia w %): 5 – 75-100%; 4 – 50-75%; 3 – 25-50%; 2 – 5-25%; 1 – <5%; + – pojedynczo; r – ślad; . – brak,
- skala stopni towarzyskości: 5 – gatunek tworzy duże skupienia (stany), 4 – średnio duże skupienia (kobierce, kolonie), 3 – większe kępy lub średnio duże grupy, 2 – małe kępy lub grupy, 1 – występuje pojedynczo.

3.3. Metodyka badań

W próbkach gleb pobranych z poziomu organicznego (5 powtórzeń) oznaczono:

- zawartość organicznych związków węgla (Corg),
- zawartość azotu ogółem (Nt),
- zawartość fosforu, potasu, wapnia i magnezu.

W próbkach gleb pobranych z poziomów mineralnych (5 powtórzeń) oznaczono:

- pH metodą potencjometryczną,
- zawartość organicznych związków węgla (Corg),
- zawartość azotu ogółem (Nt).

Dla wyseparowanych kwasów huminowych wykonano analizy:

- składu pierwiastkowego,
- właściwości optycznych w zakresie UV-VIS,
- podatności na utlenianie w roztworze nadtlenu wodoru,
- widm w podczerwieni w zakresie $400-4000\text{ cm}^{-1}$,
- widm ^{13}C NMR,
- właściwości termicznych,
- rozdziału chromatograficznego kwasów huminowych na frakcje hydrofilowe i hydrofobowe.

We frakcjach kwasów fulwowych i huminowych oznaczono związki fenolowe. Analizę ilościową i jakościową związków fenolowych przeprowadzono z wykorzystaniem wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej.

3.3.1. Oznaczenia podstawowych właściwości gleb

Oznaczanie zawartości organicznych związków węgla organicznego i azotu ogółem

Zawartość organicznych związków węgla (w skrócie – Corg) i zawartość azotu ogółem (Nt) oznaczono analizatorem Vario Max CNS firmy Elementar (Niemcy). Analizator elementarny Vario Max CNS funkcjonuje na zasadzie wysokotemperaturowego spalania w rurze z dozowaniem tlenu. Powstałe gazy będące produktem spalania oczyszczane są z nie podlegających oznaczeniu gazów zakłócających (np. lotnych chlorowców). Poszczególne objęte oznaczeniem składniki separowane są od siebie za pomocą specjalnych kolumn adsorpcyjnych i kolejno po sobie, w sposób sekwencyjny są oznaczane w detektorze przewodności cieplnej (TCD). Zawartość Corg i Nt wyrażono g/kg s.m. próbki gleby.

Oznaczenie zawartości fosforu, potasu, wapnia i magnezu

Próbki pobrane z poziomu organicznego gleb zmineralizowano na gorąco w mieszaninie stężonych kwasów: azotowego(V), chlorowego(VII) i siarkowego(VI) w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie wykonano oznaczenia zawartości poszczególnych pierwiastków:

- fosforu – metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonu,
- potasu – metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej,
- wapnia – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z dodatkiem lantanu,
- magnezu – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Oznaczenie pH metodą potencjometryczną

Wartość pH gleb poziomów mineralnych oznaczono metodą potencjometryczną w zawieszynie: próbka gleby + H₂O przy stosunku powietrznie suchej gleby do wody równym 1:2,5 (w/v) (Mocek i in. 1997).

3.3.2. Ekstrakcja kwasów huminowych oraz oznaczenie składu frakcyjnego

Ekstrakcję kwasów huminowych (KH) przeprowadzono 0,5 M roztworem NaOH po uprzedniej dekalcytacji 0,05 M HCl. Przebieg ekstrakcji:

- dekalcytacja 0,05 M HCl. Powietrznie suche próbki gleby, zawierające poniżej 50 g/kg węgla zadano 0,05 M HCl w stosunku 1:10 w/v, a dla próbek o zawartości węgla powyżej 50 g/kg stosunek ten wynosił 1:50. Po 24 h dekalcytacji roztwór odwirowano, a pozostałość przemyto wodą destylowaną do odczynu obojętnego;
- ekstrakcja kwasów humusowych. Próbki po dekalcytacji zalano 0,5 M roztworem NaOH w stosunku jak przy dekalcytacji. Ekstrakcję prowadzono 24 h, okazjonalnie mieszając, po czym odwirowano ekstrakt kwasów humusowych (kwasy huminowe i kwasy fulwowe);
- wytrącanie kwasów huminowych. Otrzymany ekstrakt alkaliczny zakwaszono 2 M HCl do pH = 2, następnie po 24 h odwirowano;
- oczyszczanie kwasów huminowych. Otrzymany osad kwasów huminowych wytrząsano z mieszaniną HCl-HF w plastikowych naczyniach przez 24 h, po czym odwirowano. Czynność tą powtarzano trzykrotnie. Po oczyszczeniu osad kwasów huminowych przemyto wodą destylowaną do zaniku reakcji na chlorki i poddano liofilizacji. Próbki otrzymanych kwasów huminowych zawierały do 2% popiołu.

W trakcie ekstrakcji w poszczególnych frakcjach oznaczano zawartość węgla organicznego i azotu – analizatorem TOCN Formacs firmy Skalar (Breda, Holandia):

- $C_{\text{deka}}, N_{\text{deka}}$ – węgiel (azot) w roztworach po dekalcytacji,
- $C_{\text{KH+KF}}, N_{\text{KH+KF}}$ – suma węgla (azotu) kwasów huminowych i fulwowych w ekstraktach otrzymanych 0,5 M NaOH,
- $C_{\text{KF}}, N_{\text{KF}}$ – węgiel (azot) kwasów fulwowych w roztworach, po wytrąceniu kwasów huminowych,
- $C_{\text{KH}}, N_{\text{KH}}$ – węgiel (azot) kwasów huminowych obliczony z różnicy:
- $C(\text{N})_{\text{KH}} = C(\text{N})_{\text{KH+KF}} - C(\text{N})_{\text{KF}}$
- $C_{\text{HUMIN}}, N_{\text{HUMIN}}$ – udział węgla (azotu) humin.

Skład frakcyjny wyrażono w mg/kg s.m. próbki gleby i jako procentowy udział poszczególnych frakcji w puli Corg (Nt).

3.3.3. Analizy kwasów huminowych

Skład pierwiastkowy kwasów huminowych

Skład pierwiastkowy oznaczono autoanalizatorem CHN firmy Perkin-Elmer. Zawartość tlenu wyliczono z różnicy uzyskanej z sumowania zawartości C, H, N i wartości 100%. Wyniki składu pierwiastkowego przedstawiono zarówno w procentach wagowych jak i atomowych w przeliczeniu na substancję bezpopielną. Przedstawienie wyników analizy w procentach atomowych daje lepszy obraz udziału poszczególnych pierwiastków w budowie badanych substancji. Na podstawie składu pierwiastkowego w procentach atomowych obliczono wartości stosunków: H/C, O/C, O/H, N/C oraz stopień utlenienia wewnętrznego wg wzoru (Żdanow 1965):

$$\omega = (2O+3N-H)/C$$

gdzie:

C, H, O, N – zawartość węgla, wodoru, tlenu i azotu.

Spektrometria UV-VIS

Widma UV-VIS wykonano spektrometrem UV-VIS Lambda 20 firmy Perkin-Elmer. Widma w zakresie światła widzialnego wykonano dla 0,02% roztworów kwasów huminowych w 0,1 M roztworze NaOH. Pomiar widm w zakresie UV wykonano po rozcieńczeniu próbek wyjściowych 0,1 M NaOH w stosunku 1:5. Na podstawie wyznaczonych wartości

absorbancji przy długościach fal 280 (A_{280}), 400 (A_{400}), 465 (A_{465}), 600 (A_{600}), 665 nm (A_{665}) obliczono wartości współczynników:

$A_{2/4}$ – stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 465 nm,

$A_{2/6}$ – stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 665 nm,

$A_{4/6}$ – stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 465 i 665 nm,

$\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$ (Kumada 1987).

Podatność kwasów huminowych na chemiczne utlenianie

Pomiary widm KH w zakresie promieniowania VIS można zastosować do oceny ich podatności na utlenianie. Stosunkowo prostą metodą oznaczenia podatności KH na utlenianie jest poddawanie ich działaniu wody utlenionej.

W tym celu przygotowano 0,02% roztwory kwasów huminowych w 0,1 M NaOH, które zadano 1,5% H_2O_2 w stosunku 1:1. Po upływie 24 h wykonano pomiar wartości absorbancji przy długości fal 465 nm. Spadek wartości absorbancji roztworów humianów po reakcji, wyrażony w procentach wyjściowej wartości absorbancji roztworu porównawczego obliczono wg wzoru:

$$\Delta A_u = [(A_0 - A_u) / A_0] \cdot 100\%$$

gdzie:

A_0 – absorbancja roztworu przed utlenieniem,

A_u – absorbancja roztworu po utlenieniu.

Spektrometria w podczerwieni

Widma kwasów huminowych w podczerwieni wykonano w zakresie 400-4000 cm^{-1} , dla tabletek 3 mg KH w 800 mg KBr spektrometrem FTIR Spektrum BX firmy Perkin-Elmer. Do obróbki widm w podczerwieni zastosowano metodę autodekonwolucji stosując filtr zwiężający pasma o wartości $\gamma = 4$ i proces wygładzania, dla którego parametr długości (l) wynosił 85%. Zastosowanie takich parametrów procesu autodekonwolucji pozwoliło na otrzymanie wyraźnych pasm absorpcji danych obszarów i uniknięcie powstawania dodatkowych pasm, które mogłyby prowadzić do błędnej interpretacji widma (Cocozza i Miano 2002, Dębska 2004).

Na podstawie widm w podczerwieni tj. szerokości, intensywności, obecności względnie braku określonych pasm absorpcyjnych, określono różnice w strukturze badanych cząsteczek kwasów huminowych.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma ^{13}C NMR wykonano spektrometrem firmy Bruker AVANC 300 (sonda 7 mm). Na podstawie wyznaczonych powierzchni pod pikami (Wilson 1987, Hayes 1998, Dębska 2004) obliczono udział węgla występującego w połączeniach:

Calkil – węgiel w połączeniach alkilowych (0-45 ppm),

C-O-alkil – węgiel w połączeniach C–O (45-108 ppm),

Car – węgiel połączeń aromatycznych (108-140 ppm),

Clig – węgiel aromatycznych połączeń ligninowych (140-160 ppm),

C-COOH – węgiel grup karboksylowych (160-180 ppm),

oraz parametry:

Calkil/C-O-alkil – stosunek udziału węgla w połączeniach alkilowych do udziału węgla w połączeniach O-alkilowych,

Cal/Car – stosunek udziału węgla połączeń alifatycznych (Calkil+C-O-alkil) do udziału węgla połączeń aromatycznych,

$P = (\text{Clig}/(\text{Car}+\text{Clig})) \cdot 100\%$ – procentowy udział węgla aromatycznych połączeń ligninowych (Clig) w całkowitej puli węgla połączeń aromatycznych (Car+Clig).

Analiza termiczna

Analizę termiczną przeprowadzono derywatografem C systemu Paulik-Paulik-Erdey firmy MOM (Węgry), dla próbek: 40 mg preparatu kwasów huminowych zmieszanych w proporcji 1:9 z Al_2O_3 i ogrzewanych z szybkością $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ w atmosferze powietrza. Na podstawie wyników analizy termicznej wyznaczono:

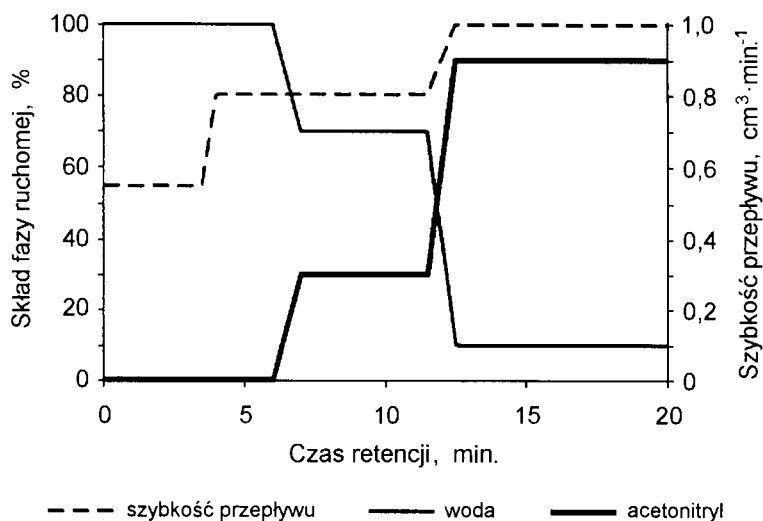
- straty masy próbek, odpowiadające efektom rejestrowanym na krzywej DTA (efekt endotermiczny oznaczono symbolem – endo, I-szy egzotermiczny – egzo1, II-gi egzotermiczny – egzo2 (odpowiednio DTGendo, DTGegzo1, DTGegzo2),
- temperatury maksimum efektów rejestrowanych na krzywych DTA,
- pola powierzchni pod krzywą efektu endotermicznego (DTAendo) i efektów egzotermicznych (DTAegzo1 i DTAegzo2),
- stosunek strat masy próbek w zakresie niskotemperaturowym do strat masy w przedziale wysokotemperaturowym $Z = (\text{DTGendo}+\text{DTGegzo1}/\text{DTGegzo2})$. Wartość tego współczynnika jest wprost proporcjonalna do „alifatyczności” kwasów huminowych (Gonet 1989),
- wartości stosunku pola powierzchni pod krzywą DTA do pola powierzchni pod krzywą DTG dla poszczególnych efektów egzotermicznych ($\text{DTAegzo1}/\text{DTGegzo1}$,

DTAegzo2/DTGegzo2). Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że wartości tych stosunków są proporcjonalne do ciepła spalania próbki (Dziadowiec 1979b, Gonet 1989).

Rozdział chromatograficzny kwasów huminowych na frakcje hydrofilowe i hydrofobowe

Rozdział chromatograficzny wykonano przy pomocy chromatografu cieczowego HPLC Series 200 firmy Perkin–Elmer wyposażonego w detektor DAD (diode array detector). Zastosowano kolumnę analityczną X-Terra C18 o wielkości cząstek 5 μm i wymiarach 250 \times 4,6 mm I.D.

Próbki kwasów huminowych rozpuszczono w 0,01 M NaOH, tak by otrzymać stężenie 2 g/dm³ i pozostawiono na około 24 h. Do rozdziału stosowano eluent o składzie: acetonitryl-woda i gradientowy program elucji (rys. 5). Nastrzyk wynosił 100 μl , detekcję prowadzono przy długości fali 254 nm (Woelki i in. 1997, Preuße i in. 2000, Dębska 2004).

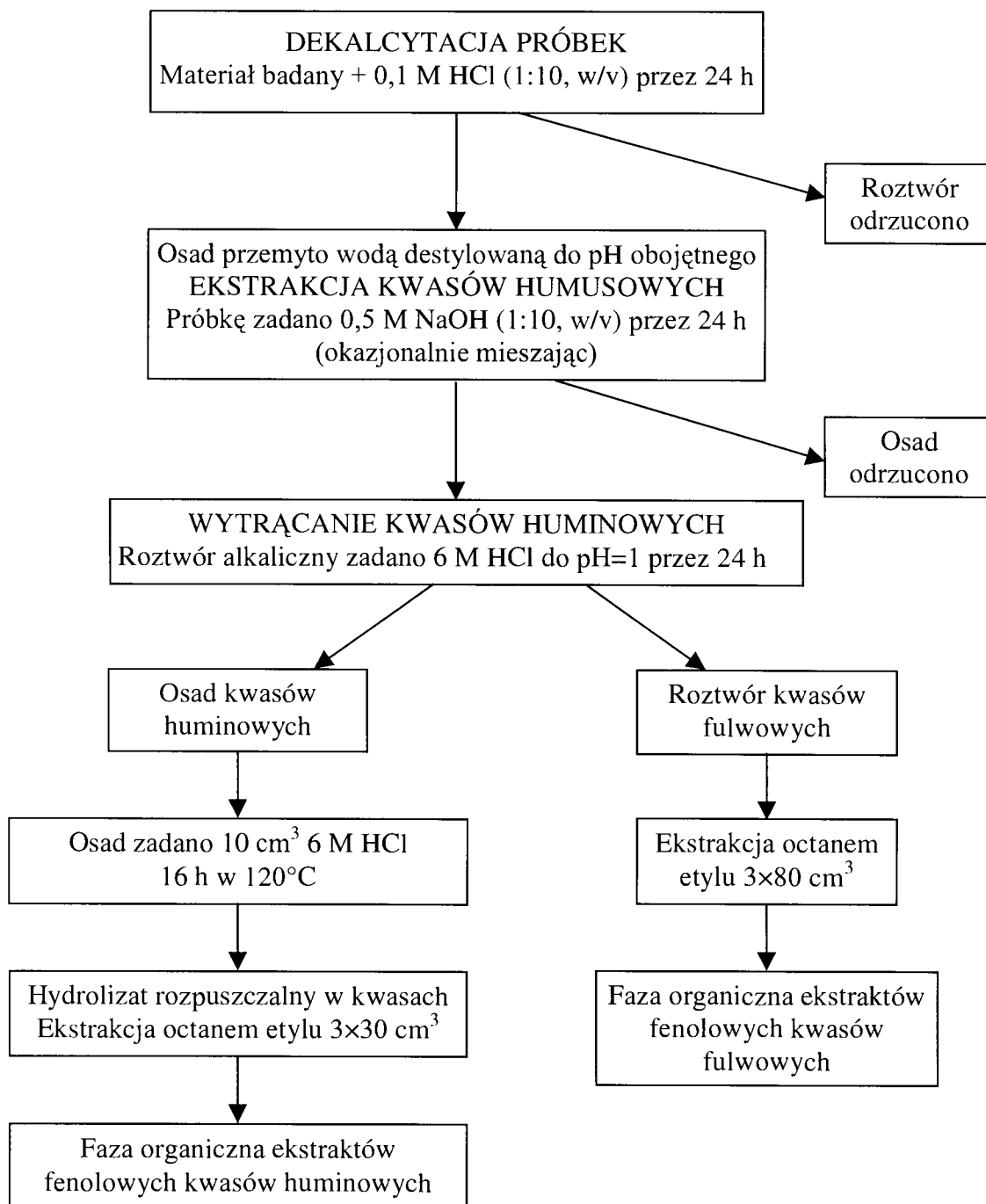


Rys 5. Program gradientowy stosowany do rozdzielania kwasów huminowych

Na podstawie wyznaczonych powierzchni pod pikami obliczono w cząsteczkach kwasów huminowych udział frakcji hydrofilowych (HIL) i frakcji hydrofobowych (HOB-1, HOB-2) oraz parametr $\text{HIL}/(\text{HOB-1}+\text{HOB-2})$.

3.3.4. Oznaczanie związków fenolowych we frakcjach kwasów fulwowych i kwasów huminowych

Ekstrakcję związków fenolowych przeprowadzono wg schematu:



Rys 6. Schemat przebiegu ekstrakcji związków fenolowych

Otrzymaną fazę organiczną ekstraktów fenolowych odparowano do sucha, a następnie rozpuszczono w 5 cm³ CH₃OH.

Rozdział chromatograficzny roztworów zawierających związki fenolowe wykonano przy pomocy chromatografu cieczowego HPLC Series 200 firmy Perkin–Elmer wyposażonego w detektor DAD. Zastosowano kolumnę analityczną firmy Waters X-Terra C18 o wielkości cząstek 5 μm i wymiarach 250 \times 4,6 mm I.D. Przedkolumna zawierała identyczne wypełnienie jak kolumna analityczna. Faza ruchoma składała się z:

eluentu A: $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (84:12:2),

eluentu B: CH_3CN .

Próbki do analizy HPLC przygotowano w wyniku połączenia 1 cm^3 ekstraktu związków fenolowych i 1 cm^3 eluentu A. Nastrzyk wynosił 20 μL . Detekcję prowadzono przy długości fali 254 nm. Zastosowano gradientowy program rozdziału przy przepływie 1 cm^3/min . Początkowy skład fazy ruchomej wynosił 100% eluentu A, stężenie eluentu B rosło liniowo w czasie analizy. Gradient zakończono po 49 min., kiedy zawartość eluentu B wynosiła 10%.

Identyfikację oraz ilościowe oznaczanie związków fenolowych przeprowadzono w oparciu o roztwory wzorcowe związków fenolowych o stężeniu 0,6 g/dm^3 . Wykaz stosowanych wzorców przedstawiono w tabeli 10.

Analizę HPLC roztworów wzorcowych przeprowadzono analogicznie jak w przypadku ekstraktów fenolowych. Na podstawie wyznaczonych powierzchni pod pikami otrzymanych chromatogramów roztworów wzorcowych przy różnych stężeniach wykreślono krzywe wzorcowe zależności powierzchni pików od stężenia. Na podstawie krzywych wzorcowych wyznaczono zawartość ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) związków fenolowych w ekstraktach kwasów huminowych i fulwowych (Hartley i Buchan 1979, Serve i in. 1983, 1984, Howard i in. 1998) oraz obliczono parametry (Kögel 1986, Ziegler i in. 1986, Rumpel i in. 2002):

$V+S+C$ – suma fenoli typu wanilinowego, syryngowego i cynamonowego

gdzie:

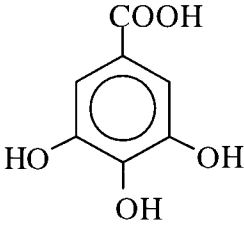
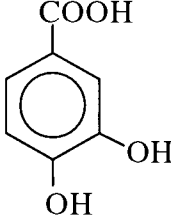
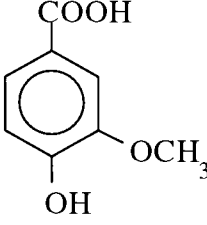
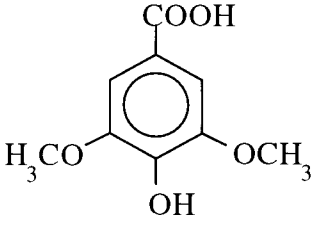
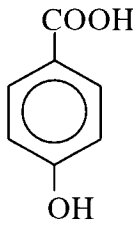
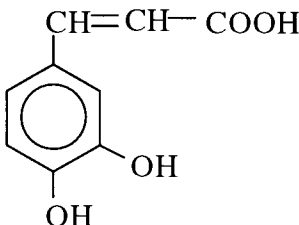
V – suma zawartości aldehydu wanilinowego i kwasu wanilinowego ($AW+KW$),

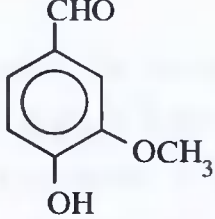
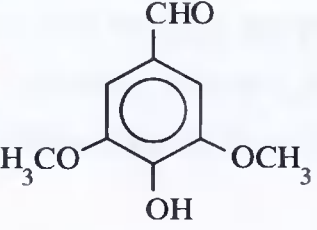
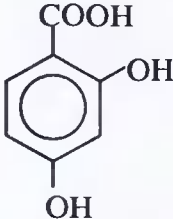
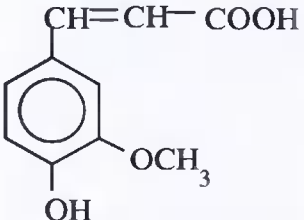
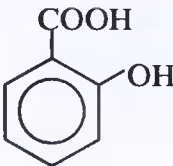
S – suma zawartości aldehydu syryngowego i kwasu syryngowego ($AS+KSR$),

C – suma zawartości kwasu ferulowego i kofeinowego ($KFE+KK$),

KW/AW – stosunek zawartości kwasu wanilinowego do aldehydu wanilinowego.

Tabela 10. Wykaz wzorców stosowanych w analizie jakościowej i ilościowej ekstraktów fenolowych

| Lp. | Nazwa związku | wzór strukturalny | Symbol |
|-----|---|--|--------|
| 1. | kwas galusowy (kwas 3,4,5-trihydroksybenzoesowy) |  | KG |
| 2. | kwas protokatechowy (kwas 3,4-dihydroksybenzoesowy) |  | KP |
| 3. | kwas wanilinowy (kwas 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy) |  | KW |
| 4. | kwas syringowy (kwas 4-hydroksy-3,5-dimetoksybenzoesowy) |  | KSR |
| 5. | kwas p-hydroksybenzoesowy (kwas 4-hydroksybenzoesowy) |  | KHB |
| 6. | kwas kofeinowy (kwas 3,4-dihydroksy-trans-cynamonowy) |  | KK |

| | | | |
|-----|---|--|-----|
| 7. | aldehyd wanilinowy (aldehyd 4-hydrokso-3-metoksobenzoesowy) |  | AW |
| 8. | aldehyd syringowy (aldehyd 4-hydrokso-3,5 dimetoksobenzoesowy) |  | AS |
| 9. | kwas 2,4-dihydroksobenzoesowy |  | KDH |
| 10. | kwas ferulowy (kwas 4-hydrokso-3-metokso-trans-cynamonowy) |  | KFE |
| 11. | kwas salicylowy (kwas 2-hydroksobenzoesowy) |  | KS |

3.3.5. Opracowanie statystyczne wyników

W tabelach przedstawiono wartości średnie z powtórzeń. Do obliczeń odchyłeń standardowych wykorzystano funkcje zaimplementowane w arkuszu kalkulacyjnym MS Excel XP firmy Microsoft. Istotność różnic oznaczanych parametrów w zależności od głębokości pobrania próbek oceniono testem Duncana (w tabelach nie wprowadzono oznaczeń dla różnic oczywistych). Ocenę podobieństw badanych obiektów przeprowadzono metodą analizy skupień. Zależności między badanymi cechami określano za pomocą współczynników korelacji. Powyższe zależności wyznaczono programem statystycznym STATISTICA MS.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

4.1. Podstawowe właściwości gleb

Właściwości poziomów organicznych

Materia organiczna w glebach leśnych akumuluje się głównie w poziomach organicznych (tabele 11 i 12), przy czym podzium surowinowy (Ol) charakteryzował się najwyższymi zawartościami węgla organicznego (Corg). W Rogowie najwyższą zawartość Corg stwierdzono dla próbek pobranych pod świerkiem – 545 g/kg, a w Mlynanach dla próbek – MD01 i MS01, odpowiednio: 476 i 474 g/kg. Warto zwrócić uwagę na fakt, że podzium surowinowy pod dębem w Rogowie i Mlynanach charakteryzował się zbliżonymi zawartościami węgla. W przypadku pozostałych drzewostanów wykazano, że poszczególne podziomy ściółek pochodzących z Rogowa odznaczały się zdecydowanie wyższymi zawartościami węgla organicznego niż próbki pochodzące z Mlynan. Zawartość Corg zmniejszała się wraz z głębokością i w podziumach Ofh (Oh) była nawet o 72,5% (pod dębem w Mlynanach) niższa w porównaniu z zawartością tego składnika w podziumie Ol.

Zmiany zawartości azotu ogółem (Nt) w poziomach organicznych wykazywały zmienne tendencje (tabele 11 i 12). Najwyższą zawartością azotu charakteryzowały się próbki pobrane z podziumu Ol i Of na stanowisku świerka w Rogowie (odpowiednio: 15,9 i 16,9 g/kg). Pod drzewostanami dębu i świerka, zarówno w Rogowie jak i w Mlynanach, stwierdzono niższą zawartość azotu w podziumach Ofh (Oh) w porównaniu z zawartością tego składnika w podziumie Ol. Zawartości Nt w podziumach Ol i Of występujących na stanowisku świerka w Rogowie nie różniły się statystycznie. Nieco odmienne zależności wykazywały próbki pobrane na stanowiskach tui, w Rogowie najwyższą zawartością azotu charakteryzował się podzium Ofh, a w Mlynanach podzium Of. Zbliżone zawartości azotu zaobserwowano w próbkach RD01 i MD01, a także w RT01 i MT01. Jednak w głębszych podziumach na stanowiskach dębu i tui nie stwierdzono takiej zależności.

Konsekwencją zmian zawartości węgla organicznego i azotu są otrzymane wartości stosunku Corg/Nt. Stosunek Corg/Nt w podziumie surowinowym różnicuje badane materiały. Zarówno w Rogowie jak i w Mlynanach najniższym stosunkiem Corg/Nt w podziumie surowinowym charakteryzowała się ściółka pod drzewostanem świerka, a najszerszym pod drzewostanem tui. Ponadto zaobserwowano zbliżone wartości tego stosunku dla próbek RD01 i MD01 oraz dla RS01 i MS01. Z kolei próbki pobrane na stanowisku tui w Rogowie charakteryzowały się znacznie wyższymi wartościami stosunku Corg/Nt niż próbki pochodzące z Mlynan. Wartości stosunku Corg/Nt na ogół malały wraz z głębokością, stąd

też najniższe jego wartości otrzymano dla próbek pobranych z podpoziomów Ofh (Oh). Jedynie na stanowisku świerka w Rogowie wartości stosunku Corg/Nt jakie otrzymano dla podpoziomów Of i Oh były zbliżone.

Najwyższą zawartością fosforu (P) w Rogowie charakteryzował się podpoziom Ol na stanowisku świerka, a w Mlynanach podpoziom Ol na stanowisku dębu (tabele 11 i 12). Analogicznie jak w przypadku zawartości węgla organicznego, zawartość fosforu zmniejszała się wraz z głębokością, za wyjątkiem ściółki na stanowisku tui w Rogowie, gdzie zaobserwowano wzrost jego zawartości. Największy ubytek zawartości fosforu – 38,1% – miał miejsce na stanowisku świerka w Rogowie, a najmniejszy, bo zaledwie 12,3% na stanowisku świerka w Mlynanach. Jednocześnie warto zwrócić uwagę na fakt, że zawartość fosforu w próbkach MS02 i MS03 nie różniła się statystycznie.

Wartości stosunku Corg/P w podpoziomie surowinowym mieściły się w szerokim zakresie: od 441 dla próbki MD01 do 891 dla próbki RT01. Podpoziom Ol i Ofh na stanowisku dębu oraz podpoziom Ol na stanowisku tui w Rogowie charakteryzował się wyższymi wartościami stosunku Corg/P niż miało to miejsce na odpowiadających im stanowiskach w Mlynanach. Należy podkreślić, że wartości tego stosunku zdecydowanie zmniejszały się wraz z głębokością pobrania próbek do analizy. Jedynie w przypadku próbek pobranych na stanowisku świerka w Rogowie otrzymano wyższe wartości stosunku Corg/Nt w podpoziomie Of niż w podpoziomie Ol.

Zawartość potasu (K) w podpoziomach surowinowych analizowanych ściółek kształtowała się w zależności od gatunku drzew (tabele 11 i 12). Mianowicie w Rogowie najwyższą zawartością potasu w podpoziomie Ol charakteryzowała się ściółka pod drzewostanem dębu, niższą pod drzewostanem tui, a najniższą pod drzewostanem świerka. W Mlynanach przedstawiało się to analogicznie, a najniższą zawartością potasu spośród wszystkich omawianych próbek, charakteryzowały się próbki pobrane z poziomu organicznego na stanowisku świerka w Rogowie. Zawartość potasu na wszystkich stanowiskach w Mlynanach wzrastała od poziomu Ol do podpoziomu Ofh i podpoziomu Oh około 2,5-3-krotnie. Odwrotną zależność – spadek zawartości potasu – obserwowano na stanowiskach dębu i tui w Rogowie.

Najwyższą zawartością wapnia (Ca) w podpoziomie surowinowym na stanowiskach w Rogowie charakteryzowała się ściółka pod drzewostanem tui, a najniższą pod drzewostanem świerka (tabela 11). Takie same zależności wykazano w przypadku próbek pochodzących z Mlynan (tabela 12). Z tym, że poziom organiczny na stanowiskach dębu i świerka w Mlynanach charakteryzował się zdecydowanie wyższą zawartością wapnia w porównaniu z zawartością tego pierwiastka w próbkach pobranych w Rogowie na tych

samych stanowiskach. Zawartość wapnia znacznie malała wraz z głębokością pobrania próbek do analizy, przyjmując najniższe wartości w podpoziomach Oh pod drzewostanami świerka: 2,09 g/kg dla próbki RS03 i 2,74 g/kg – MS03, co stanowi zaledwie 24,2% i 20,8% zawartości tego pierwiastka w podpoziomie Ol.

Zmiany zawartości magnezu (Mg) w poszczególnych podpoziomach wykazywały zmienne tendencje (tabele 11 i 12). Podpoziom Oh pod drzewostanem tui w Młynanach charakteryzował się o 71,3% wyższą zawartością tego pierwiastka w porównaniu z podpoziomem Ol, a w Rogowie o 16,7%. W poziomie organicznym na stanowisku dębu w Rogowie stwierdzono spadek zawartości magnezu wraz z głębokością, a w Młynanach próbki pobrane z podpoziomu Ofh charakteryzowały się wyższą zawartością tego pierwiastka niż próbki pobrane z podpoziomu Ol. Zawartość magnezu malała wraz z głębokością w próbkach pobranych z poziomu organicznego na stanowisku świerka w Rogowie. Z kolei w poziomie organicznym na stanowisku świerka w Młynanach zawartość magnezu w podpoziomach Of i Oh była wyższa niż w podpoziomie Ol. Wśród wszystkich próbek pobranych z podpoziomu surowinowego najniższą zawartością magnezu charakteryzowały się próbki RS01 i RT01, a najwyższą – próbka MD01.

Tabela 11. Podstawowe właściwości poziomu organicznego gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Podpoziom | Miąższość (cm) | Corg g/kg | Nt g/kg | Corg/Nt | P g/kg | Corg/P | K g/kg | Ca g/kg | Mg g/kg |
|--------------------|-----------|----------------|-----------|----------|----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | | |
| RD01 | O1 | 5-4 | 474±11 | 11,0±0,5 | 43,1±1,1 | 0,89±0,03 | 536±8 | 3,43±0,06 | 8,85±0,62 | 1,74±0,06 |
| RD02 | Ofh | 4-0 | 204±7 | 9,0±0,4 | 22,7±0,7 | 0,66±0,03 | 309±6 | 1,89±0,05 | 3,50±0,40 | 1,08±0,05 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | | |
| RS01 | O1 | 7-5 | 545±11 | 15,9±0,6 | 34,3±0,6 | 1,13±0,05 | 482±16 | 1,18±0,04 | 8,64±0,64 | 0,97±0,06 |
| RS02 | Of | 5-1 | 484±10 | 16,9±0,6 | 28,6±0,6 | 0,88±0,03 | 550±8 | 0,80±0,03 | 4,01±0,47 | 0,67±0,04 |
| RS03 | Oh | 1-0 | 261±7 | 8,7±0,4 | 30,0±0,8 | 0,70±0,02 | 373±7 | 1,48±0,04 | 2,09±0,20 | 0,59±0,03 |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | | |
| RT01 | O1 | 3-2 | 508±12 | 7,9±0,3 | 64,1±1,6 | 0,57±0,03 | 891±24 | 1,59±0,04 | 20,6±1,5 | 0,96±0,04 |
| RT02 | Ofh | 2-0 | 387±11 | 12,6±0,4 | 30,7±0,5 | 1,04±0,05 | 372±11 | 1,44±0,06 | 13,8±0,8 | 1,12±0,06 |

Tabela 12. Podstawowe właściwości poziomu organicznego gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Podzoiom | Miąższość (cm) | Corg g/kg | Nt g/kg | Corg/Nt | P g/kg | Corg/P | K g/kg | Ca g/kg | Mg g/kg |
|--------------------|----------|----------------|-----------|----------|----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | | |
| MD01 | O1 | 5-4 | 476±13 | 10,4±0,5 | 45,8±1,2 | 1,08±0,06 | 441±15 | 3,09±0,07 | 16,5±0,8 | 2,76±0,10 |
| MD02 | Ofh | 4-0 | 131±7 | 7,6±0,5 | 17,2±0,2 | 0,68±0,04 | 193±5 | 7,58±0,32 | 6,64±0,56 | 3,29±0,16 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | | |
| MS01 | O1 | 6-4,5 | 474±13 | 13,2±0,6 | 35,9±0,7 | 0,73±0,02 | 649±6 | 2,09±0,10 | 13,2±0,6 | 1,45±0,08 |
| MS02 | Of | 4,5-2 | 303±10 | 10,9±0,5 | 27,8±0,8 | 0,65±0,03 | 466±13 | 5,49±0,25 | 5,58±0,56 | 2,52±0,11 |
| MS03 | Oh | 2-0 | 175±4 | 7,4±0,4 | 23,6±0,8 | 0,64±0,02 | 273±8 | 6,63±0,33 | 2,74±0,09 | 2,42±0,08 |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | | |
| MT01 | O1 | 4-3 | 428±8 | 9,0±0,2 | 47,6±0,4 | 0,64±0,04 | 669±29 | 2,79±0,07 | 16,8±1,1 | 1,57±0,06 |
| MT02 | Of | 3-1 | 383±7 | 10,8±0,4 | 35,5±0,8 | 0,83±0,04 | 461±16 | 3,87±0,22 | 16,4±1,1 | 2,41±0,07 |
| MT03 | Oh | 1-0 | 136±6 | 5,4±0,1 | 25,1±0,7 | 0,48±0,02 | 283±15 | 6,80±0,33 | 6,85±0,54 | 2,69±0,07 |

Właściwości poziomów mineralnych

Podstawowe parametry analizowanych próbek pobranych z poziomów mineralnych gleb przedstawiono w tabelach 13 i 14.

Gleby na wszystkich stanowiskach cechowały się odczynem kwaśnym. W Rogowie najwyższymi wartościami pH charakteryzowały się próbki gleby pobrane pod drzewostanem tui. Najwyższą wartość pH stwierdzono na tym stanowisku w poziomie A₁ (0-5 cm) – 4,26 i niższą w poziomach głębszych (A₂, E). Najniższą wartością pH w Rogowie charakteryzowały się próbki gleby poziomu AOh pobrane spod drzewostanu świerka. W Młynanach, podobnie jak w Rogowie, najwyższe wartości pH dla warstw powierzchniowych poziomów mineralnych zanotowano na stanowisku tui, a najniższe na stanowisku świerka. Należy zauważyć, że gleby pod drzewostanem dębu, świerka i tui w Młynanach wykazywały wyższe wartości pH niż próbki gleb pobrane pod odpowiadającymi im drzewostanami w Rogowie.

Zawartości węgla organicznego w warstwach powierzchniowych poziomów mineralnych gleb były zróżnicowane i kształtowały się:

- w Rogowie w zakresie od 37,4 (pod drzewostanem dębu) do 55,3 g/kg (pod drzewostanem świerka),
- w Młynanach od 27,5 (stanowisko dębu) do 66,5 g/kg (stanowisko świerka).

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż warstwy powierzchniowe gleb na stanowisku dębu (RD1) i świerka (RS1) w Rogowie charakteryzowały się wyższymi zawartościami węgla niż odpowiadające im warstwy gleb w Młynanach. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku próbek gleb pod drzewostanami tui. Ponadto zawartość węgla organicznego w poszczególnych poziomach gleb, za wyjątkiem stanowiska świerka w Młynanach, zmniejszała się wraz z głębokością, nawet do 17% jego w warstwie bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym – stanowisko świerka w Rogowie. Pod drzewostanem świerka w Młynanach zaobserwowano wzrost zawartości Corg w warstwie 20-30 cm w porównaniu z jego zawartością w warstwie 5-20 cm. Średnio najwyższą zawartością węgla w poszczególnych poziomach charakteryzowała się gleba na stanowisku tui w Młynanach.

Zawartość azotu ogółem, podobnie jak węgla, zmniejszała się wraz z głębokością pobrania próbek. Najwyższymi zawartościami azotu charakteryzowały się próbki gleby pobrane na stanowisku tui w Młynanach. Zawartości azotu w glebach na pozostałych stanowiskach były zbliżone i kształtowały się w granicach 2,22-2,63 g/kg w warstwie gleby bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym i 0,760-0,909 g/kg w warstwach najgłębszych.

Najwyższe wartości stosunku Corg/Nt otrzymano dla warstw gleby bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym (tabele 13 i 14). W Rogowie najwyższą wartość tego stosunku zanotowano pod drzewostanem świerka, a w Młynanach pod drzewostanem tui. Warto zwrócić uwagę na fakt, że próbki gleb warstwy 0-5 cm pobrane na stanowisku tui w Młynanach i w Rogowie charakteryzowały się bardzo zbliżonymi wartościami tego stosunku. Otrzymano również identyczną wartość stosunku Corg/Nt w poziomie A na stanowiskach dębu i świerka w Młynanach. Na ogół wartości stosunku Corg/Nt próbek gleb w poszczególnych warstwach istotnie różniły się (wyjątkiem są próbki pobrane na stanowisku tui w Rogowie z warstw 0-5 i 5-18) i malały w głąb profili glebowych. Jedynie na stanowisku świerka w Młynanach stwierdzono wyższe wartości stosunku Corg/Nt w warstwie gleby 30-50 cm w porównaniu z wartościami tego stosunku jakie otrzymano dla próbek pobranych z warstw 5-20 i 20-30 cm.

Tabela 13. Podstawowe właściwości poziomów mineralnych gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | pH w H ₂ O | Corg (g/kg) | Nt (g/kg) | Corg/Nt |
|--------------------|----------------|----------------|-----------------------|-------------|-----------|----------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| RD1 | 0-8 | A ₁ | 4,11±0,03 | 37,4±2,2 | 2,63±0,13 | 14,2±0,3 |
| RD2 | 8-20 | A ₂ | 3,84±0,03 | 11,7±0,9 | 1,09±0,09 | 10,7±0,6 |
| RD3 | 20-30 | E | 3,84±0,02 | 6,6±0,4 | 0,90±0,06 | 7,3±0,1 |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| RS1 | 0-3 | AOh | 3,39±0,02 | 55,3±3,5 | 2,22±0,19 | 24,9±1,3 |
| RS2 | 3-20 | AE | 3,89±0,03 | 9,4±0,8 | 0,81±0,07 | 11,6±0,5 |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| RT1 | 0-5 | A ₁ | 4,26±0,04 | 45,2±3,7 | 2,47±0,16 | 18,3±0,8 |
| RT2 | 5-18 | A ₂ | 4,00±0,03 | 20,2±2,6 | 1,25±0,08 | 16,2±1,6 |
| RT3 | 18-50 | E | 4,05±0,03 | 9,0±0,6 | 0,76±0,05 | 11,8±0,2 |

Tabela 14. Podstawowe właściwości poziomów mineralnych gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Głębokość (cm) | Poziom | pH w H ₂ O | Corg (g/kg) | Nt (g/kg) | Corg/Nt |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------------|-------------|-----------|----------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| MD1 | 0-3 | A | 4,42±0,04 | 27,5±3,0 | 2,39±0,10 | 11,5±1,1 |
| MD2 | 5-15 | AE | 4,23±0,04 | 16,1±1,5 | 1,65±0,10 | 9,8±0,6 |
| MD3 | 15-50 | E | 4,59±0,05 | 8,0±0,6 | 0,91±0,05 | 8,8±0,3 |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| MS1 | 0-5 | A | 4,32±0,03 | 29,3±2,0 | 2,54±0,13 | 11,5±0,6 |
| MS2 | 5-20 | Bt ₁ | 4,26±0,03 | 11,7±0,7 | 1,44±0,08 | 8,1±0,4 |
| MS3 | 20-30 | Bhs | 4,15±0,02 | 14,6±0,7 | 1,56±0,09 | 9,3±0,2 |
| MS4 | 30-50 | Bt ₂ | 4,37±0,03 | 8,6±0,5 | 0,86±0,05 | 10,0±0,2 |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| MT1 | 0-5 | A | 4,85±0,04 | 66,5±3,2 | 3,59±0,14 | 18,5±0,5 |
| MT2 | 5-18 | AE | 4,26±0,04 | 23,7±1,2 | 1,86±0,07 | 12,7±0,6 |
| MT3 | 18-45 | E | 4,17±0,03 | 13,5±0,6 | 1,44±0,06 | 9,4±0,5 |

4.2. Skład frakcyjny próchnicy

4.2.1. Zawartość i udział węgla we frakcjach próchnicy

Zawartość i udział procentowy poszczególnych frakcji węgla organicznego przedstawiono w tabelach 15 i 16.

W próbkach gleb pobranych w Rogowie, poziom organiczny na stanowisku tui charakteryzował się wyższą, niż pod drzewostanem dębu i świerka, zawartością węgla w roztworach po dekalcytacji (C_{deka}). Istotne różnice zawartości C_{deka} między podpoziomami organicznymi wykazano na stanowisku dębu i świerka, z tym że pod drzewostanem tego ostatniego zawartość C_{deka} w próbkach podpoziomu Of i Oh była zbliżona. Zawartość C_{deka} w poziomach mineralnych gleb była kilkakrotnie, a nawet 16-krotnie – stanowisko tui – niższa w porównaniu z zawartością tej frakcji węgla w poziomie organicznym i nie zależała od głębokości z jakiej pobierano próbki do analizy.

Najwyższą zawartością frakcji C_{deka} wśród próbek pobranych na terenie Arboretum w Młynanach, podobnie jak w Rogowie, charakteryzowały się próbki pobrane z podpoziomów Ol i Of na stanowisku tui. Wykazano spadek zawartości frakcji C_{deka} wraz z głębokością pobrania próbek do analizy, osiągając w najgłębszych warstwach zaledwie 3% początkowej zawartości tej frakcji. Jedynie próbki pobrane z poziomu organicznego na stanowisku tui charakteryzowały się wyższą zawartością C_{deka} w podpoziomie Of niż Oh. Porównując zawartość węgla w roztworach po dekalcytacji między tymi samymi gatunkami drzew zaobserwowano, że na ogół próbki pobrane w Rogowie charakteryzowały się wyższymi zawartościami tej frakcji węgla niż próbki pochodzące z Młynan.

Zawartość frakcji węgla kwasów huminowych (C_{KH}) w poszczególnych poziomach na stanowiskach świerka i dębu w Rogowie była wyższa niż w próbkach pobranych w Młynanach, przy czym próbki pobrane na stanowisku świerka w Rogowie, charakteryzowały się najwyższą zawartością tej frakcji węgla. W próbkach poziomu organicznego występującego pod drzewostanami, w których wyodrębniono dwa podpoziomy – Ol i Ofh – podpoziom Ofh charakteryzował się istotnie niższą zawartością frakcji węgla kwasów huminowych w porównaniu z poziomem Ol. Zawartość C_{KH} w próbkach pobranych pod drzewostanami świerka (Rogów, Młynany) i tui na terenie Młynan, była najwyższa w podpoziomie Of. Zawartość frakcji węgla kwasów huminowych w poziomach mineralnych była znacznie niższa niż w poziomie organicznym i zmniejszała się wraz z głębokością pobrania próbek.

Próbki pobrane z poziomu organicznego na stanowisku świerka i dębu w Rogowie charakteryzowały się również wyższymi zawartościami frakcji węgla kwasów fulwowych niż odpowiadające im próbki pochodzące z Młynan. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku drzewostanu tui. W próbkach gleb pobranych na stanowiskach dębu (Rogów, Młynany) i świerka w Młynanach wykazano spadek zawartości frakcji C_{KF} w głąb profilu glebowego. Pod drzewostanami tui zanotowano wzrost zawartości tej frakcji węgla w podpoziomie Of (Ofh) w porównaniu z zawartością C_{KF} w podpoziomie Ol, a w głębszych poziomach jej spadek. Dla próbek pochodzących z Rogowa najwyższe zawartości frakcji C_{KF} otrzymano w podpoziomach Ol na stanowisku dębu i świerka. W Młynanach najwyższą zawartością C_{KF} charakteryzowały się próbki pobrane z podpoziomu Of pod drzewostanem tui.

Konsekwencją zmian zawartości frakcji C_{KH} i frakcji C_{KF} są obliczone wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} jakie otrzymano dla próbek pobranych z poziomu organicznego były znacznie wyższe w porównaniu z wartościami tego stosunku jakie otrzymano dla próbek pobranych z poziomów mineralnych gleb. Najwyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} charakteryzował się poziom organiczny występujący na stanowiskach świerka. Na stanowisku świerka w Rogowie zanotowano ponad dwukrotną przewagę frakcji kwasów huminowych nad frakcją kwasów fulwowych, a w Młynanach stosunek C_{KH}/C_{KF} przyjmował wartości od 1,53 (podpoziom Ol) do 1,97 – podpoziom Of. Zaobserwowano, że na ogół wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} w poziomie organicznym, charakteryzowały się podpoziomy o większym stopniu humifikacji (Of, Oh lub Ofh). W warstwach gleby poniżej poziomu organicznego wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} malały wraz z głębokością pobrania próbek niezależnie od gatunku drzewostanu i miejsca pobrania próbek.

Inaczej niż zawartość kształtował się udział procentowy C_{deka} , C_{KH} i C_{KF} w puli węgla organicznego. Udział węgla w roztworach po dekalcytacji był generalnie niższy w poziomie organicznym w porównaniu z udziałem tej frakcji węgla w poziomach mineralnych gleby. Warto zwrócić uwagę na fakt, że próbki gleby na stanowisku świerka w Młynanach charakteryzowały się wzrostem udziału omawianej frakcji w warstwach gleby do 20 cm, następnie jej udział spadał w warstwie 20-30 cm i dalej utrzymywał się na stałym poziomie.

Udział frakcji węgla kwasów huminowych był zdecydowanie wyższy niż udział frakcji węgla w roztworach po dekalcytacji. Najniższym udziałem frakcji C_{KH} na wszystkich stanowiskach charakteryzował się podpoziom surowinowy (Ol). Na ogół udział węgla frakcji kwasów huminowych w poziomach mineralnych był wyższy bądź równy jego zawartości w podpoziomie Oh (Ofh). Jedynie próbki gleb pobrane w Młynanach na stanowisku dębu

z warstw od 3 do 50 cm i na stanowisku świerka z warstw od 20 do 50 cm charakteryzowały się istotnie niższym udziałem C_{KH} w porównaniu z udziałem tej frakcji węgla w poziomach: A i Ofh – stanowisko dębu oraz Bt₁, A, Oh i Of – stanowisko świerka.

Udział frakcji węgla kwasów fulwowych, podobnie jak frakcji C_{KH} , przyjmował najniższe wartości dla próbek pobranych z podpoziomu Ol (7,4-10,8% w Rogowie i 5,1-9,9% w Młynanach) i na ogół wzrastał wraz z głębokością pobrania próbek do analizy. Najwyższym udziałem węgla kwasów fulwowych charakteryzowały się więc próbki gleby z warstw głębszych.

Konsekwencją niskiego udziału frakcji kwasów huminowych i fulwowych w próbkach pobranych z poziomu organicznego był wysoki w nich udział humin sięgający nawet do 84,8% (podpoziom Ol, stanowisko świerka – Młynany). Udział humin w poziomach mineralnych mieścił się w granicach od 21,1% – stanowisko dębu – Rogów, poziom E do 60,9% stanowisko świerka – Młynany, poziom Bhs.

Tabela 15. Zawartość i udział węgla we frakcjach próchnicy gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | C _{deka} | C _{KH} | C _{KF} | C _{KH} /C _{KF} | C _{deka} | C _{KH} | C _{KF} | C _{HUMIN} |
|---------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | | mg/kg | | | | % Corg | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| RD01 | OI | 17265 <i>c</i> | 83020 <i>d</i> | 51300 <i>e</i> | 1,62 <i>d</i> | 3,6 <i>a</i> | 17,5 <i>a</i> | 10,8 <i>a</i> | 68,1 <i>e</i> |
| RD02 | Ofh | 5575 <i>b</i> | 43325 <i>c</i> | 27115 <i>d</i> | 1,60 <i>d</i> | 2,7 <i>a</i> | 21,2 <i>b</i> | 13,3 <i>b</i> | 62,8 <i>d</i> |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 1228 <i>a</i> | 8484 <i>b</i> | 7676 <i>c</i> | 1,11 <i>c</i> | 3,3 <i>a</i> | 22,7 <i>bc</i> | 20,5 <i>e</i> | 53,5 <i>c</i> |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 1427 <i>a</i> | 2315 <i>a</i> | 3169 <i>b</i> | 0,73 <i>a</i> | 12,2 <i>b</i> | 19,8 <i>ab</i> | 27,1 <i>d</i> | 40,9 <i>b</i> |
| RD3 | E (20-30) | 1142 <i>a</i> | 1911 <i>a</i> | 2153 <i>a</i> | 0,89 <i>b</i> | 17,3 <i>c</i> | 29,0 <i>d</i> | 32,6 <i>e</i> | 21,1 <i>a</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| RS01 | OI | 11540 <i>c</i> | 102750 <i>e</i> | 50250 <i>e</i> | 2,04 <i>b</i> | 2,1 <i>c</i> | 18,9 <i>a</i> | 9,2 <i>a</i> | 69,8 <i>e</i> |
| RS02 | Of | 4240 <i>b</i> | 131790 <i>d</i> | 44010 <i>d</i> | 2,99 <i>d</i> | 0,9 <i>a</i> | 27,2 <i>bc</i> | 9,1 <i>a</i> | 62,8 <i>d</i> |
| RS03 | Oh | 4425 <i>b</i> | 82550 <i>c</i> | 29730 <i>c</i> | 2,78 <i>d</i> | 1,7 <i>b</i> | 31,6 <i>c</i> | 11,4 <i>b</i> | 55,3 <i>c</i> |
| RS1 | AOh (0-3) | 1208 <i>a</i> | 19000 <i>b</i> | 8200 <i>b</i> | 2,32 <i>c</i> | 2,2 <i>c</i> | 34,4 <i>d</i> | 14,8 <i>c</i> | 48,6 <i>b</i> |
| RS2 | AE (3-20) | 979 <i>a</i> | 2256 <i>a</i> | 2384 <i>a</i> | 0,95 <i>a</i> | 10,4 <i>d</i> | 24,0 <i>b</i> | 25,4 <i>d</i> | 40,2 <i>a</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| RT01 | OI | 20865 <i>b</i> | 63205 <i>e</i> | 37595 <i>e</i> | 1,68 <i>c</i> | 4,1 <i>ab</i> | 12,4 <i>a</i> | 7,4 <i>a</i> | 76,1 <i>e</i> |
| RT02 | Ofh | 18520 <i>b</i> | 50815 <i>d</i> | 45985 <i>d</i> | 1,11 <i>b</i> | 4,8 <i>b</i> | 13,1 <i>a</i> | 11,9 <i>b</i> | 70,2 <i>d</i> |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 1380 <i>a</i> | 14490 <i>c</i> | 9320 <i>c</i> | 1,55 <i>c</i> | 3,1 <i>a</i> | 32,1 <i>c</i> | 20,6 <i>c</i> | 44,2 <i>c</i> |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 1243 <i>a</i> | 5681 <i>b</i> | 5403 <i>b</i> | 1,05 <i>b</i> | 6,2 <i>c</i> | 28,1 <i>b</i> | 26,7 <i>d</i> | 39,0 <i>b</i> |
| RT3 | E (18-40) | 1443 <i>a</i> | 2318 <i>a</i> | 3034 <i>a</i> | 0,76 <i>a</i> | 16,0 <i>d</i> | 25,8 <i>b</i> | 33,7 <i>e</i> | 24,5 <i>a</i> |

Tabela 16. Zawartość i udział węgla we frakcjach próchnicy gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Mlynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | C _{deka} | C _{KH} | C _{KF} | C _{KH} /C _{KF} | C _{deka} | C _{KH} | C _{KF} | C _{HUMIN} |
|--------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | | mg/kg | | | | % Corg | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| MD01 | Ol | 13110 | 65630 | 47010 | 1,40 <i>d</i> | 2,8 <i>a</i> | 13,8 <i>a</i> | 9,9 <i>a</i> | 73,5 <i>d</i> |
| MD02 | Ofh | 4555 | 34565 | 23435 | 1,47 <i>e</i> | 3,5 <i>b</i> | 26,4 <i>c</i> | 17,9 <i>b</i> | 52,2 <i>c</i> |
| MD1 | A (0-3) | 1150 | 6994 | 7126 | 0,98 <i>c</i> | 4,2 <i>c</i> | 25,4 <i>c</i> | 25,9 <i>c</i> | 44,5 <i>a</i> |
| MD2 | AE (3-15) | 664 | 2668 | 4460 | 0,60 <i>b</i> | 4,1 <i>bc</i> | 16,6 <i>b</i> | 27,7 <i>c</i> | 51,6 <i>bc</i> |
| MD3 | E (15-50) | 457 | 1041 | 2623 | 0,40 <i>a</i> | 5,7 <i>d</i> | 13,0 <i>a</i> | 32,8 <i>d</i> | 48,5 <i>b</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| MS01 | Ol | 10660 | 36910 | 24170 | 1,53 <i>e</i> | 2,3 <i>b</i> | 7,8 <i>a</i> | 5,1 <i>a</i> | 84,8 <i>f</i> |
| MS02 | Of | 4465 | 67295 | 34225 | 1,97 <i>g</i> | 1,5 <i>a</i> | 22,2 <i>c</i> | 11,3 <i>b</i> | 65,0 <i>e</i> |
| MS03 | Oh | 3410 | 47640 | 27920 | 1,71 <i>f</i> | 2,0 <i>ab</i> | 27,2 <i>d</i> | 16,0 <i>c</i> | 54,8 <i>c</i> |
| MS1 | A (0-5) | 1129 | 7378 | 6766 | 1,09 <i>d</i> | 3,9 <i>d</i> | 25,2 <i>d</i> | 23,1 <i>d</i> | 47,8 <i>b</i> |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 749 | 4008 | 4416 | 0,91 <i>c</i> | 6,4 <i>e</i> | 34,3 <i>e</i> | 37,7 <i>f</i> | 21,6 <i>a</i> |
| MS3 | Bhs (20-30) | 491 | 2018 | 3198 | 0,63 <i>b</i> | 3,4 <i>c</i> | 13,8 <i>b</i> | 21,9 <i>d</i> | 60,9 <i>d</i> |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 313 | 1032 | 2272 | 0,45 <i>a</i> | 3,6 <i>cd</i> | 12,0 <i>b</i> | 26,4 <i>e</i> | 58,0 <i>cd</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| MT01 | Ol | 16465 | 65335 | 41825 | 1,56 <i>c</i> | 3,9 <i>bc</i> | 15,3 <i>a</i> | 9,8 <i>a</i> | 71,0 <i>d</i> |
| MT02 | Of | 28045 | 74760 | 50000 | 1,50 <i>c</i> | 7,3 <i>d</i> | 19,5 <i>b</i> | 13,1 <i>b</i> | 60,1 <i>c</i> |
| MT03 | Oh | 4743 | 31498 | 19103 | 1,65 <i>d</i> | 3,5 <i>b</i> | 23,2 <i>b</i> | 14,0 <i>b</i> | 59,3 <i>bc</i> |
| MT1 | A (0-5) | 1484 | 14928 | 12000 | 1,24 <i>b</i> | 2,2 <i>a</i> | 22,4 <i>b</i> | 18,0 <i>c</i> | 57,4 <i>b</i> |
| MT2 | AE (5-18) | 899 | 6746 | 5694 | 1,18 <i>b</i> | 3,8 <i>b</i> | 28,5 <i>c</i> | 24,0 <i>d</i> | 43,7 <i>a</i> |
| MT3 | E (18-45) | 578 | 3738 | 3366 | 1,11 <i>a</i> | 4,3 <i>c</i> | 27,7 <i>c</i> | 24,9 <i>d</i> | 43,1 <i>a</i> |

4.2.2. Zawartość i udział azotu we frakcjach próchnicy

W poszczególnych frakcjach materii organicznej oznaczono zawartość azotu i obliczono jego udział w puli Nt (tabele 17 i 18).

Wykazano, że poziomy organiczne charakteryzowały się wyższymi zawartościami frakcji N_{deka} , N_{KH} i N_{KF} niż próbki pobrane z poziomów mineralnych gleb. Poziomy organiczne pod drzewostanami dębu i świerka w Rogowie charakteryzowały się wyższymi zawartościami azotu w roztworach po dekalcytacji niż odpowiadające im próbki pochodzące z Młynan. Natomiast próbki pobrane w Rogowie z poziomów mineralnych wykazywały niższe niż w Młynanach zawartości tej frakcji. Zawartość frakcji N_{deka} w poziomach mineralnych malała wraz z głębokością pobrania próbek, poza próbkami pobranymi pod drzewostanem dębu w Rogowie i świerka w Młynanach.

Zawartość frakcji azotu kwasów huminowych i azotu kwasów fulwowych była wyższa niż zawartość frakcji azotu w roztworach po dekalcytacji, przy czym frakcja N_{KH} przyjmowała wartości najwyższe. Wykazano, że w Rogowie najwyższą zawartością frakcji N_{KH} charakteryzował się poziom organiczny pod drzewostanem świerka, a najniższą pod drzewostanem tui. Warto zaznaczyć, że taką samą zależność wykazano w przypadku zawartości frakcji N_{KF} . Ponadto zmiany zawartości obu frakcji w poziomie organicznym, zarówno w Rogowie jak i w Młynanach, zależały od gatunku drzewostanu. Na stanowisku świerka i tui wyższą zawartością frakcji N_{KH} i N_{KF} charakteryzowały się próbki pobrane z podpoziomu Of (Ofh) niż podpoziomu Ol. Natomiast w próbkach pobranych z poziomu organicznego na stanowiskach dębu (Rogów, Młynany) zawartość frakcji N_{KF} utrzymywała się na stałym poziomie, a zawartość frakcji N_{KH} wykazywała w zależności od pochodzenia tendencje spadkowe, bądź utrzymywała się na stałym poziomie. Zawartości frakcji N_{KH} i N_{KF} w próbkach poziomów mineralnych gleb malały wraz z głębokością. Przy czym należy zauważyć, że poziomy mineralne gleb na stanowiskach tui charakteryzowały się najwyższymi zawartościami obu frakcji w poszczególnych warstwach gleby.

Parametrem najlepiej obrazującym zmiany zawartości frakcji N_{KH} i N_{KF} jest wartość stosunku $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$. Stwierdzono, że w poziomie organicznym udział frakcji azotu kwasów huminowych był znacznie wyższy niż udział frakcji azotu kwasów fulwowych (wartość stosunku $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$ w zakresie od 1,86 do 3,47). Wartości stosunku $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$ w próbkach pobranych z poziomów mineralnych gleb na ogół malały wraz z głębokością, uzyskując na stanowisku świerka i dębu w Młynanach wartości nawet poniżej jedności, natomiast w poziomach organicznych wartości tego stosunku zmieniały się w zależności od gatunku drzewostanu i od miejsca pobrania próbek. W poziomie organicznym pod drzewostanem tui

w Rogowie odnotowano spadek wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} w głąb profilu, podczas gdy wartość tego stosunku w poszczególnych podpoziomach na stanowisku dębu i świerka nie wykazywała istotnych statystycznie różnic. Z kolei w poziomie organicznym gleb w Młynanach spadek wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} wraz z głębokością stwierdzono na stanowisku dębu i tui, z tym że w przypadku tui, wartości jakie otrzymano dla podpoziomów Of i Oh nie wykazały różnic statystycznie istotnych. W próbkach poziomu organicznego pobranych na stanowisku świerka najwyższą wartość N_{KH}/N_{KF} zanotowano dla podpoziomu Of, a najniższą dla Ol.

Udział poszczególnych frakcji azotu w puli Nt, podobnie jak w przypadku frakcji węgla, kształtował się odmiennie niż ich zawartość. Frakcja N_{deka} stanowiła spośród wyznaczonych frakcji najmniejszy udział procentowy, który mieścił się w przedziale od 1,8 do 12,5%. Udział frakcji N_{deka} był najwyższy w poziomie organicznym na stanowisku tui w Młynanach przyjmując wartości w podpoziomach Ol i Of – odpowiednio 11,5 i 12,5% – i 6,6% w podpoziomie epihumusowym. Na stanowisku tui w Rogowie zanotowano, wyższy udział frakcji węgla po dekalcytacji w podpoziomie Ofh niż w Ol. Na stanowiskach dębu i świerka (Rogów, Młynany) najwyższym udziałem N_{deka} charakteryzował się podpoziom Ol.

Udział frakcji N_{KH} w próbkach gleb pobranych w Rogowie mieścił się w granicach od 16,9 – poziom E, stanowisko dębu do 45,9% – podpoziom Ofh, stanowisko dębu. W Młynanach udział tej frakcji azotu kształtował się w granicach od 11,0% – poziom Bhs, stanowisko świerka do 38,6% – podpoziom Oh, stanowisko świerka. Na ogół wyższym udziałem N_{KH} charakteryzowały się próbki pobrane z poziomów organicznych badanych gleb. Zaobserwowano również, że w próbkach gleb pobranych z poziomów mineralnych następuje obniżanie się udziału N_{KH} wraz z głębokością.

Udział frakcji azotu kwasów fulwowych był wyższy niż udział frakcji N_{deka} , ale generalnie niższy niż udział frakcji N_{KH} i mieścił się w zakresie od 6,8-23,4%. Najmniejszym udziałem tej frakcji azotu charakteryzowały się próbki podpoziomu Ol, wyjątek stanowiły próbki pobrane na stanowisku świerka w Rogowie, w których nie stwierdzono istotnych różnic udziału N_{KF} w między podpoziomami Ol i Of. Należy podkreślić, że w poziomach mineralnych nie stwierdzono jednoznacznych tendencji zmian udziału frakcji N_{KF} w zależności od głębokości pobrania próbek gleb do analizy.

Konsekwencją zmian udziału azotu frakcji kwasów huminowych, kwasów fulwowych i udziału azotu w roztworach po dekalcytacji były zmiany udziału azotu frakcji humin. Najwyższym udziałem frakcji N_{HUMIN} w Rogowie charakteryzował się podpoziom Ol na stanowisku tui, a w Młynanach również podpoziom Ol, ale na stanowisku świerka.

W poziomach organicznych, za wyjątkiem stanowiska dębu w Młynanach, stwierdzono spadek udziału frakcji N_{HUMIN} wraz z głębokością. Nie wykazano jednoznacznych tendencji zmian udziału frakcji azotu humin w poziomach mineralnych analizowanych gleb.

Tabela 17. Zawartość i udział azotu we frakcjach próchnicy gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | N_{deka} | N_{KH} | N_{KF} | N_{KH}/N_{KF} | N_{deka} | N_{KH} | N_{KF} | N_{HUMIN} |
|--------------------|-------------------------|------------|----------|----------|-----------------|------------|----------|----------|-------------|
| | | mg/kg | | | | % Nt | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| RD01 | OI | 690c | 4040d | 1180d | 3,42d | 6,3c | 36,7c | 10,7a | 46,3b |
| RD02 | Ofh | 405b | 4130d | 1190d | 3,47d | 4,5b | 45,9d | 13,2b | 36,4a |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 46a | 699c | 429c | 1,63c | 1,8a | 26,6b | 16,3c | 55,3d |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 42a | 288b | 196b | 1,47b | 3,9b | 26,4b | 18,0c | 51,7c |
| RD3 | E (20-30) | 44a | 152a | 130a | 1,17a | 4,9b | 16,9a | 14,4ac | 63,8e |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| RS01 | OI | 985e | 4375d | 1585d | 2,76c | 6,2b | 27,5b | 10,0a | 56,3c |
| RS02 | Of | 420d | 5215e | 1785e | 2,92c | 2,5a | 30,9b | 10,6a | 56,0c |
| RS03 | Oh | 255c | 2820c | 1060c | 2,66bc | 2,9a | 32,4b | 12,2b | 52,5b |
| RS1 | AOh (0-3) | 45b | 880b | 400b | 2,20b | 2,0a | 39,6c | 18,0c | 40,4a |
| RS2 | AE (3-20) | 28a | 189a | 131a | 1,44a | 3,5a | 23,3a | 16,2c | 57,0c |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| RT01 | OI | 428c | 1830d | 570d | 3,21e | 5,4b | 23,2a | 7,2a | 64,2d |
| RT02 | Ofh | 1120d | 2960e | 1320e | 2,24d | 8,9c | 23,5a | 10,5b | 57,1c |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 71b | 909c | 472c | 1,93c | 2,9a | 36,8c | 19,1c | 41,2a |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 36a | 397b | 276b | 1,44b | 2,8a | 31,8b | 22,1d | 43,3ab |
| RT3 | E (18-40) | 44a | 192a | 178a | 1,08a | 5,8b | 25,3a | 23,4d | 45,5b |

Tabela 18. Zawartość i udział azotu we frakcjach próchnicy gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | N _{deka} | N _{KH} | N _{KF} | N _{KH} /N _{KF} | N _{deka} | N _{KH} | N _{KF} | N _{HUMIN} |
|--------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | | mg/kg | | | | % Nt | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| MD01 | OI | 655e | 3925e | 1275d | 3,08e | 6,3c | 37,7c | 12,3a | 43,7a |
| MD02 | Ofh | 340d | 2650d | 1270d | 2,09d | 4,5b | 34,9c | 16,7b | 43,9a |
| MD1 | A (0-3) | 91c | 715c | 389c | 1,84c | 3,8ab | 29,9b | 16,3b | 50,0b |
| MD2 | AE (3-15) | 57b | 318b | 306b | 1,04b | 3,5ab | 19,3a | 18,5b | 58,7c |
| MD3 | E (15-50) | 27a | 167a | 201a | 0,83a | 3,0a | 18,4a | 22,1c | 56,5c |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| MS01 | OI | 798e | 1665f | 895f | 1,86c | 6,1c | 12,6a | 6,8a | 74,5f |
| MS02 | Of | 415d | 3600g | 1680g | 2,14e | 3,8ab | 33,0d | 15,4b | 47,8b |
| MS03 | Oh | 281c | 2860e | 1420e | 2,01d | 3,8ab | 38,6e | 19,2c | 38,4a |
| MS1 | A (0-5) | 104b | 709d | 379d | 1,87c | 4,1b | 27,9c | 14,9b | 53,1c |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 68a | 407c | 321c | 1,27b | 4,7b | 28,3c | 22,3c | 44,7b |
| MS3 | Bhs (20-30) | 49a | 171b | 242b | 0,71a | 3,1a | 11,0a | 15,5b | 70,4e |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 40a | 131a | 182a | 0,72a | 4,7b | 15,2b | 21,2c | 58,9d |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| MT01 | OI | 1030d | 2500e | 980d | 2,55c | 11,5c | 27,9a | 10,9a | 49,7c |
| MT02 | Of | 1355e | 3890f | 1790e | 2,17b | 12,5c | 36,0c | 16,6bc | 34,9a |
| MT03 | Oh | 358c | 1890d | 973d | 1,94ab | 6,6b | 34,9c | 18,0c | 40,5b |
| MT1 | A (0-5) | 102b | 1194c | 550c | 2,17b | 2,8a | 33,3bc | 15,3b | 48,6c |
| MT2 | AE (5-18) | 66a | 594b | 350b | 1,70a | 3,6a | 31,9bc | 18,8c | 45,7bc |
| MT3 | E (18-45) | 56a | 421a | 251a | 1,68a | 3,9a | 29,2ab | 17,4bc | 49,5c |

4.3. Właściwości kwasów huminowych

4.3.1. Skład pierwiastkowy

Na podstawie składu pierwiastkowego można m.in. wnioskować o budowie substancji humusowych, przy czym przedstawienie wyników analizy elementarnej w procentach atomowych daje lepszy obraz udziału poszczególnych pierwiastków w budowie badanych substancji. Wyniki analizy składu pierwiastkowego w procentach wagowych i atomowych przedstawiono w tabelach 19 i 20.

W cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych w Rogowie i w Młynanach zawartość węgla wyrażonego w % wagowych wahała się w zakresie od 49,3 do 54,8%, wodoru od 5,0 do 6,3%, tlen stanowił od 36,0 do 42,4%, a azot 2,2-4,9%.

Zawartość węgla wyrażona w procentach atomowych w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych w Rogowie mieściła się w zakresie od 32,1 (RD1) do 35,6% – RT3, a w Młynanach od 33,1 (MS2) do 35,6% – MT02. Średnio najwyższą zawartością węgla charakteryzowały się KH wyizolowane z próbek na stanowiskach tui. Na stanowisku dębu w Rogowie najniższą zawartością węgla cechowały się KH podpoziomu Ol i A₁, a najwyższą KH poziomu E. W Młynanach – podobnie jak w Rogowie – najmniej węgla zawierały KH poziomu A. Na stanowisku świerka, w Rogowie nie stwierdzono istotnych różnic zawartości węgla w cząsteczkach KH między poszczególnymi poziomami, a w Młynanach najwyższą zawartością węgla cechowały się kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek pobranych z poziomu organicznego. Również cząsteczki KH poziomu organicznego na stanowisku tui w Młynanach zawierały więcej węgla niż kwasy huminowe poziomów mineralnych, a w Rogowie największą zawartość węgla odnotowano w cząsteczkach KH poziomu E. Należy podkreślić, że niezależnie od kierunku zmian zawartości tego pierwiastka, zawsze jego najmniejszą zawartością charakteryzowały się KH poziomu mineralnego bezpośrednio graniczącego z poziomem organicznym.

Cząsteczki KH wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych w Rogowie charakteryzowały się wyższymi zawartościami wodoru niż odpowiadające im KH gleb w Młynanach. Najwyższą zawartość wodoru stwierdzono w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych na stanowisku dębu w Rogowie, a najniższą w KH gleby pod drzewostanem dębowym w Młynanach. Stwierdzono, że niezależnie od gatunku drzew i miejsca pobrania próbek do analizy, zawartość wodoru w kwasach huminowych gleb maleje wraz z głębokością.

Zawartość azotu w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych w Rogowie mieściła się w zakresie od 1,2 do 2,4%, a w Młynanach od 1,3 do 2,9%. Najuboższe w azot były KH podpoziomu Ol na stanowiskach tui zarówno w Rogowie jak i Młynanach. Zawartość azotu w cząsteczkach kwasów huminowych wzrastała wraz z głębokością, w związku z tym kwasy huminowe poziomów mineralnych były bogatsze w azot w porównaniu z KH poziomów organicznych.

Zmiany zawartości tlenu w cząsteczkach kwasów huminowych badanych gleb zależały od gatunku drzewostanu i miejsca pobrania próbek. KH wyekstrahowane z gleb pobranych na stanowiskach dębu (Rogów, Młynany) charakteryzowały się stałą zawartością tlenu w poziomie organicznym. Na stanowisku dębu w Rogowie najwięcej tlenu zawierały KH podpoziomu A₁, a w Młynanach zawartość tlenu w cząsteczkach KH poziomów mineralnych była średnio wyższa niż w cząsteczkach KH poziomu organicznego. Pod drzewostanem tui w Rogowie największą zawartością tlenu charakteryzowały się kwasy huminowe wyizolowane z próbki RT1, a najniższą KH poziomu organicznego. Na stanowisku tui w Młynanach najniższą zawartością tlenu cechowały się KH podpoziomów Ol i Of, a najwyższą KH wyizolowane z próbek MT1 i MT2. Z kolei kwasy huminowe wyizolowane z gleb pobranych na stanowiskach świerka wykazywały stopniowy wzrost zawartości tlenu od podpoziomu Ol do podpoziomu Oh (w Rogowie) i do poziomu Bt₁ (w Młynanach).

Zmianom składu pierwiastkowego towarzyszą zazwyczaj zmiany wartości stosunków atomowych poszczególnych pierwiastków (tabele 21 i 22). Wartości stosunku H/C określającego stopień kondensacji pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych mieściły się w zakresie od 1,17 do 1,32 w Młynanach i od 1,20 do 1,46 w Rogowie. Najwyższymi wartościami stosunku H/C w całym profilu gleby charakteryzowały się kwasy huminowe pod drzewostanem dębowym w Rogowie. Wśród KH poziomów organicznych na ogół wyższymi wartościami stosunku H/C charakteryzowały się KH podpoziomu Ol w porównaniu z KH podpoziomu Ofh (Of, Oh). W cząsteczkach KH poziomów mineralnych zaobserwowano niższe wartości stosunku H/C w porównaniu z wartościami tego stosunku jakie otrzymano dla KH poziomów organicznych.

Cząsteczki kwasów huminowych charakteryzowały się stopniowym wzrostem wartości stosunku O/C wraz z głębokością pobrania próbek, uzyskując w poziomie A (A₁), AE lub w poziomie Bt₁ wartość maksymalną, a następnie spadkiem wartości tego stosunku w głębszych warstwach gleby. Należy przy tym zaznaczyć, że wartości stosunku O/C w kwasach huminowych podpoziomów surowinowych były na ogół niższe niż w kwasach huminowych

wyekstrahowanych z próbek pobranych z najgłębszych warstw gleby, za wyjątkiem stanowisk dębu (Rogów, Młynany) i tui w Rogowie.

Kwasy huminowe wyekstrahowane z gleb pobranych spod drzewostanu dębu i tui w Rogowie oraz dębu w Młynanach wykazywały niższe wartości stosunku O/H w poziomach organicznych niż w pozostałych warstwach gleby. Jednak wartości tego stosunku otrzymane dla KH wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych poniżej poziomu organicznego nie różniły się statystycznie. Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby pobranych na stanowisku tui w Młynanach charakteryzowały się stopniowym wzrostem wartości stosunku O/H od podpoziomu Ol do poziomu AE i spadkiem wartości tego stosunku w najgłębszej badanej warstwie gleby. Podobne zależności otrzymano w przypadku kwasów huminowych gleb pod drzewostanami świerka, z tym, że w Młynanach maksymalną wartością stosunku O/H charakteryzowały się KH poziomu Bt₁, a w Rogowie KH poziomów Oh i AOh. Należy też zauważyć, że kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych na stanowiskach świerka (Rogów, Młynany), tui w Młynanach i dębu w Rogowie wykazywały zbliżone tendencje zmian wartości stosunków O/C i O/H.

Najniższą wartością stosunku N/C charakteryzowały się kwasy huminowe podpoziomu surowinowego przyjmując wartości od 0,035 dla próbki RT01 do 0,054 – MS01. Kwasy huminowe gleb na stanowiskach tui (Rogów, Młynany) charakteryzowały się wzrostem wartości stosunku N/C wraz z głębokością. Wzrost wartości tego stosunku obserwowano również w cząsteczkach KH wyizolowanych z próbek gleb pobranych na pozostałych stanowiskach. Jednak kwasy huminowe gleby na stanowisku dębu w Rogowie charakteryzowały się istotnym wzrostem wartości stosunku N/C od podpoziomu Ol do poziomu A₁, podczas gdy odpowiadające im KH z Młynan wykazywały wzrost tego stosunku od podpoziomu Ofh do poziomu AE. Najwyższą wartością stosunku N/C na stanowisku świerka w Rogowie cechowały się KH poziomu AE, a w Młynanach KH warstw gleby od 5 do 50 cm.

Kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych z poziomu organicznego charakteryzowały się niższymi wartościami stopnia utlenienia wewnętrznego (ω), niż cząsteczki KH poziomów mineralnych, przy czym najniższe wartości parametru ω zanotowano dla kwasów huminowych podpoziomu Ol. Ponadto zaobserwowano wzrost wartości stopnia utlenienia wewnętrznego w cząsteczkach KH wraz z głębokością. Na uwagę zasługuje fakt, że kwasy huminowe poziomów mineralnych w Młynanach charakteryzowały się wyższym stopniem utlenienia niż KH poziomów mineralnych w Rogowie. Ponadto należy podkreślić, że na stanowisku dębu w Rogowie KH charakteryzowały się ujemnymi wartościami stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) w całym profilu gleby.

Tabela 19. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | C | H | N | O | C | H | N | O |
|--------------------|-------------------------|----------|-----|-----|------|-----------|--------|------|--------|
| | | % wagowe | | | | % atomowe | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| RD01 | Ol | 52,2 | 6,3 | 3,0 | 38,5 | 32,7ab | 47,6c | 1,6a | 18,1a |
| RD02 | Ofh | 52,6 | 6,2 | 3,8 | 37,4 | 33,0b | 47,1bc | 2,1b | 17,8a |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 50,0 | 6,0 | 4,2 | 39,8 | 32,1a | 46,4ab | 2,3c | 19,2b |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 51,9 | 6,0 | 4,3 | 37,8 | 33,3bc | 46,1a | 2,4c | 18,2a |
| RD3 | E (20-30) | 52,2 | 5,9 | 4,4 | 37,5 | 33,7c | 45,7a | 2,4c | 18,2a |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| RS01 | Ol | 52,9 | 6,3 | 3,1 | 37,7 | 33,2a | 47,4c | 1,7b | 17,7a |
| RS02 | Of | 50,6 | 5,6 | 3,0 | 40,8 | 33,5a | 44,6b | 1,7b | 20,2b |
| RS03 | Oh | 49,6 | 5,5 | 2,5 | 42,4 | 33,3a | 43,9ab | 1,4a | 21,4c |
| RS1 | AOh (0-3) | 49,4 | 5,3 | 2,9 | 42,4 | 33,4a | 43,4a | 1,7b | 21,5c |
| RS2 | AE (3-20) | 50,4 | 5,6 | 3,8 | 40,2 | 33,4a | 44,6b | 2,1c | 19,9b |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| RT01 | Ol | 53,7 | 5,8 | 2,2 | 38,3 | 34,9b | 45,2c | 1,2a | 18,7a |
| RT02 | Ofh | 51,9 | 5,9 | 3,4 | 38,8 | 33,6a | 45,6c | 1,9b | 18,9a |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 49,8 | 5,6 | 3,4 | 41,2 | 33,0a | 44,6b | 1,9b | 20,5c |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 51,7 | 5,4 | 3,7 | 39,2 | 34,8b | 43,3a | 2,1b | 19,8b |
| RT3 | E (18-40) | 52,8 | 5,3 | 3,9 | 38,0 | 35,6c | 42,9a | 2,3c | 19,2ab |

Tabela 20. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | C | H | N | O | C | H | N | O |
|--------------------|-------------------------|----------|-----|-----|------|----------------|----------------|---------------|----------------|
| | | % wagowe | | | | % atomowe | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| MD01 | OI | 51,8 | 5,6 | 3,0 | 39,6 | 34,3 <i>b</i> | 44,4 <i>c</i> | 1,7 <i>a</i> | 19,6 <i>ab</i> |
| MD02 | Ofh | 52,6 | 5,5 | 3,2 | 38,7 | 35,1 <i>c</i> | 43,7 <i>b</i> | 1,8 <i>a</i> | 19,4 <i>a</i> |
| MD1 | A (0-3) | 50,0 | 5,4 | 4,2 | 40,4 | 33,5 <i>a</i> | 43,8 <i>b</i> | 2,4 <i>b</i> | 20,3 <i>c</i> |
| MD2 | AE (3-15) | 51,5 | 5,0 | 4,9 | 38,6 | 35,5 <i>c</i> | 41,7 <i>a</i> | 2,9 <i>c</i> | 19,9 <i>bc</i> |
| MD3 | E (15-50) | 50,9 | 5,0 | 4,8 | 39,3 | 35,3 <i>c</i> | 41,5 <i>a</i> | 2,9 <i>c</i> | 20,3 <i>c</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| MS01 | OI | 54,6 | 5,9 | 3,5 | 36,0 | 35,2 <i>c</i> | 45,4 <i>e</i> | 1,9 <i>ab</i> | 17,5 <i>a</i> |
| MS02 | Of | 53,9 | 5,7 | 3,2 | 37,2 | 35,3 <i>c</i> | 44,6 <i>d</i> | 1,8 <i>a</i> | 18,3 <i>b</i> |
| MS03 | Oh | 53,4 | 5,6 | 3,5 | 37,5 | 35,3 <i>c</i> | 44,2 <i>cd</i> | 2,0 <i>b</i> | 18,5 <i>b</i> |
| MS1 | A (0-5) | 50,4 | 5,5 | 4,4 | 39,7 | 33,5 <i>a</i> | 44,2 <i>cd</i> | 2,5 <i>c</i> | 19,8 <i>c</i> |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 49,3 | 5,4 | 4,8 | 40,5 | 33,1 <i>a</i> | 43,7 <i>bc</i> | 2,8 <i>d</i> | 20,4 <i>d</i> |
| MS3 | Bhs (20-30) | 50,7 | 5,4 | 4,8 | 39,1 | 34,2 <i>b</i> | 43,3 <i>ab</i> | 2,8 <i>d</i> | 19,7 <i>c</i> |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 51,0 | 5,3 | 4,9 | 38,8 | 34,5 <i>b</i> | 42,9 <i>a</i> | 2,9 <i>d</i> | 19,7 <i>c</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| MT01 | OI | 54,8 | 6,0 | 2,4 | 36,8 | 35,0 <i>b</i> | 46,1 <i>d</i> | 1,3 <i>a</i> | 17,6 <i>a</i> |
| MT02 | Of | 54,7 | 5,7 | 3,0 | 36,6 | 35,6 <i>c</i> | 44,9 <i>c</i> | 1,7 <i>b</i> | 17,8 <i>a</i> |
| MT03 | Oh | 52,4 | 5,5 | 3,6 | 38,5 | 35,0 <i>b</i> | 43,6 <i>b</i> | 2,1 <i>c</i> | 19,3 <i>b</i> |
| MT1 | A (0-5) | 50,9 | 5,3 | 3,5 | 40,3 | 34,5 <i>a</i> | 42,9 <i>ab</i> | 2,0 <i>c</i> | 20,6 <i>d</i> |
| MT2 | AE (5-18) | 50,3 | 5,1 | 4,1 | 40,5 | 34,6 <i>a</i> | 42,1 <i>a</i> | 2,4 <i>d</i> | 20,9 <i>d</i> |
| MT3 | E (18-45) | 51,2 | 5,2 | 4,4 | 39,2 | 34,8 <i>ab</i> | 42,7 <i>a</i> | 2,6 <i>d</i> | 19,9 <i>c</i> |

Tabela 21. Wartości stosunków atomowych oraz stopień utlenienia wewnętrznego (ω) kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | H/C | O/C | O/H | N/C | ω |
|--------------------|-------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| RD01 | Ol | 1,46 <i>b</i> | 0,554 <i>a</i> | 0,380 <i>a</i> | 0,049 <i>a</i> | -0,202 <i>a</i> |
| RD02 | Ofh | 1,43 <i>b</i> | 0,539 <i>a</i> | 0,378 <i>a</i> | 0,064 <i>b</i> | -0,158 <i>b</i> |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 1,45 <i>b</i> | 0,598 <i>b</i> | 0,414 <i>b</i> | 0,072 <i>c</i> | -0,034 <i>d</i> |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 1,38 <i>a</i> | 0,547 <i>a</i> | 0,395 <i>ab</i> | 0,072 <i>c</i> | -0,075 <i>c</i> |
| RD3 | E (20-30) | 1,36 <i>a</i> | 0,539 <i>a</i> | 0,397 <i>ab</i> | 0,072 <i>c</i> | -0,063 <i>c</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| RS01 | Ol | 1,43 <i>c</i> | 0,533 <i>a</i> | 0,373 <i>a</i> | 0,051 <i>b</i> | -0,208 <i>a</i> |
| RS02 | Of | 1,33 <i>b</i> | 0,604 <i>b</i> | 0,453 <i>b</i> | 0,051 <i>b</i> | 0,027 <i>b</i> |
| RS03 | Oh | 1,32 <i>ab</i> | 0,643 <i>c</i> | 0,487 <i>c</i> | 0,042 <i>a</i> | 0,093 <i>d</i> |
| RS1 | AOh (0-3) | 1,30 <i>a</i> | 0,644 <i>c</i> | 0,496 <i>c</i> | 0,051 <i>b</i> | 0,141 <i>e</i> |
| RS2 | AE (3-20) | 1,34 <i>b</i> | 0,596 <i>b</i> | 0,447 <i>b</i> | 0,063 <i>c</i> | 0,045 <i>c</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| RT01 | Ol | 1,30 <i>c</i> | 0,535 <i>a</i> | 0,413 <i>a</i> | 0,035 <i>a</i> | -0,121 <i>a</i> |
| RT02 | Ofh | 1,36 <i>d</i> | 0,561 <i>b</i> | 0,413 <i>a</i> | 0,057 <i>b</i> | -0,063 <i>b</i> |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 1,35 <i>d</i> | 0,621 <i>c</i> | 0,459 <i>b</i> | 0,058 <i>b</i> | 0,064 <i>b</i> |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 1,24 <i>b</i> | 0,569 <i>b</i> | 0,458 <i>b</i> | 0,060 <i>c</i> | 0,075 <i>c</i> |
| RT3 | E (18-40) | 1,20 <i>a</i> | 0,540 <i>a</i> | 0,448 <i>b</i> | 0,063 <i>d</i> | -0,065 <i>b</i> |

Tabela 22. Wartości stosunków atomowych oraz stopień utlenienia wewnętrznego (ω) kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | H/C | O/C | O/H | N/C | ω |
|--------------------|-------------------------|--------|---------|---------|---------|----------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| MD01 | Ol | 1,29c | 0,571b | 0,441a | 0,050a | -0,003a |
| MD02 | Ofh | 1,25b | 0,553a | 0,444a | 0,051a | 0,014a |
| MD1 | A (0-3) | 1,31c | 0,606c | 0,463b | 0,072b | 0,119b |
| MD2 | AE (3-15) | 1,17a | 0,561ab | 0,477bc | 0,082c | 0,192c |
| MD3 | E (15-50) | 1,18a | 0,575b | 0,489c | 0,082c | 0,221c |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| MS01 | Ol | 1,29c | 0,497a | 0,385a | 0,054b | -0,134a |
| MS02 | Of | 1,26ab | 0,518b | 0,410b | 0,051a | -0,074b |
| MS03 | Oh | 1,25ab | 0,524b | 0,419b | 0,057c | -0,034b |
| MS1 | A (0-5) | 1,32d | 0,591d | 0,448c | 0,075d | 0,087c |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 1,32d | 0,616e | 0,467d | 0,085f | 0,166e |
| MS3 | Bhs (20-30) | 1,27bc | 0,576c | 0,455cd | 0,082e | 0,132d |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 1,24a | 0,571c | 0,459d | 0,084ef | 0,151de |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| MT01 | Ol | 1,32c | 0,503a | 0,382a | 0,037a | -0,200a |
| MT02 | Of | 1,26b | 0,500a | 0,396a | 0,048b | -0,118a |
| MT03 | Oh | 1,25ab | 0,551b | 0,443b | 0,060c | 0,037b |
| MT1 | A (0-5) | 1,24ab | 0,597d | 0,480cd | 0,058c | 0,125c |
| MT2 | AE (5-18) | 1,22a | 0,604d | 0,496d | 0,069d | 0,199d |
| MT3 | E (18-45) | 1,23ab | 0,572c | 0,466bc | 0,075e | 0,141c |

4.3.2. Parametry spektrometryczne w zakresie UV-VIS

Wartości absorbancji przy długościach fal 280, 400, 465 i 665 nm oraz wartości stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$, a także wartości parametru $\Delta \log K$ przedstawiono w tabelach 23 i 24. Przyjmuje się, że wartość absorbancji przy długości fali 280 nm (A_{280}) odpowiada zawartości związków typu ligninowego, wartość absorbancji przy długości fali 465 nm (A_{465}) określa zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, a przy długości fali 665 (A_{665}) określa zawartość substancji o wysokim stopniu humifikacji.

Roztwory kwasów huminowych (humiany sodu) wyekstrahowanych z próbek pobranych z poziomu organicznego gleb charakteryzowały się niższymi, niż KH głębszych warstw gleby, wartościami absorbancji A_{280} , A_{465} i A_{665} . Należy zaznaczyć, że wartości absorbancji kwasów huminowych poziomów mineralnych na ogół zwiększały się wraz z głębokością. Nie stwierdzono natomiast jednoznacznych tendencji zmian wartości absorbancji kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych z poziomu organicznego gleb. Kwasy huminowe na stanowisku dębu w Rogowie charakteryzowały się niższą wartością absorbancji przy długości fali 280 nm i wyższymi wartościami A_{465} i A_{665} w podpoziomie Ofh niż w podpoziomie Ol. W Młynanach natomiast KH podpoziomu Ofh cechowały się wyższymi wartościami absorbancji przy wszystkich omawianych długościach fal w porównaniu z KH podpoziomu Ol. Wśród KH wyizolowanych z próbek poziomu organicznego pobranych na stanowisku świerka w Rogowie najwyższymi wartościami absorbancji cechowały się KH podpoziomu Oh, a najniższymi KH podpoziomu Of. Nie stwierdzono jednak istotnej statystycznie różnicy wartości absorbancji przy długości fali 280 nm dla KH podpoziomów Ol i Of. W Młynanach – na stanowisku świerka – wartości absorbancji jakie otrzymano dla KH podpoziomów Of i Oh przy długościach fali 280 i 465 nm były zbliżone i niższe niż dla KH podpoziomu Ol. Na stanowisku tui w Rogowie wyższymi wartościami absorbancji charakteryzowały się KH podpoziomu Ol niż Ofh. W Młynanach najwyższe wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 465 nm otrzymano dla KH podpoziomu Of, a najniższe dla KH podpoziomu Ol. Przy długości fali 665 nm kwasy huminowe podpoziomu Ol i Of cechowały się zbliżonymi wartościami absorbancji i niższymi niż KH podpoziomu Oh.

Na podstawie otrzymanych wartości absorbancji obliczono wartości współczynników absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz $\Delta \log K$, będących podstawowymi parametrami wykorzystywanymi do określenia właściwości kwasów huminowych. Wartość stosunku $A_{2/4}$ odzwierciedla ilość substancji w początkowym etapie rozkładu, z kolei $A_{2/6}$ odpowiada stosunkowi zawartości związków odpornych na humifikację do silnie zhumifikowanej substancji organicznej.

Kwasy huminowe wyizolowane z próbek pobranych z poziomu organicznego gleb cechowały się istotnie wyższymi wartościami współczynników absorbancji $A_{2/4}$ i $A_{2/6}$ niż KH poziomów mineralnych gleb. W zależności od gatunku drzew współczynniki te przyjmowały najwyższe wartości dla KH wyekstrahowanych z próbek pobranych z podpoziomu Ol (stanowiska dębu), dla KH podpoziomu Oh (stanowiska świerka) i dla KH podpoziomu Ofh (stanowisko tui – Rogów). KH wyekstrahowane z próbek gleby pobranych spod drzewostanu tui w Młynanach, charakteryzowały się najwyższą wartością stosunku $A_{2/4}$ w podpoziomie Ol, a najwyższe wartości stosunku $A_{2/6}$ otrzymano dla KH podpoziomu Of. Ponadto zaobserwowano, że dla kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych z warstw gleb poniżej poziomu organicznego wartości współczynników $A_{2/4}$ i $A_{2/6}$ na ogół malały wraz z głębokością.

Wartości stosunku $A_{4/6}$ i parametru $\Delta\log K$ kwasów huminowych poziomu organicznego gleb – podobnie jak wartości stosunków $A_{2/4}$ i $A_{2/6}$ – były wyższe w porównaniu z wartościami tych współczynników jakie otrzymano dla KH poziomów mineralnych. W poziomie organicznym, w którym wyodrębniono dwa podpoziomy – Ol i Ofh – kwasy huminowe podpoziomu Ofh charakteryzowały się niższymi wartościami współczynników $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ w porównaniu z KH podpoziomu surowinowego. Natomiast w poziomie organicznym, w którym wyodrębniono trzy podpoziomy – Ol, Of i Oh – kwasy huminowe podpoziomu Of na stanowisku tui w Młynanach i świerka w Rogowie cechowały się najwyższymi wartościami omawianych współczynników. Najwyższymi wartościami stosunku $A_{4/6}$ na stanowisku świerka w Młynanach charakteryzowały się KH podpoziomu Oh, a $\Delta\log K$ kwasy huminowe podpoziomu Ol. Najniższe wartości współczynników $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ otrzymano dla KH wyizolowanych z próbek pobranych z warstw najgłębszych.

Podatność na utlenianie

Zmiany wartości absorbancji kwasów huminowych zachodzące pod wpływem utleniania przy pomocy H_2O_2 przedstawiono w tabeli 25. Jako miarę podatności na utlenianie przyjęto spadek absorbancji przy długości fali 465 nm wyrażony w procentach absorbancji roztworu wyjściowego.

Wykazano, że kwasy huminowe po przeprowadzeniu reakcji z H_2O_2 charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami absorbancji przy długości fali 465 nm w porównaniu z wartościami absorbancji otrzymanymi przed reakcją.

Podatność na utlenianie kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek poziomu organicznego gleb była znacznie wyższa w porównaniu z KH poziomów mineralnych

i malała wraz z głębokością pobrania próbek. Wśród kwasów huminowych poziomu organicznego najmniejszą odpornością na utlenianie charakteryzowały się na ogół KH podpoziomu Ol, i/lub podpoziomów Ofh i Of. Najwyższe wartości podatności na utlenianie otrzymano dla KH wyizolowanych z próbek pobranych z podpoziomu Ol na stanowisku tui w Rogowie – 96,2%, a dla KH podpoziomu Ol pozostałych stanowisk wartości % A_{465u} mieściły się w zakresie od 82,4 – stanowisko świerka, Młynany do 87,2% – próbka RD01. W Młynanach – podobnie jak w Rogowie – najbardziej odpornymi na utlenianie okazały się KH wyizolowane z próbek gleb pobranych z warstw najgłębszych. Porównując podatność na utlenianie KH gleb pobranych pod tymi samymi gatunkami drzew zaobserwowano, że kwasy huminowe na stanowisku dębu i świerka w Rogowie charakteryzowały się wyższą podatnością na utlenianie w porównaniu z KH wyizolowanymi z próbek pochodzących z Młynan. KH poziomu próchnicznego na stanowisku tui w Młynanach cechowały się wyższą podatnością na utlenianie w porównaniu z KH – RT1, natomiast w głębszych warstwach poziomów mineralnych podatność na utlenianie była zbliżona (próbki: RT2, RT3, MT2, MT3).

Tabela 23. Właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | A ₂₈₀ | A ₄₀₀ | A ₄₆₅ | A ₆₆₅ | A _{2/4} | A _{2/6} | A _{4/6} | ΔlogK |
|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| RD01 | OI | 3,98 <i>b</i> | 0,930 <i>a</i> | 0,449 <i>a</i> | 0,057 <i>a</i> | 8,82 <i>e</i> | 70,6 <i>e</i> | 7,96 <i>d</i> | 0,917 <i>d</i> |
| RD02 | Ofh | 3,73 <i>a</i> | 0,953 <i>b</i> | 0,496 <i>b</i> | 0,074 <i>b</i> | 7,52 <i>d</i> | 50,7 <i>d</i> | 6,75 <i>c</i> | 0,792 <i>c</i> |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 3,97 <i>b</i> | 1,04 <i>c</i> | 0,670 <i>c</i> | 0,120 <i>c</i> | 5,92 <i>c</i> | 33,0 <i>c</i> | 5,58 <i>b</i> | 0,607 <i>b</i> |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 4,83 <i>c</i> | 1,41 <i>d</i> | 0,969 <i>d</i> | 0,189 <i>e</i> | 4,95 <i>a</i> | 25,5 <i>a</i> | 5,14 <i>a</i> | 0,554 <i>a</i> |
| RD3 | E (20-30) | 5,20 <i>d</i> | 1,41 <i>d</i> | 0,953 <i>d</i> | 0,179 <i>d</i> | 5,46 <i>b</i> | 29,1 <i>b</i> | 5,32 <i>ab</i> | 0,567 <i>a</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| RS01 | OI | 3,89 <i>a</i> | 1,13 <i>b</i> | 0,512 <i>b</i> | 0,066 <i>b</i> | 7,60 <i>c</i> | 58,6 <i>c</i> | 7,72 <i>c</i> | 0,943 <i>d</i> |
| RS02 | Of | 3,79 <i>a</i> | 1,08 <i>a</i> | 0,460 <i>a</i> | 0,057 <i>a</i> | 8,24 <i>d</i> | 66,3 <i>d</i> | 8,05 <i>d</i> | 0,967 <i>e</i> |
| RS03 | Oh | 5,15 <i>d</i> | 1,21 <i>b</i> | 0,579 <i>c</i> | 0,074 <i>c</i> | 8,90 <i>e</i> | 69,6 <i>e</i> | 7,82 <i>c</i> | 0,891 <i>c</i> |
| RS1 | AOh (0-3) | 4,30 <i>b</i> | 1,29 <i>c</i> | 0,703 <i>d</i> | 0,098 <i>d</i> | 6,12 <i>b</i> | 43,7 <i>b</i> | 7,14 <i>b</i> | 0,767 <i>b</i> |
| RS2 | AE (3-20) | 4,69 <i>c</i> | 1,52 <i>d</i> | 0,984 <i>e</i> | 0,186 <i>e</i> | 4,77 <i>a</i> | 25,2 <i>a</i> | 5,30 <i>a</i> | 0,618 <i>a</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| RT01 | OI | 3,67 <i>b</i> | 1,28 <i>c</i> | 0,674 <i>c</i> | 0,077 <i>b</i> | 5,44 <i>c</i> | 47,7 <i>d</i> | 8,78 <i>e</i> | 0,945 <i>e</i> |
| RT02 | Ofh | 2,52 <i>a</i> | 0,701 <i>a</i> | 0,311 <i>a</i> | 0,045 <i>a</i> | 8,09 <i>e</i> | 56,2 <i>e</i> | 6,94 <i>d</i> | 0,924 <i>d</i> |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 3,88 <i>c</i> | 1,13 <i>b</i> | 0,655 <i>b</i> | 0,105 <i>c</i> | 5,93 <i>d</i> | 37,2 <i>c</i> | 6,28 <i>c</i> | 0,709 <i>c</i> |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 5,27 <i>d</i> | 1,56 <i>d</i> | 1,04 <i>d</i> | 0,194 <i>d</i> | 5,04 <i>b</i> | 27,2 <i>b</i> | 5,40 <i>b</i> | 0,596 <i>b</i> |
| RT3 | E (18-40) | 6,28 <i>e</i> | 1,96 <i>e</i> | 1,35 <i>e</i> | 0,268 <i>e</i> | 4,64 <i>a</i> | 23,4 <i>a</i> | 5,05 <i>a</i> | 0,556 <i>a</i> |

Tabela 24. Właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | A ₂₈₀ | A ₄₀₀ | A ₄₆₅ | A ₆₆₅ | A _{2/4} | A _{2/6} | A _{4/6} | ΔlogK |
|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| MD01 | OI | 3,12 <i>a</i> | 0,870 <i>a</i> | 0,402 <i>a</i> | 0,038 <i>a</i> | 7,77 <i>e</i> | 82,3 <i>e</i> | 10,6 <i>c</i> | 0,969 <i>e</i> |
| MD02 | Ofh | 3,42 <i>b</i> | 0,966 <i>b</i> | 0,504 <i>b</i> | 0,074 <i>b</i> | 6,79 <i>d</i> | 46,1 <i>d</i> | 6,80 <i>b</i> | 0,800 <i>d</i> |
| MD1 | A (0-3) | 3,54 <i>b</i> | 1,11 <i>c</i> | 0,662 <i>c</i> | 0,099 <i>c</i> | 5,34 <i>c</i> | 35,6 <i>c</i> | 6,66 <i>b</i> | 0,700 <i>c</i> |
| MD2 | AE (3-15) | 5,09 <i>d</i> | 1,53 <i>d</i> | 1,055 <i>d</i> | 0,196 <i>d</i> | 4,83 <i>b</i> | 25,9 <i>b</i> | 5,37 <i>a</i> | 0,577 <i>b</i> |
| MD3 | E (15-50) | 4,81 <i>c</i> | 1,70 <i>e</i> | 1,187 <i>e</i> | 0,245 <i>e</i> | 4,05 <i>a</i> | 19,6 <i>a</i> | 4,84 <i>a</i> | 0,551 <i>a</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| MS01 | OI | 3,34 <i>b</i> | 0,995 <i>d</i> | 0,442 <i>b</i> | 0,067 <i>b</i> | 7,57 <i>d</i> | 50,1 <i>e</i> | 6,62 <i>c</i> | 0,922 <i>f</i> |
| MS02 | Of | 2,99 <i>a</i> | 0,900 <i>b</i> | 0,415 <i>a</i> | 0,063 <i>b</i> | 7,20 <i>d</i> | 41,0 <i>c</i> | 6,29 <i>b</i> | 0,854 <i>d</i> |
| MS03 | Oh | 3,09 <i>a</i> | 0,871 <i>a</i> | 0,404 <i>a</i> | 0,053 <i>a</i> | 7,94 <i>e</i> | 58,3 <i>f</i> | 7,62 <i>e</i> | 0,882 <i>e</i> |
| MS1 | A (0-5) | 3,29 <i>c</i> | 0,932 <i>c</i> | 0,519 <i>c</i> | 0,073 <i>c</i> | 6,33 <i>c</i> | 45,0 <i>d</i> | 7,11 <i>d</i> | 0,790 <i>c</i> |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 4,39 <i>d</i> | 1,27 <i>e</i> | 0,825 <i>d</i> | 0,137 <i>d</i> | 5,33 <i>b</i> | 32,1 <i>b</i> | 6,02 <i>b</i> | 0,633 <i>b</i> |
| MS3 | Bhs (20-30) | 4,72 <i>e</i> | 1,38 <i>f</i> | 0,974 <i>f</i> | 0,172 <i>e</i> | 4,85 <i>a</i> | 27,5 <i>a</i> | 5,67 <i>a</i> | 0,580 <i>a</i> |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 4,48 <i>d</i> | 1,40 <i>f</i> | 0,994 <i>g</i> | 0,178 <i>e</i> | 4,51 <i>a</i> | 25,2 <i>a</i> | 5,60 <i>a</i> | 0,571 <i>a</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| MT01 | OI | 3,39 <i>a</i> | 0,914 <i>a</i> | 0,448 <i>a</i> | 0,052 <i>a</i> | 7,56 <i>e</i> | 65,0 <i>d</i> | 8,60 <i>c</i> | 0,946 <i>c</i> |
| MT02 | Of | 3,92 <i>c</i> | 1,21 <i>c</i> | 0,598 <i>c</i> | 0,056 <i>a</i> | 6,55 <i>c</i> | 69,5 <i>e</i> | 10,61 <i>d</i> | 0,996 <i>d</i> |
| MT03 | Oh | 3,75 <i>b</i> | 1,06 <i>b</i> | 0,527 <i>b</i> | 0,070 <i>b</i> | 7,13 <i>d</i> | 53,7 <i>c</i> | 7,54 <i>b</i> | 0,849 <i>b</i> |
| MT1 | A (0-5) | 4,18 <i>d</i> | 1,21 <i>c</i> | 0,636 <i>d</i> | 0,091 <i>c</i> | 6,57 <i>c</i> | 46,0 <i>b</i> | 7,00 <i>b</i> | 0,807 <i>b</i> |
| MT2 | AE (5-18) | 4,53 <i>e</i> | 1,37 <i>d</i> | 0,803 <i>e</i> | 0,138 <i>d</i> | 5,65 <i>b</i> | 32,9 <i>a</i> | 5,83 <i>a</i> | 0,694 <i>a</i> |
| MT3 | E (18-45) | 4,71 <i>f</i> | 1,51 <i>e</i> | 0,945 <i>f</i> | 0,152 <i>e</i> | 4,98 <i>a</i> | 31,0 <i>a</i> | 6,23 <i>a</i> | 0,658 <i>a</i> |

Tabela 25. Podatność na utlenianie kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie i w Młynanach

| Symbol próbki | A ₄₆₅ | A _{465u} | %A _{465u} | Symbol próbki | A ₄₆₅ | A _{465u} | %A _{465u} |
|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|---------------|------------------|-------------------|--------------------|
| Rogów | | | | Młynany | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD01 | 0,224 | 0,029a | 87,2d | MD01 | 0,201 | 0,030a | 85,1d |
| RD02 | 0,248 | 0,031a | 87,4d | MD02 | 0,252 | 0,039b | 84,4d |
| RD1 | 0,335 | 0,069b | 79,3c | MD1 | 0,331 | 0,097c | 70,6c |
| RD2 | 0,484 | 0,130c | 73,5b | MD2 | 0,527 | 0,225d | 57,3b |
| RD3 | 0,476 | 0,146d | 69,4a | MD3 | 0,594 | 0,303e | 49,0a |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS01 | 0,256 | 0,037a | 85,7d | MS01 | 0,221 | 0,039b | 82,4e |
| RS02 | 0,230 | 0,035a | 84,7cd | MS02 | 0,208 | 0,029a | 85,9f |
| RS03 | 0,290 | 0,052bc | 82,1c | MS03 | 0,202 | 0,052c | 74,1d |
| RS1 | 0,351 | 0,071c | 79,7b | MS1 | 0,259 | 0,068d | 73,8d |
| RS2 | 0,492 | 0,151d | 69,3a | MS2 | 0,412 | 0,146e | 64,6c |
| | | | | MS3 | 0,487 | 0,192f | 60,5b |
| | | | | MS4 | 0,497 | 0,215g | 56,8a |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT01 | 0,334 | 0,013d | 96,2d | MT01 | 0,224 | 0,033a | 85,5d |
| RT02 | 0,156 | 0,027c | 82,4c | MT02 | 0,299 | 0,036a | 88,0d |
| RT1 | 0,327 | 0,087b | 73,5b | MT03 | 0,264 | 0,059b | 77,6c |
| RT2 | 0,522 | 0,154b | 70,5b | MT1 | 0,318 | 0,066c | 79,1c |
| RT3 | 0,677 | 0,274a | 59,5a | MT2 | 0,401 | 0,125d | 68,9b |
| | | | | MT3 | 0,473 | 0,195e | 58,8a |

4.3.3. Widma FTIR kwasów huminowych

Widma w podczerwieni kwasów huminowych charakteryzowały się występowaniem wielu pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych $1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (rys. 7-12). Do najbardziej charakterystycznych należą:

- pasmo w zakresie liczb falowych $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym grup -OH w alkoholach, fenolach i kwasach. Poza tym w zakresie $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ mogą występować drgania rozciągające wiązania N-H . Należy również uwzględnić, że w przedziale $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ występują pasma absorpcyjne związane z obecnością wody krystalizacyjnej;
- pasmo w zakresie liczb falowych $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością wiązań C-H (drgania walencyjne) związków aromatycznych i alicyklicznych;
- pasmo w zakresie $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ oraz 2860 cm^{-1} związane z obecnością grup -CH_3 i $=\text{CH}_2$;
- pasmo w zakresie $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ wskazujące na obecność grup karbonylowych C=O (drgania rozciągające) w kwasach i ketonach;
- pasma w zakresie $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ związane z występowaniem drgań rozciągających C=O ($1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), deformacyjnych N-H ($1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) w amidach pierwszorzędowych oraz rozciągających C=C (1610 cm^{-1}) w pierścieniu aromatycznym. Pasma $1600\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ związane jest również z obecnością grup -COO^- . W zakresie $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ mogą także występować pasma pochodzące od drgań grup C=N oraz C=C sprzężonych z grupą karbonylową;
- pasmo $1530\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością grup aminowych (drgania deformacyjne);
- pasmo $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla związków aromatycznych (C=C);
- pasmo $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym C-H w grupach -CH_3 i $=\text{CH}_2$;
- pasmo $1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ wskazujące na obecność grup -O-C-O- w estrach i wiązania C=O w kwasach karboksylowych oraz -OH ;
- pasmo $1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością grup C-O fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów;
- pasmo $1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ determinowane obecnością polisacharydów. Można je również wiązać z obecnością grup -OCH_3 występujących w ligninach i -OH w alkoholach (Kazicyna i Kupletska 1974, Orłow 1986, Gonet 1989, Yonebayashi i Hattori 1989, Niemeyer i in. 1992, Gressel i in. 1994).

W widmach KH wyizolowanych z próbek pobranych z podpoziomu OI gleby pod drzewostanem dębu w Rogowie (rys. 7) zaobserwowano nieznaczne przegięcie przy liczbie falowej 3080 cm^{-1} , które wraz z głębokością zwiększało swoją intensywność. Widma IR kwasów huminowych gleby na stanowisku dębu charakteryzowały się również obniżeniem intensywności pasma w zakresie $2920\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ i pasma o niskiej intensywności przy 2860 cm^{-1} w głąb profilu glebowego. Wraz z głębokością obserwowano ponadto wzrost natężenia pasma w zakresie $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ świadczącego o wzroście udziału grup karbonylowych w kwasach i ketonach. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w głąb profilu glebowego następował stopniowy zanik pasma przy 1660 cm^{-1} i wzrost intensywności pasma przy 1620 cm^{-1} związanego między innymi z obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych amidowych struktur azotowych. Wraz ze wzrostem stopnia humifikacji wzrastało natężenie pasma związanego z obecnością grup aminowych ($1530\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$), natomiast intensywność pasma charakterystycznego dla wiązań $\text{C}=\text{C}$ w związkach aromatycznych ($1500\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$) oraz pasm w zakresie $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ i $1400\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ malała wraz z głębokością pobrania próbek. W głąb profilu gleby w widmach w podczerwieni KH na stanowisku dębu obserwowano również spadek intensywności pasm charakterystycznych dla grup $\text{C}-\text{O}$ fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów ($1200\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$), przy czym należy zauważyć, że towarzyszyło temu rozszerzenie się pasma. Ponadto malało natężenie pasm w zakresie $1030\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ związanych z obecnością polisacharydów i obecnością grup $-\text{OCH}_3$ występujących w ligninach i grup $-\text{OH}$ w alkoholach.

Generalnie przebieg widm kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb, pobranych na pozostałych stanowiskach w Rogowie i w Młynanach, był zbliżony do widm KH gleby pod drzewostanem dębu w Rogowie.

Widma IR kwasów huminowych gleby na stanowisku świerka w Rogowie (rys. 8), w odróżnieniu od widm KH gleby spod drzewostanu dębu, cechowały się obniżeniem intensywności pasma w zakresie $2920\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ od podpoziomu OI do podpoziomu Oh, a następnie wzrostem jego intensywności w widmach FTIR kwasów huminowych wyizolowanych z głębszych warstw gleby.

Z kolei w widmach KH wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku tui w Rogowie (rys. 9) zanotowano wzrost wraz z głębokością intensywności pasma związanego z obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$, ale tylko w poziomie organicznym. Na szczególną uwagę w widmach KH gleby na stanowisku tui zasługuje pasmo przy 1620 cm^{-1} , które prawie zanika w podpoziomiu Ofh i towarzyszy temu wzrost intensywności pasma przy 1660 cm^{-1} ,

natomiast w głębszych warstwach gleby obserwowano stopniowy zanik pasma przy 1660 cm^{-1} i wzrost intensywności pasma przy 1620 cm^{-1} . Ponadto w widmie IR kwasów huminowych podpoziomu Ofh na tym stanowisku otrzymano wyższe natężenie pasm w zakresie $1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ i $1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ w porównaniu z widmem KH podpoziomu Ol. W widmach IR kwasów huminowych głębszych warstw gleby stwierdzono identyczne kierunki zmian intensywności tych pików jak dla widm KH gleby na stanowisku dębu.

W widmach KH gleby na stanowisku dębu w Mlynanach (rys. 10) – podobnie jak na stanowisku dębu w Rogowie – wystąpiło niewielkie obniżenie intensywności pasma w zakresie $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ i wzrost intensywności pasma przy 2860 cm^{-1} wraz z głębokością.

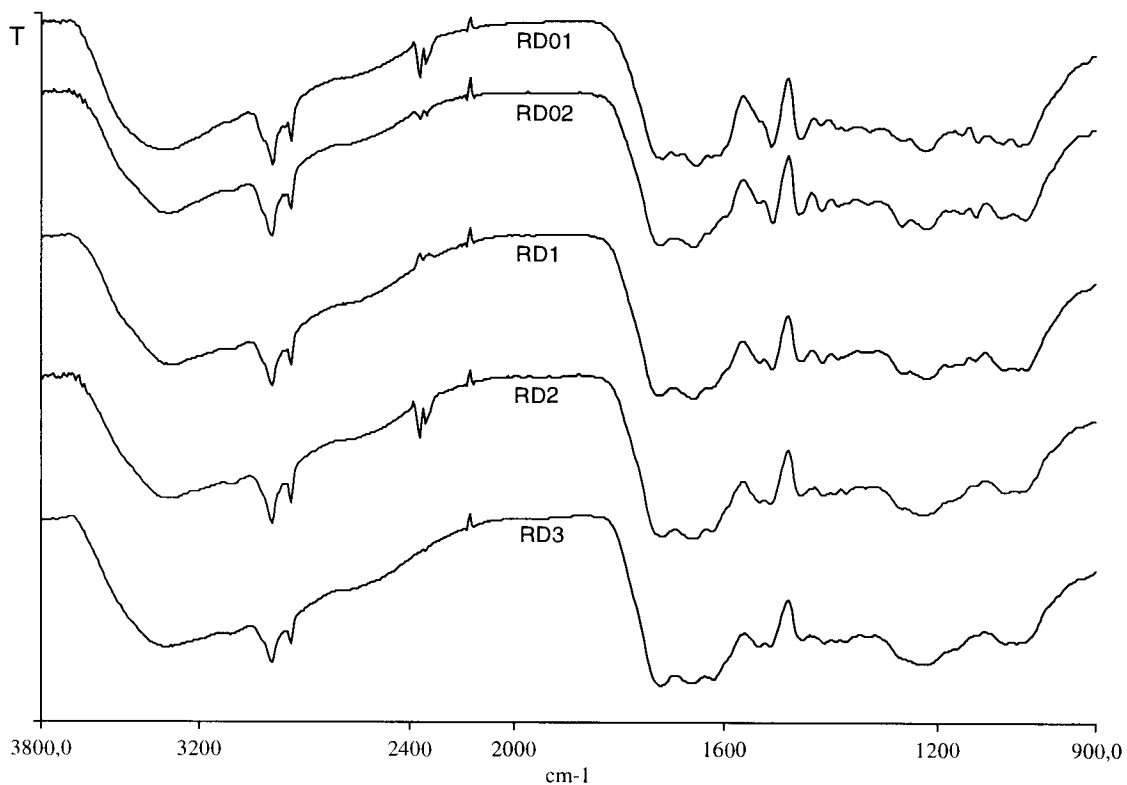
W widmach IR kwasów huminowych gleby na stanowisku świerka w Mlynanach (rys. 11) również wraz z głębokością odnotowano niewielkie obniżenie intensywności pasma związanego z obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$ ($2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$), a pik przy 2860 cm^{-1} nie zmieniał swojej intensywności. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że intensywność pasm w zakresach: $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$, $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, $1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ i $1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$, w widmach kwasów huminowych poziomu organicznego nie ulegała zmianom, a zmniejszenie ich intensywności zanotowano dopiero w widmach KH poziomu próchnicznego (MS1).

Analiza widm w podczerwieni wykazała także różnice w strukturze kwasów huminowych w zależności od gatunku drzew. W widmie KH podpoziomu Ol gleby na stanowisku dębu w Rogowie intensywność pasm w zakresie $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ i 2860 cm^{-1} wskazuje na wyższą zawartość struktur alifatycznych w porównaniu z kwasami huminowymi podpoziomu Ol na stanowisku świerka i tui w Rogowie (rys. 7-9). Z kolei kwasy huminowe podpoziomu Ol na stanowisku świerka w Rogowie charakteryzowały się wyższą zawartością struktur aromatycznych ($1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$), grup C-O fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów ($1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$) oraz wyższą zawartością polisacharydów, grup $-\text{OCH}_3$ występujących w ligninach i grup $-\text{OH}$ w alkoholach ($1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$) w porównaniu z kwasami huminowymi podpoziomu Ol na stanowisku dębu. W widmach kwasów huminowych podpoziomu Ol gleby na stanowisku tui, zanotowano z kolei wyższą zawartość grup karbonylowych w porównaniu z kwasami huminowymi RD01 i RS01. Należy podkreślić, że w widmach FTIR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych z głębszych warstw gleby obserwowano również różnice w zależności od gatunku drzew – analogiczne jak w KH podpoziomu Ol.

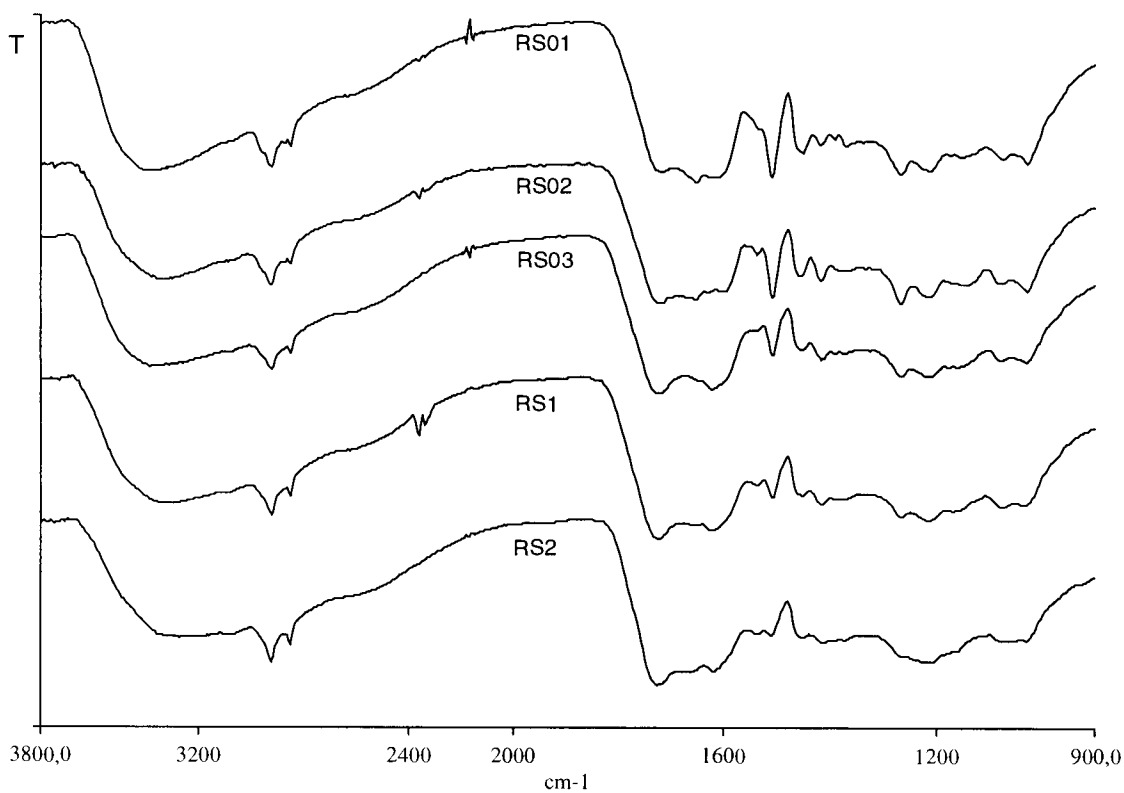
Spośród widm otrzymanych dla kwasów huminowych podpoziomów Ol gleb na stanowiskach w Mlynanach, najwyższym natężeniem pasm w zakresie $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ i 2860 cm^{-1}

i zarazem najniższą intensywnością piku przy 1660 cm^{-1} charakteryzowały się widma KH podpoziomu Ol na stanowisku tui (rys. 10-12). Najmniejszą zawartość grup karbonylowych w podpoziomie Ol zanotowano w kwasach huminowych na stanowisku świerka.

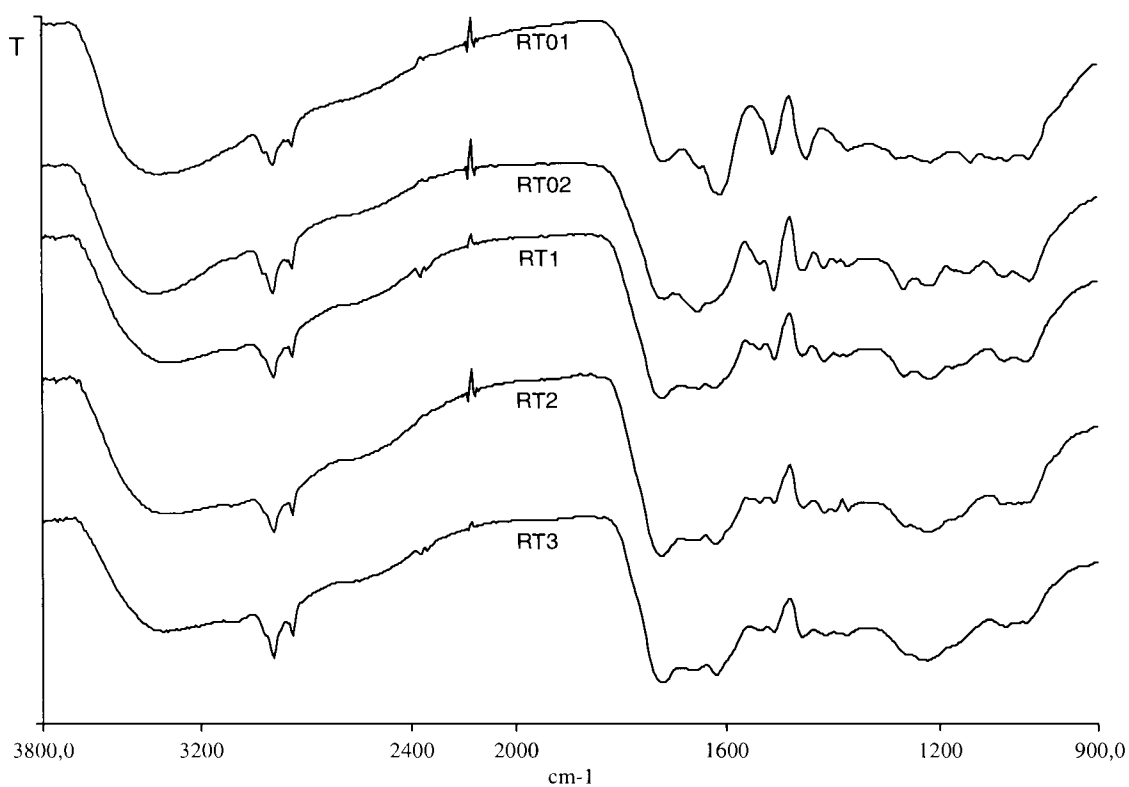
Na podstawie przebiegu widm FTIR wykazano różnice w strukturze pomiędzy kwasami huminowymi gleb pobranymi pod tymi samymi gatunkami drzew, a więc w zależności od miejsca pobrania próbek. Porównując widma IR kwasów huminowych podpoziomu surowinowego gleb pod drzewostanami dębu zaobserwowano, że wyższą zawartością struktur alifatycznych charakteryzowały się KH na stanowisku w Rogowie (rys. 7 i 10). Natomiast widma KH podpoziomu Ol gleby pod drzewostanem dębu w Młynanach charakteryzowały się wyższym natężeniem pasma w zakresie $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$, $1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ i $1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$. Widma IR kwasów huminowych na stanowisku świerka w Młynanach – w porównaniu z widmami KH gleby na stanowisku świerka w Rogowie – charakteryzowały się wyższą intensywnością pasm w zakresie $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$, 2860 cm^{-1} i pasma przy $1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$. Porównując widma kwasów huminowych na stanowiskach tui stwierdzono, że widma KH gleby na stanowisku w Rogowie charakteryzowały się wyższą intensywnością piku przy 1620 cm^{-1} i zbliżoną przy $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$, oraz niższą intensywnością pasm $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{-}1280$ i 1030 cm^{-1} (rys. 9 i 12) niż KH pochodzące z Młynan.



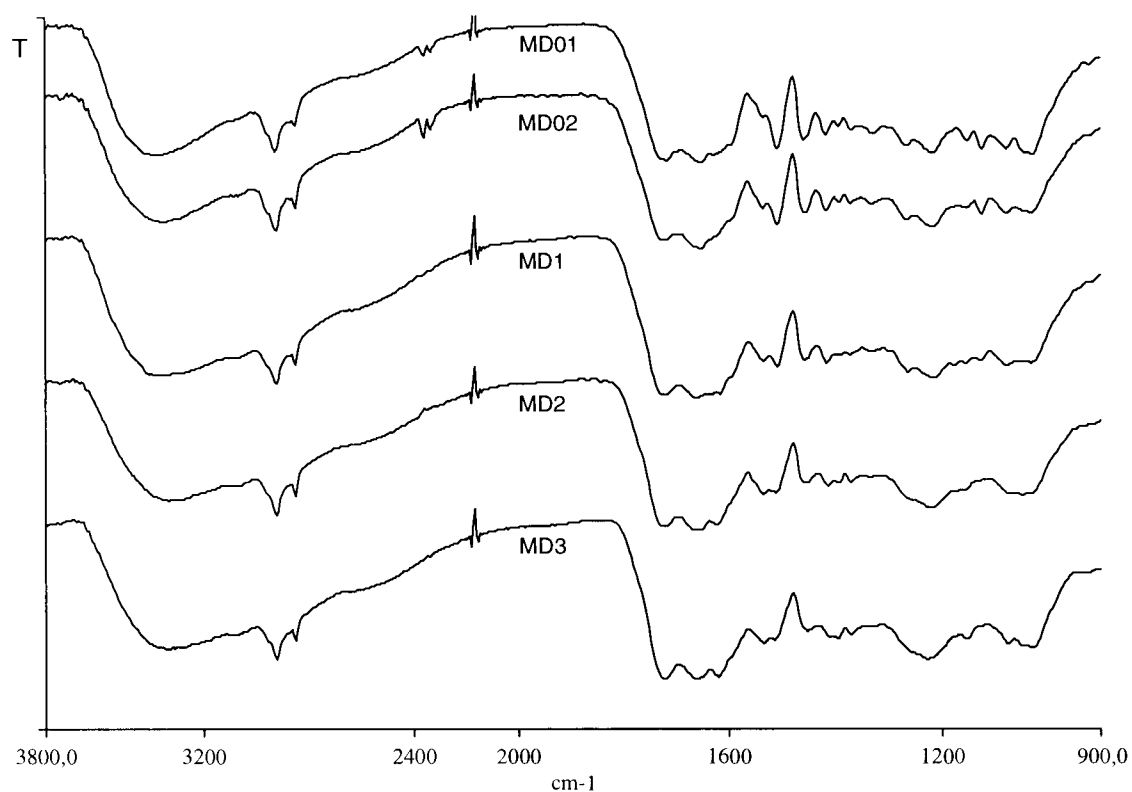
Rys. 7. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku dębu w Rogowie



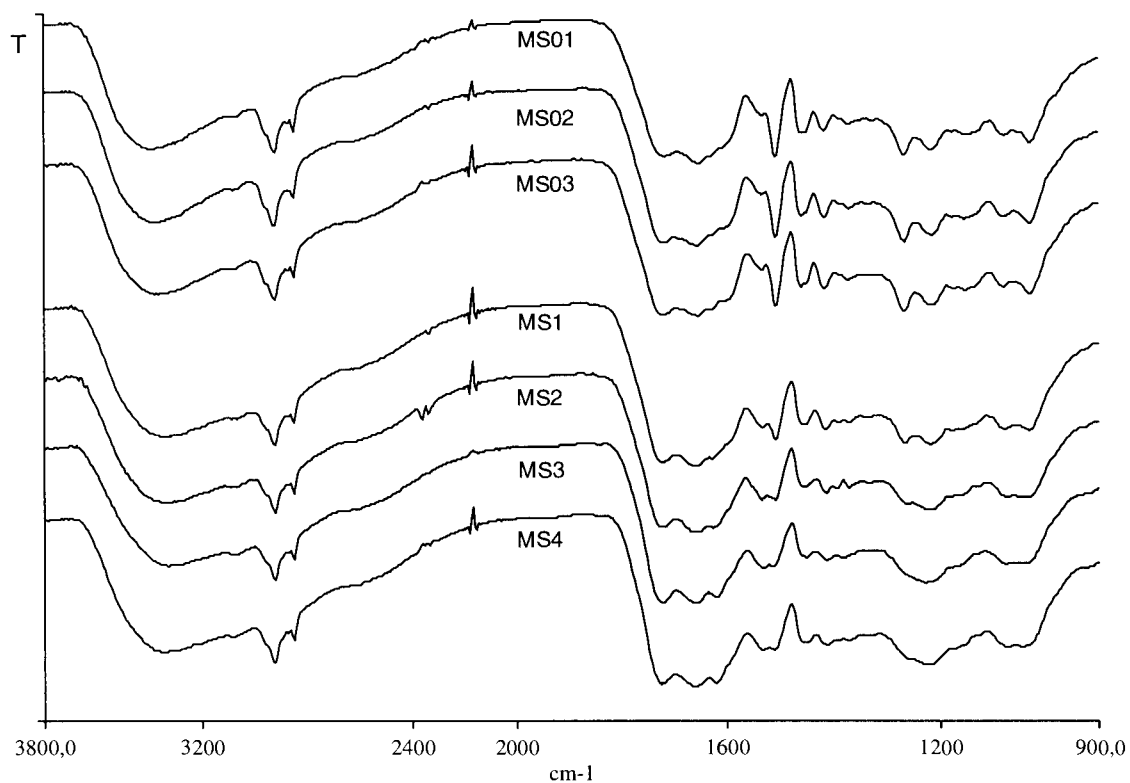
Rys. 8. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku świerka w Rogowie



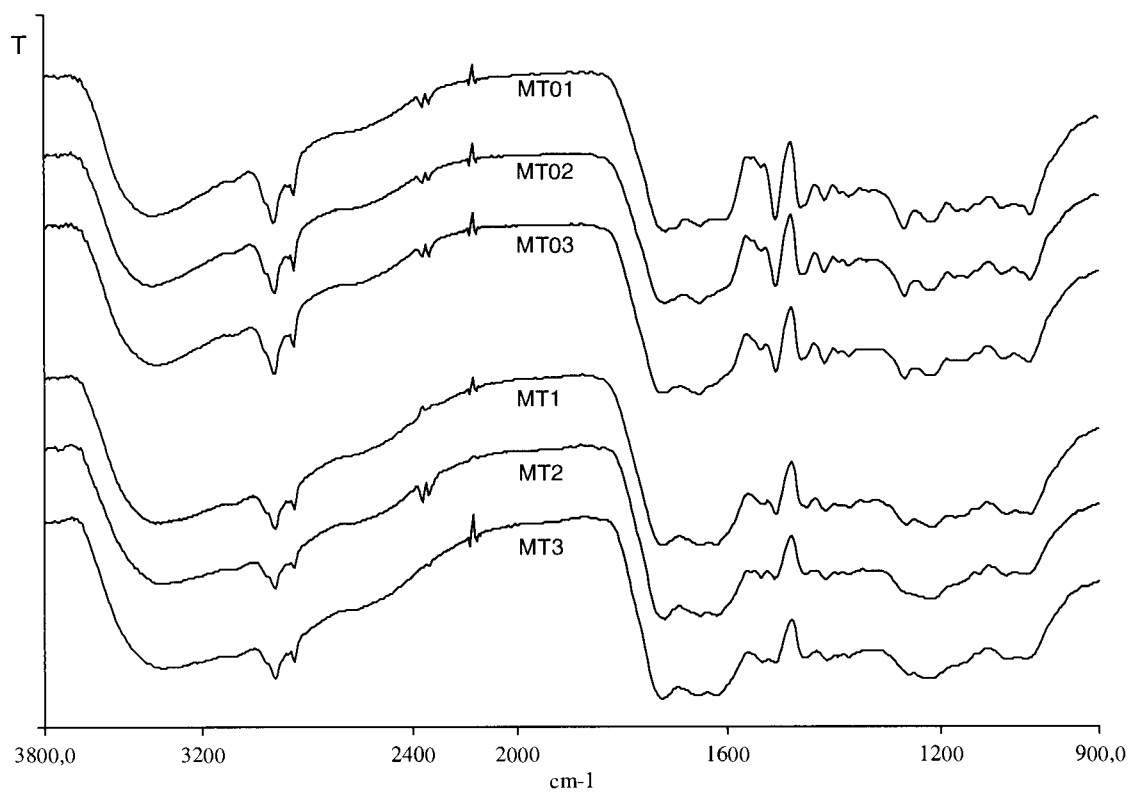
Rys. 9. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku tui w Rogowie



Rys. 10. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku dębu w Młynach



Rys. 11. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku świerka w Młynach



Rys. 12. Widma FTIR kwasów huminowych gleby na stanowisku tui w Młynach

4.3.4. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych

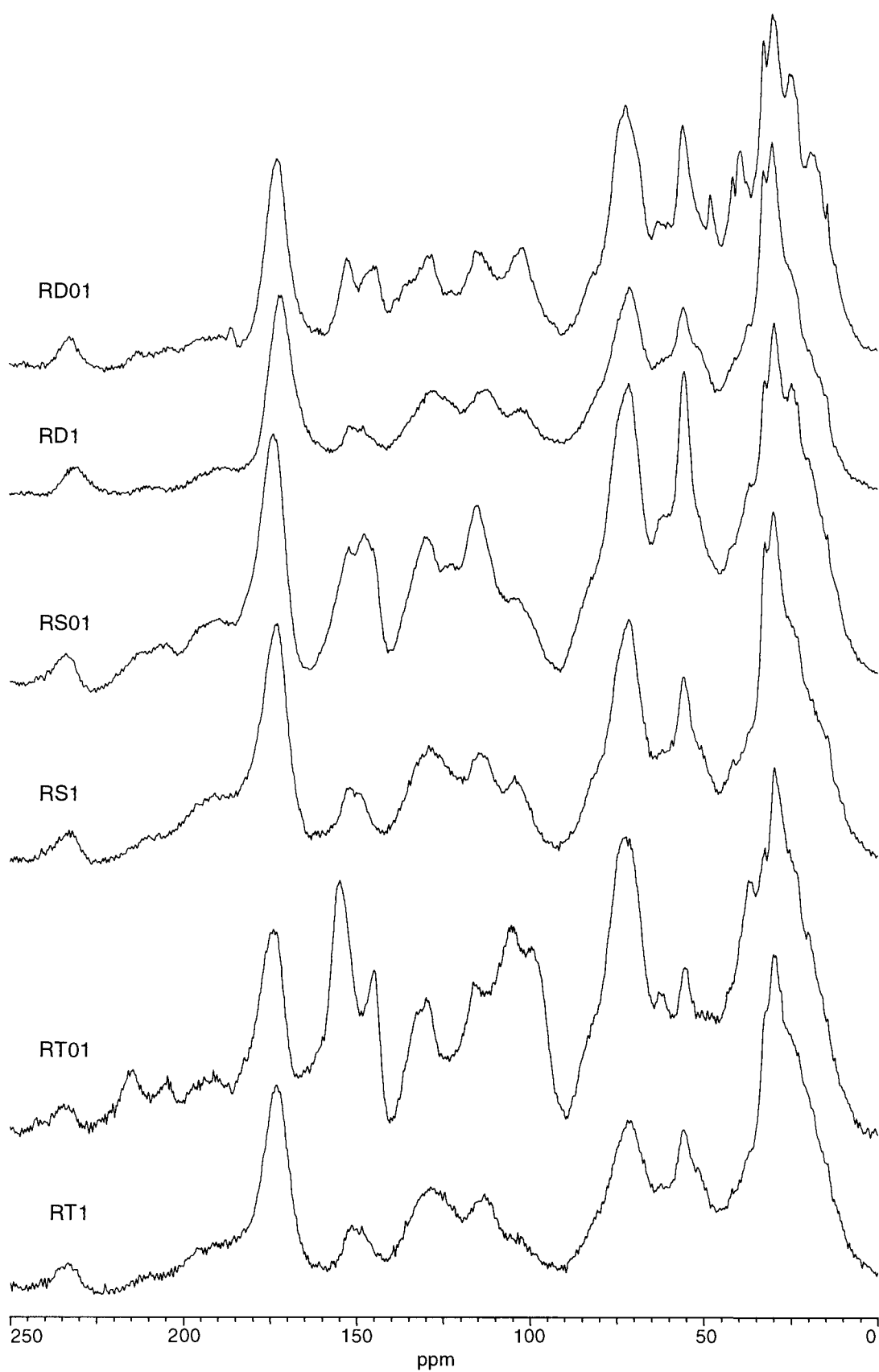
Przebieg widm magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR) wykonanych dla kwasów huminowych podpoziomu Ol i poziomu próchnicznego przedstawiono na rysunkach 13 i 14. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek pobranych z podpoziomów Ol charakteryzowały się na ogół obecnością czterech pików o wysokiej intensywności w zakresach: 0-45 ppm, 45-65 ppm, 65-95 ppm i 160-185 ppm, obecnością czterech pików o niższej intensywności w zakresach: 95-108 ppm, 108-125 ppm, 125-140 ppm i 140-160 ppm oraz pików o bardzo niskiej intensywności w zakresie 185-210 ppm. Warto zauważyć, że kształt pików w zakresie 0-45 ppm w widmach ^{13}C NMR kwasów huminowych podpoziomu Ol był rozbudowany i wskazywał na możliwość nakładania się większej liczby pików, a dla KH poziomu próchnicznego ulegał uproszczeniu. W widmach kwasów huminowych poziomu próchnicznego – w porównaniu z widmami KH podpoziomu Ol – w zakresie charakterystycznym dla węgla połączeń alifatycznych, na ogół obserwowano niższą intensywność pasma 45-65 ppm (głównie połączenia C-O grup metoksyłowych), pasm w zakresie 65-95 ppm oraz w zakresie 95-108 ppm – mogących świadczyć o obecności węgla pochodnych celulozowych i hemicelulozowych. Jednak największym obniżeniem intensywności charakteryzowało się pasmo związane z występowaniem węgla aromatycznych struktur ligninowych (140-160 ppm). Potwierdzeniem tego są przedstawione w tabeli 26, obliczone na podstawie wyznaczonych powierzchni pików, wartości udziału poszczególnych połączeń węgla. Udział Clig w strukturze KH wyizolowanych z warstw gleby bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym był od 7,6 (stanowisko świerka w Młynanach) do około 67% (stanowisko tui – Rogów) niższy niż w KH podpoziomu Ol. Kwasy huminowe RT1 i MD1 charakteryzowały się również najniższym udziałem struktur ligninowych w całkowitej puli węgla połączeń aromatycznych (parametr P), podczas gdy dla pozostałych KH poziomu próchnicznego wartości parametru P wahały się w zakresie od 24,1 do 24,7%. Dla KH podpoziomu Ol parametr P przyjmował wartości od 53,0 (RT01) do 28,3% (MS01). Zaobserwowano również, że kwasy huminowe podpoziomu Ol na stanowiskach w Młynanach cechowały się niższymi wartościami tego parametru w porównaniu z KH podpoziomu Ol na stanowiskach w Rogowie.

Udział Car w strukturze KH podpoziomu Ol kształtował się w zakresie od 11,2 (RT01) do 16,6% (MS01) i na ogół był niższy niż w KH poziomu próchnicznego (tabela 26). Jedynie w kwasach huminowych oznaczonych symbolami RS1 i MD1 udział Car był nieznacznie niższy w porównaniu z jego udziałem w KH podpoziomu surowinowego.

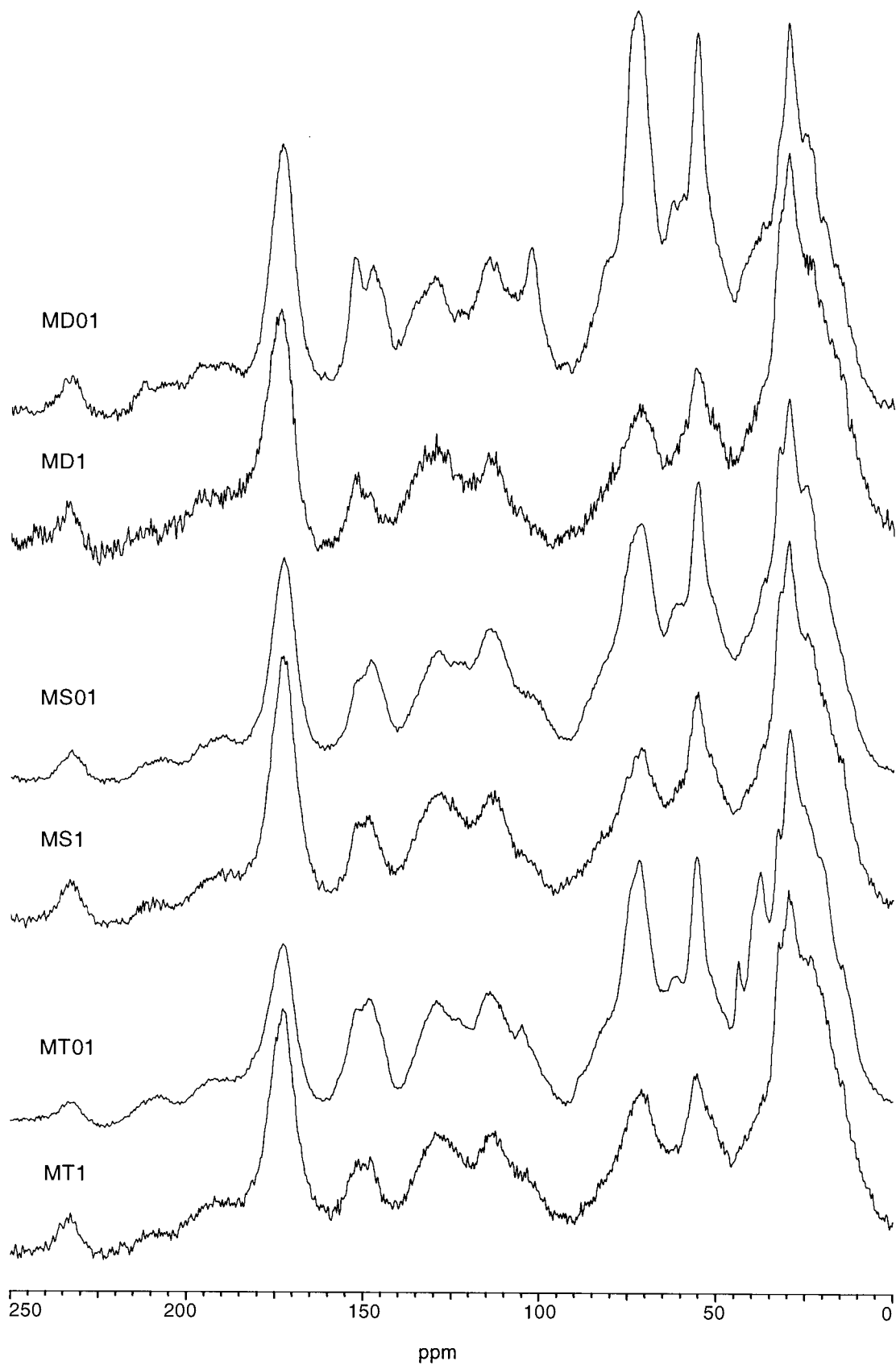
Jednym z parametrów wykorzystywanym do oceny stopnia dojrzałości cząsteczek KH jest stosunek Cal/Car. Wartość tego parametru maleje wraz ze wzrostem stopnia humifikacji cząsteczek kwasów huminowych. Kwasy huminowe poziomu próchnicznego na stanowisku świerka w Rogowie i dębu w Młynanach cechowały się wyższą wartością stosunku Cal/Car w porównaniu z KH podpoziomu surowinowego. Cząsteczki KH poziomu próchnicznego na pozostałych stanowiskach charakteryzowały się niższymi wartościami tego stosunku w porównaniu z KH podpoziomu Ol.

W cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych z warstw gleby bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym stwierdzono znaczący wzrost udziału węgla grupy karboksylowej w porównaniu z jej udziałem w KH podpoziomu Ol. Udział C-COOH w cząsteczkach KH podpoziomu Ol wahał się w zakresie od 9,0 (MT01) do 10,5% (RS01), a w cząsteczkach KH poziomu próchnicznego w granicach od 11,2 (MT1) do 14,5% (RS1).

Cząsteczki KH poziomu próchnicznego, za wyjątkiem KH wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku dębu w Rogowie, charakteryzowały się wyższym udziałem węgla połączeń alkilowych (Calkil) w porównaniu z kwasami huminowymi podpoziomu surowinowego. Natomiast w przypadku udziału C-O-alkil wykazano zależność odwrotną. Konsekwencją zmian udziału Calkil i C-O-alkil są otrzymane wartości stosunku Calkil/C-O-alkil, który może być wykorzystany do oceny stopnia rozkładu materii organicznej. Kwasy huminowe poziomu próchnicznego cechowały się wyższymi wartościami tego parametru – wyjątek KH na stanowisku dębu w Rogowie – w porównaniu z KH podpoziomu Ol. Największy wzrost wartości tego stosunku w poziomie próchnicznym zanotowano na stanowisku tui w Młynanach, a najmniejszy na stanowisku świerka w Rogowie. Generalnie KH poziomu próchnicznego na stanowiskach w Młynanach charakteryzowały się wyższymi wartościami stosunku Calkil/C-O-alkil w porównaniu z odpowiadającymi im KH w Rogowie.



Rys. 13. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych gleb podpoziomu O1 i poziomu próchnicznego na stanowiskach w Rogowie



Rys. 14. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych gleb podziemu O1 i poziomu próchnicznego na stanowiskach w Młynach

Tabela 26. Procentowy udział wybranych połączeń węgla obliczony na podstawie widm ^{13}C NMR w cząsteczkach kwasów huminowych gleb leśnych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie i w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | Całk | C-O-alkil | Całki/C-O-alkil | Car | Clig | C-COOH | Ca/Car | P |
|--------------------|-------------------------|------|-----------|-----------------|------|------|--------|--------|------|
| Rogów | | | | | | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| RD01 | O1 | 37,5 | 33,8 | 1,11 | 12,8 | 6,6 | 9,3 | 5,57 | 34,1 |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 32,3 | 35,8 | 0,90 | 15,2 | 4,9 | 11,9 | 4,48 | 24,3 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| RS01 | O1 | 30,7 | 34,0 | 0,90 | 16,3 | 8,6 | 10,5 | 3,97 | 34,5 |
| RS1 | AOh (0-3) | 32,2 | 32,7 | 0,98 | 15,5 | 5,1 | 14,5 | 4,19 | 24,7 |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| RT01 | O1 | 29,2 | 38,0 | 0,77 | 11,2 | 12,6 | 9,1 | 6,00 | 53,0 |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 37,8 | 26,7 | 1,42 | 18,4 | 4,2 | 13,0 | 3,51 | 18,4 |
| Młynany | | | | | | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | |
| MD01 | O1 | 27,1 | 40,4 | 0,67 | 15,0 | 7,1 | 10,3 | 4,50 | 32,2 |
| MD1 | A (0-3) | 46,0 | 24,1 | 1,91 | 13,4 | 2,6 | 13,9 | 5,23 | 16,5 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | |
| MS01 | O1 | 31,4 | 35,5 | 0,88 | 16,6 | 6,6 | 9,9 | 4,03 | 28,3 |
| MS1 | A (0-5) | 35,1 | 27,3 | 1,29 | 18,7 | 6,1 | 12,9 | 3,34 | 24,4 |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | |
| MT01 | O1 | 37,9 | 32,3 | 1,17 | 14,2 | 6,7 | 9,0 | 4,94 | 32,1 |
| MT1 | A (0-5) | 47,4 | 19,2 | 2,47 | 16,9 | 5,4 | 11,2 | 3,94 | 24,1 |

4.3.5. Właściwości termiczne kwasów huminowych

Przebieg krzywych DTA i DTG otrzymanych podczas termicznego rozkładu kwasów huminowych przedstawiono na rys. 19-24, a obliczone parametry termicznego rozkładu w tabelach 27-30. Krzywe DTA kwasów huminowych charakteryzowały się występowaniem jednego efektu endotermicznego (endo) i dwóch egzotermicznych – jeden w zakresie niskotemperaturowym (egzo1) i drugi w zakresie wysokotemperaturowym (egzo2) (rys. 15-20, tabele 27 i 29). Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejsze doniesienia literaturowe (Dziadowiec 1979b, Gonet 1989, Dębska 1996, Gonet i Dębska 1997), w których wykazano, że substancje humusowe posiadają dwuczęściową budowę. Powierzchnia pików egzo1 odpowiada spalaniu tej części struktury kwasów huminowych, która jest mniej odporna na rozkład (głównie część alifatyczna). Natomiast powierzchnia pików rejestrowanych dla drugiego efektu egzotermicznego odpowiada destrukcji części struktury KH o wyższej odporności na utlenianie – głównie część aromatyczna.

Na podstawie przebiegu termogramów otrzymanych dla kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych w Rogowie stwierdzono, że maksimum efektu endotermicznego występowało w zakresie temperatur 72-84°C (tabela 27). Straty masy odpowiadające efektowi endotermicznemu wynosiły 6,9-12,1% (tabela 28). Maksymalne temperatury przy jakich występował pierwszy efekt egzotermiczny (egzo1) mieściły się w zakresie od 292 do 312°C, natomiast straty masy odpowiadające temu efektowi wynosiły 25,0-51,9% (tabela 27 i 28). Pik charakterystyczny dla drugiego efektu egzotermicznego był szeroki i nie miał wyraźnie zaznaczonego maksimum (rys. 19-21), dlatego w tabeli 27 podano zakresy temperatur w jakich występował. Temperatury drugiego efektu egzotermicznego kwasów huminowych podpoziomu O1 (RD01, RS01 i RT01) mieściły się w zakresie od 319 do 587°C. Z kolei kwasy huminowe z warstw najgłębszych (RD3, RS2 i RT3) charakteryzowały się węższym pasmem oraz wyższą temperaturą, przy której rozpoczynał się efekt egzo2 (rys. 15-17, tabela 27), w porównaniu z KH podpoziomu surowinowego. KH poziomów mineralnych charakteryzowały się wyższym udziałem pola powierzchni pod krzywą DTA odpowiadającego pikowi egzo1 w porównaniu z KH poziomów organicznych gleb. W całym profilu gleby najwyższym udziałem powierzchni odpowiadającej pikowi egzo1 cechowały się KH wyekstrahowane z próbek gleby pobranych na stanowisku dębu – RD – (31,7-54,1%). Natomiast kwasy huminowe poziomów organicznych charakteryzowały się wyższym udziałem powierzchni odpowiadającej pikowi egzo2 w porównaniu z KH poziomów mineralnych gleb (tabela 27).

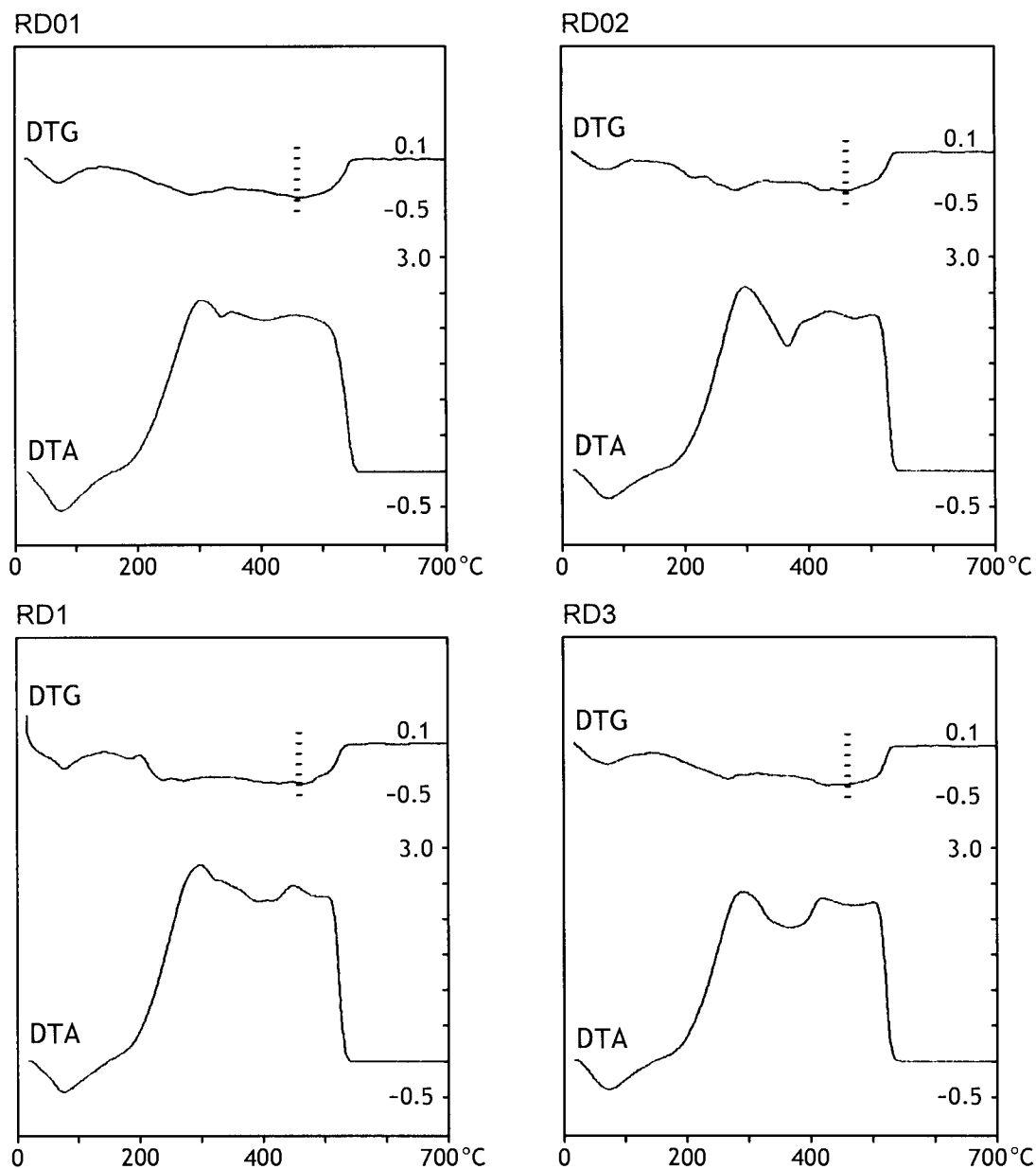
Na podstawie pól powierzchni pod krzywą DTA i strat masy odpowiadającej odpowiedniemu efektowi egzotermicznemu obliczono wartości stosunków DTA_{egzo1}/DTG_{egzo1} i DTA_{egzo2}/DTG_{egzo2} (tabela 28). Przyjmuje się, że wartości tych stosunków są proporcjonalne do wartości ciepła spalania lub też są parametrami charakteryzującymi wartości energetyczne materiałów ulegających rozkładowi w kolejnych etapach, przejawiających się efektami egzotermicznymi. W zakresie wysokotemperaturowym KH poziomów mineralnych gleb pobranych na stanowisku dębu i świerka w Rogowie charakteryzowały się na ogół niższymi wartościami ciepła spalania w porównaniu z KH poziomu organicznego (wyższe wartości stosunku DTA_{egzo2}/DTG_{egzo2}). Takiej zależności nie wykazano dla zakresu niskotemperaturowego. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 28 kwasy huminowe charakteryzowały się niższymi wartościami stosunku DTA_{egzo1}/DTG_{egzo1} w porównaniu z wartościami stosunku DTA_{egzo2}/DTG_{egzo2} . Oznacza to, że pierwsza reakcja egzotermiczna charakteryzuje się większymi ubytkami masy niż energii co powoduje, że substancja utleniona w reakcji egzo1 posiada niższe ciepło spalania niż w reakcji egzo2.

Na podstawie strat masy odpowiadających otrzymanym efektom obliczono wartość parametru Z, który uznaje się za wskaźnik aromatyczności (tabela 28). Zaobserwowano, że KH poziomów mineralnych gleb charakteryzują się wyższymi wartościami parametru Z w porównaniu z kwasami huminowymi poziomu organicznego. Ponadto kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek pobranych z poziomu organicznego gleb na stanowisku świerka i tui cechowały się zbliżonymi wartościami parametru Z. W poziomach mineralnych zaobserwowano spadek wartości parametru Z wraz głębokością, stąd też KH warstw najgłębszych charakteryzowały się niższymi jego wartościami w porównaniu z KH warstw bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym.

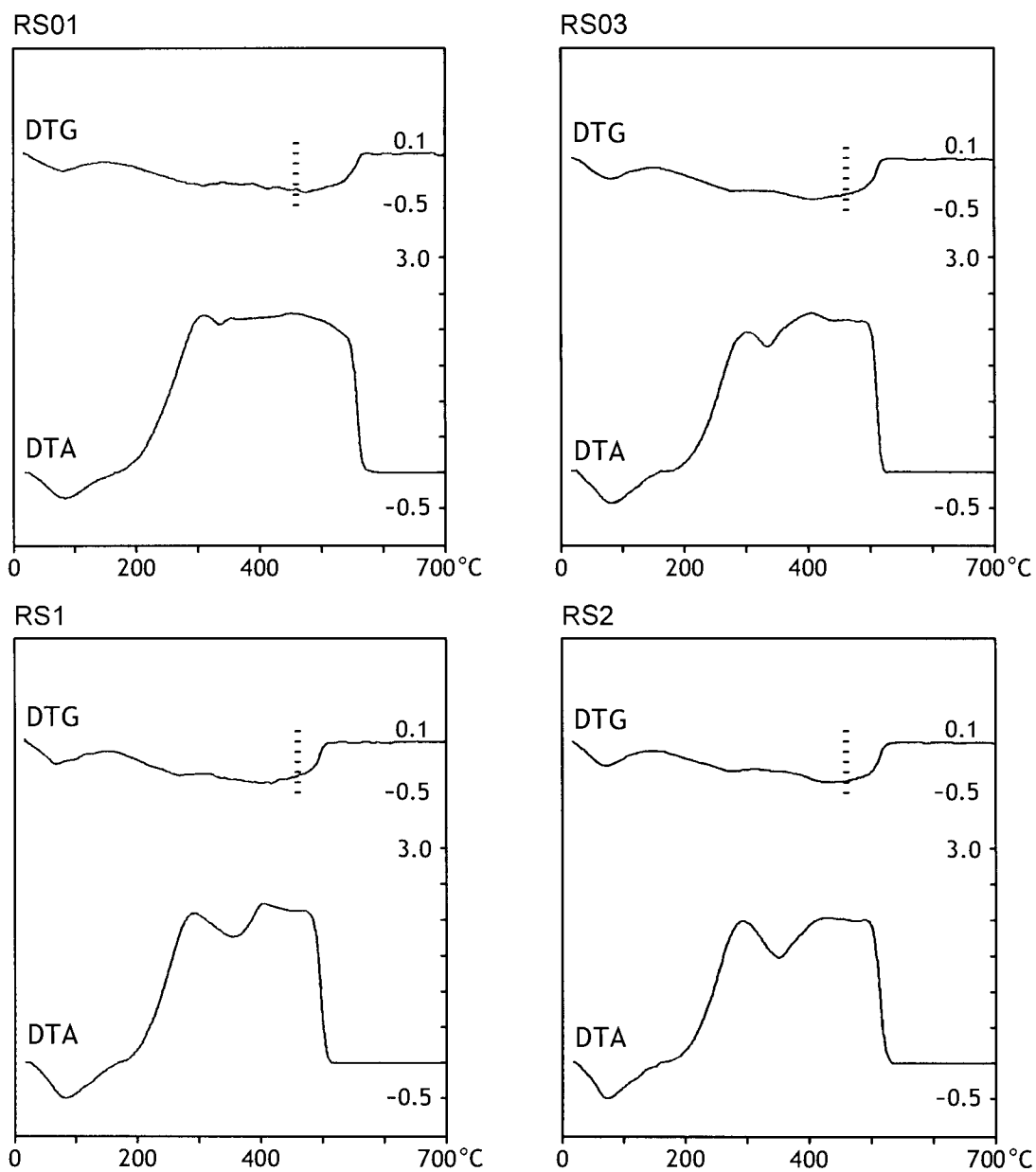
Przebieg krzywych DTA i DTG otrzymanych w procesie termicznego rozkładu kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku dębu, świerka i tui w Mlynanach był zbliżony do przebiegu termogramów KH pochodzących z Rogowa (rys. 18-20). Maksimum efektu endotermicznego występowało w zakresie temperatur 76-85°C (tabela 29), natomiast odpowiadające temu efektowi, straty masy mieściły się w zakresie 6,9-11,2% (tabela 30). Maksimum temperatury I-ego efektu egzotermicznego mieściło się w przedziale 287-314°C. Straty masy odpowiadające temu efektowi wynosiły 30,5-44,1% (tabela 30). Drugi efekt egzotermiczny – podobnie jak dla KH wyizolowanych z próbek gleb pobranych w Rogowie – charakteryzował się szerokim pasmem, bez wyraźnie zaznaczonego maksimum. Kształt krzywej jaki otrzymano dla drugiego efektu egzotermicznego może sugerować, że w badanym zakresie występuje szereg trudnych do wyodrębnienia,

nakładających się efektów egzotermicznych. Należy również dodać, że dla KH podpoziomu surowinowego spod świerka (Rogów, Młynany) rozdział efektów egzo1 i egzo2 na krzywej DTA był bardzo słabo zaznaczony. Kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek pobranych z poziomu organicznego gleb charakteryzowały się na ogół wyższymi polami powierzchni pików odpowiadających efektowi egzo2 – odwrotnie jak egzo1 – niż kwasy huminowe poziomów mineralnych. Zaobserwowano również, że straty masy odpowiadające II-emu efektowi egzotermicznemu były wyższe w kwasach huminowych poziomu organicznego niż w kwasach huminowych poziomów mineralnych i malały wraz z głębokością pobrania próbek (tabela 30).

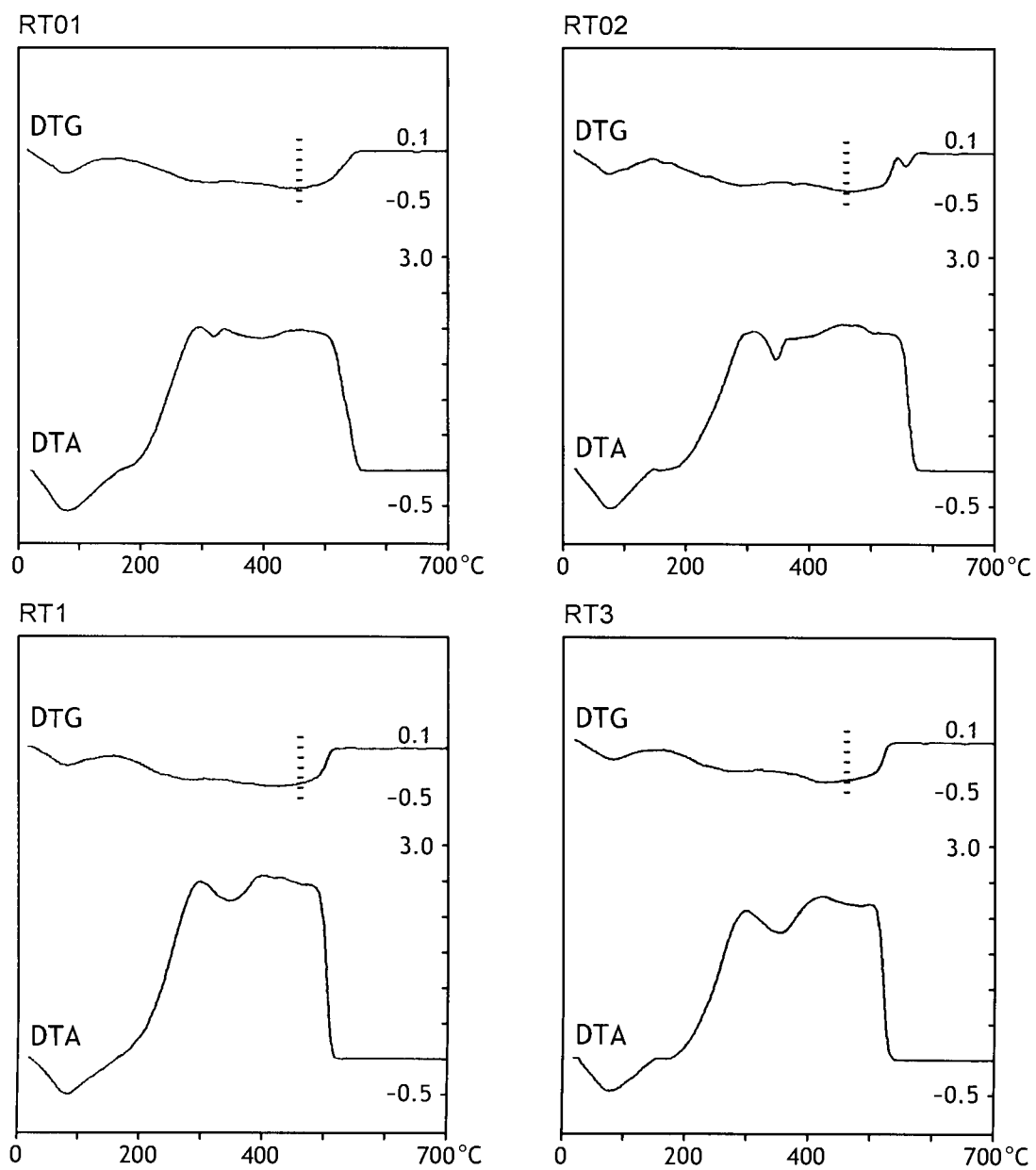
Wartości stosunku DTA_{egzo1}/DTG_{egzo1} i DTA_{egzo2}/DTG_{egzo2} jakie otrzymano dla KH poszczególnych poziomów gleb w Młynanach nie różniły się statystycznie. Stwierdzono natomiast, że kwasy huminowe poziomów mineralnych – analogicznie jak w Rogowie – charakteryzują się na ogół wyższymi wartościami parametru Z w porównaniu z kwasami huminowymi poziomu organicznego gleb. Porównując wartości parametru Z kwasów huminowych gleb pod różnymi gatunkami drzew zaobserwowano, że najwyższymi wartościami tego parametru charakteryzowały się kwasy huminowe warstw gleby pod drzewostanem dębu, zarówno w Rogowie jak i w Młynanach.



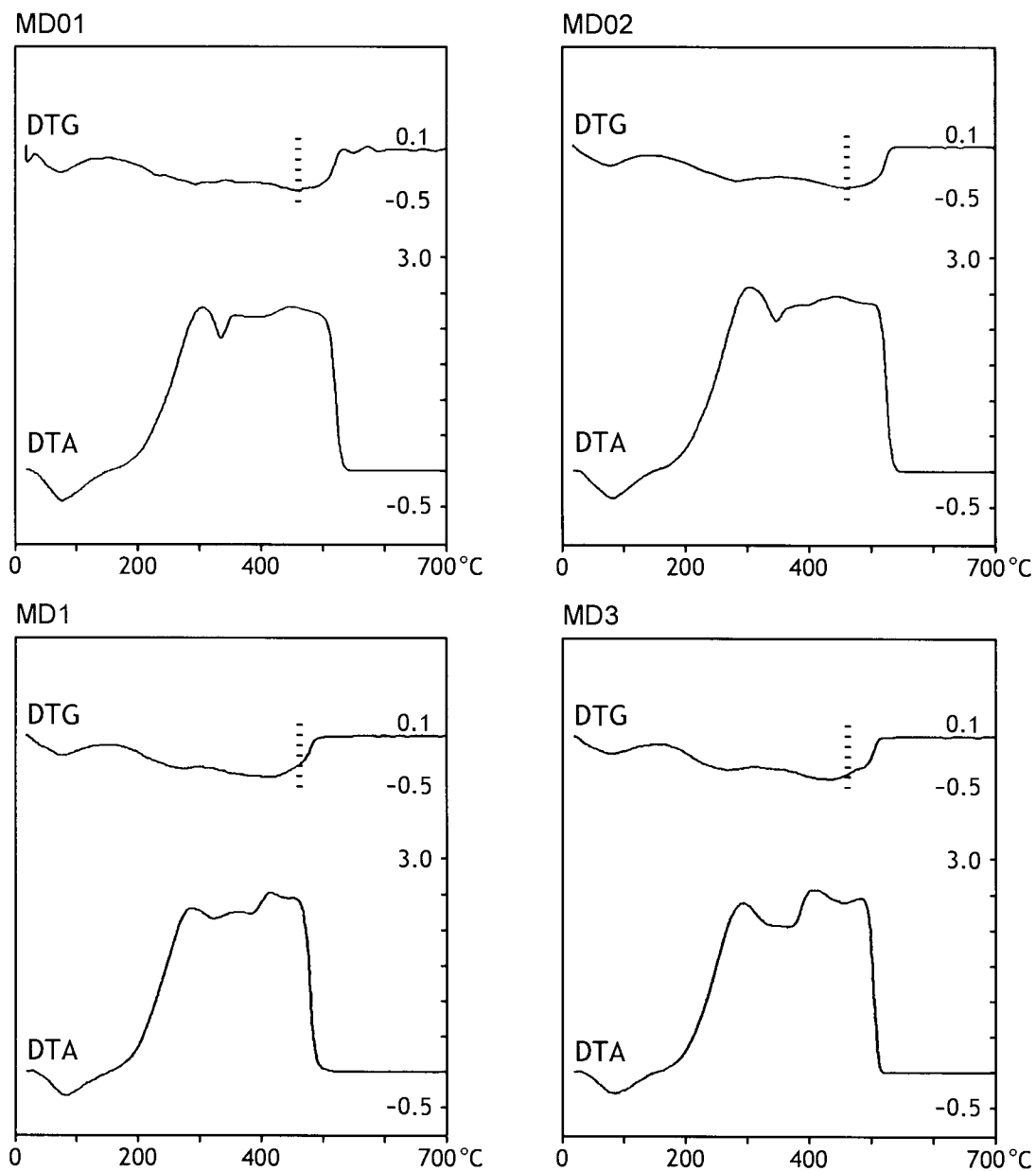
Rys. 15. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku dębu w Rogowie



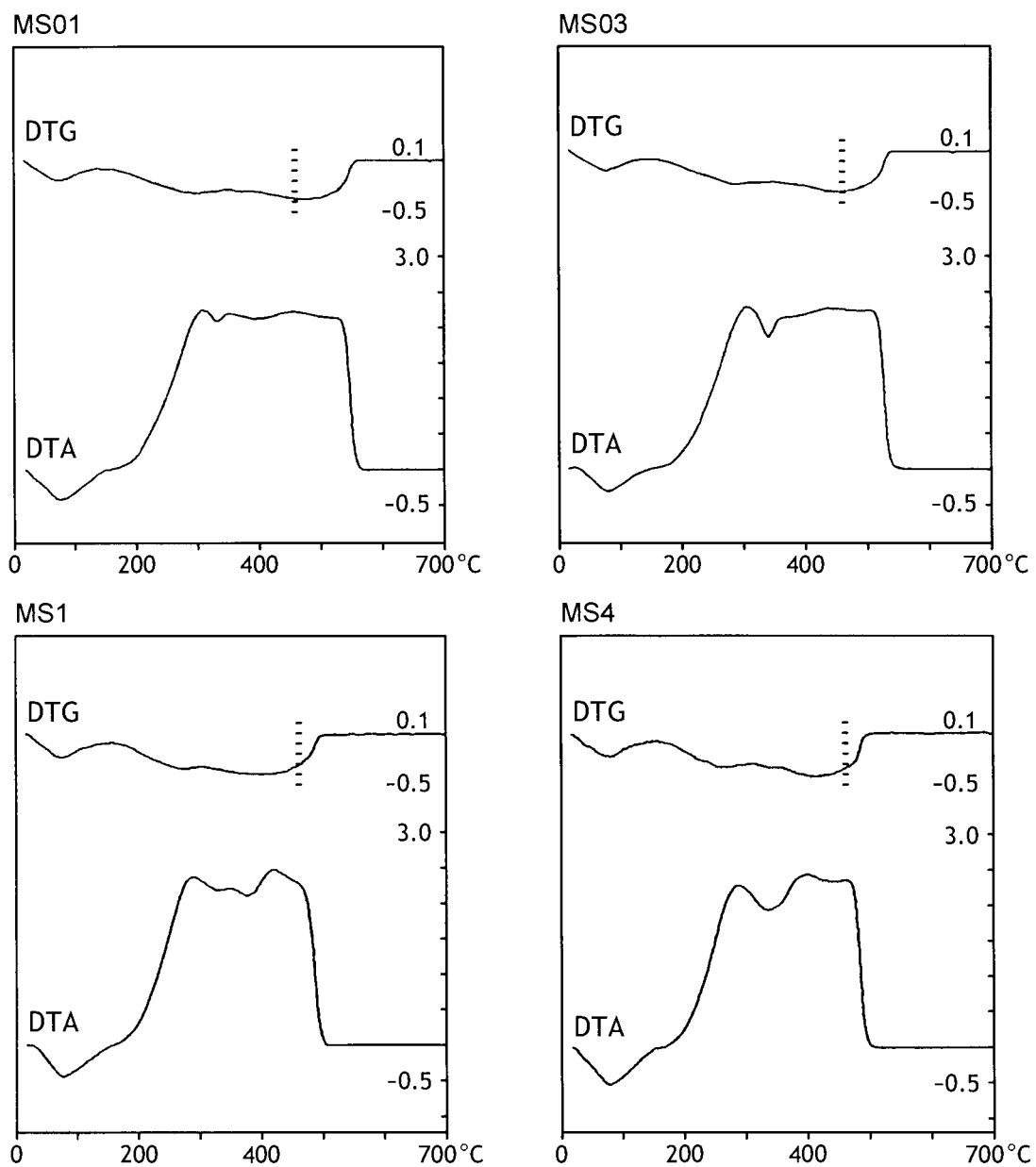
Rys. 16. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku świerka w Rogowie



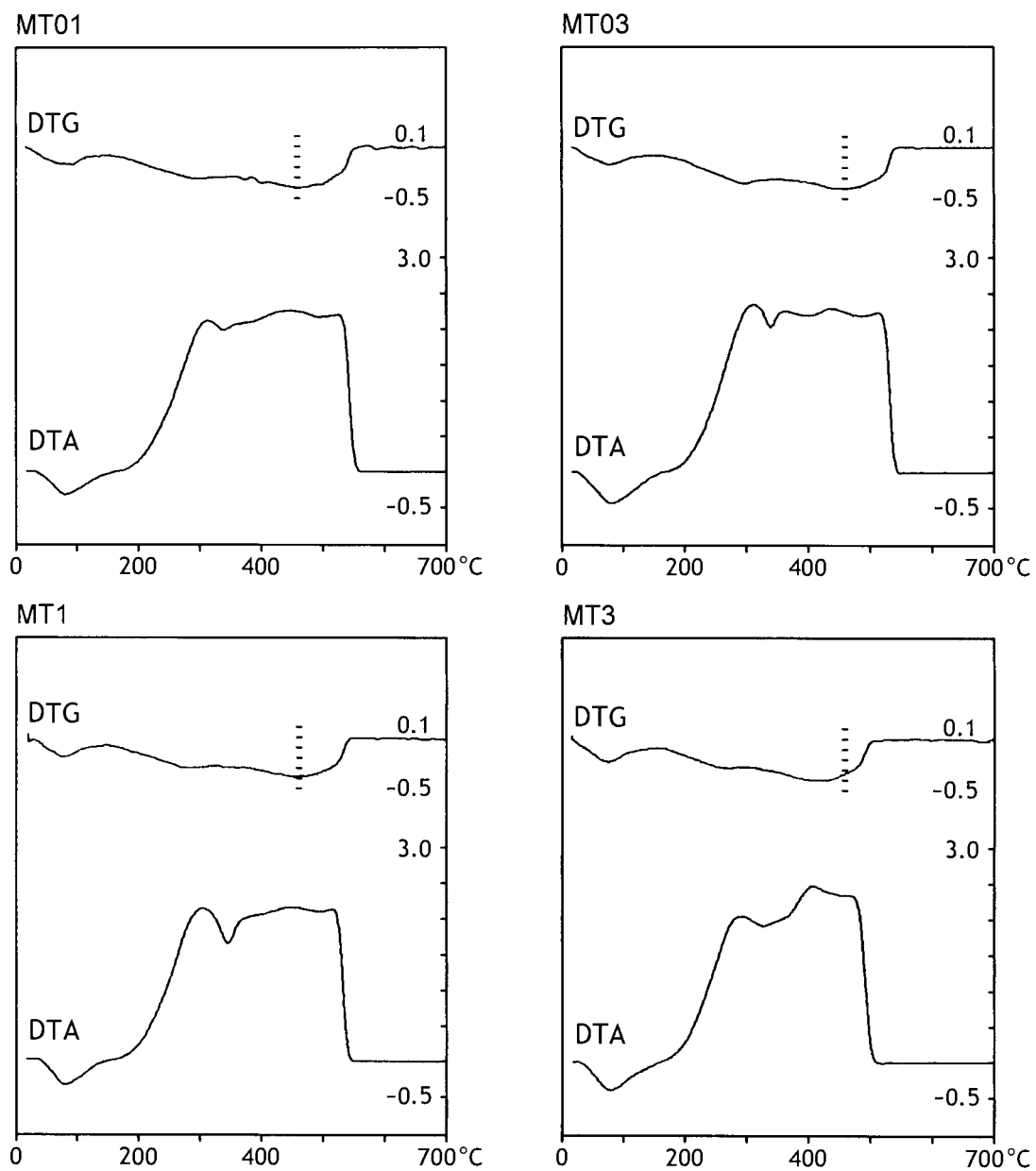
Rys. 17. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku tui w Rogowie



Rys. 18. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku dębu w Młynanach



Rys. 19. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku świerka w Młynanach



Rys. 20. Przykładowe termogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku tui w Młynach

Tabela 27. Parametry termicznego rozkładu kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | Temperatury maksimum rejestrowane na krzywej DTA (°C) | | | Pola powierzchni pików rejestrowanych pod krzywą DTA (%) | | |
|---------------------------|-------------------------|---|-------|---------|--|-------|-------|
| | | endo | egzo1 | egzo2 | endo | egzo1 | egzo2 |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD01 | OI | 74 | 304 | 339-563 | 5,5 | 31,7 | 62,8 |
| RD02 | Ofh | 75 | 298 | 360-543 | 4,2 | 44,1 | 51,7 |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 77 | 300 | 382-544 | 4,2 | 54,1 | 41,7 |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 72 | 292 | 377-541 | 3,7 | 49,3 | 47,0 |
| RD3 | E (20-30) | 73 | 298 | 380-540 | 3,8 | 49,0 | 47,2 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS01 | OI | 84 | 311 | 326-587 | 3,4 | 27,5 | 69,1 |
| RS02 | Of | 80 | 305 | 331-538 | 4,7 | 28,2 | 67,1 |
| RS03 | Oh | 81 | 303 | 335-525 | 6,0 | 29,0 | 65,0 |
| RS1 | AOh (0-3) | 84 | 293 | 346-514 | 6,2 | 40,9 | 52,9 |
| RS2 | AE (3-20) | 73 | 293 | 356-535 | 6,2 | 36,8 | 57,0 |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT01 | OI | 81 | 298 | 319-560 | 7,2 | 25,1 | 67,7 |
| RT02 | Ofh | 77 | 312 | 340-580 | 6,2 | 29,0 | 64,8 |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 81 | 300 | 345-527 | 6,6 | 39,4 | 54,0 |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 79 | 301 | 365-540 | 4,2 | 41,2 | 54,6 |
| RT3 | E (18-40) | 78 | 305 | 354-551 | 6,3 | 34,8 | 58,9 |

Tabela 28. Parametry termicznego rozkładu kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | Pola powierzchni pików rejestrowanych pod krzywą DTG (%) | | | DTAegzo1/DTGegzo1 | DTAegzo2/DTGegzo2 | Z |
|--------------------|-------------------------|--|-------|-------|-------------------|-------------------|--------|
| | | endo | egzo1 | egzo2 | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD01 | OI | 10,3 | 34,1 | 55,6 | 5,52a | 6,70b | 0,798a |
| RD02 | Ofh | 8,4 | 44,8 | 46,8 | 5,82b | 6,52b | 1,14b |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 9,4 | 51,9 | 38,7 | 6,42c | 6,62b | 1,58d |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 9,3 | 46,0 | 44,8 | 6,10bc | 6,22a | 1,23c |
| RD3 | E (20-30) | 9,2 | 45,5 | 45,4 | 6,13bc | 6,20a | 1,21c |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS01 | OI | 6,9 | 29,9 | 63,2 | 5,67d | 6,74c | 0,582a |
| RS02 | Of | 11,8 | 31,7 | 56,5 | 4,87b | 6,51c | 0,770b |
| RS03 | Oh | 11,2 | 33,5 | 55,3 | 4,50a | 6,11b | 0,808b |
| RS1 | AOh (0-3) | 10,7 | 43,0 | 46,3 | 4,88b | 5,86b | 1,16d |
| RS2 | AE (3-20) | 12,1 | 35,6 | 52,3 | 5,18c | 5,45a | 0,912c |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT01 | OI | 10,4 | 25,0 | 64,6 | 5,65b | 5,89a | 0,548a |
| RT02 | Ofh | 9,4 | 34,3 | 56,3 | 4,73a | 6,43bc | 0,776b |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 9,1 | 41,9 | 49,0 | 5,77bc | 6,75c | 1,04d |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 9,0 | 40,1 | 50,9 | 6,02c | 6,30b | 1,00d |
| RT3 | E (18-40) | 9,6 | 35,5 | 54,9 | 5,80bc | 6,34b | 0,821c |

Tabela 29. Parametry termicznego rozkładu kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | Temperatury maksimum rejestrowane na krzywej DTA (°C) | | | Pola powierzchni pików rejestrowanych pod krzywą DTA (%) | | |
|--------------------|-------------------------|---|-------|---------|--|-------|-------|
| | | endo | egzo1 | egzo2 | endo | egzo1 | egzo2 |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| MD01 | Ol | 78 | 306 | 325-541 | 4,3 | 30,6 | 65,1 |
| MD02 | Ofh | 83 | 305 | 337-550 | 3,5 | 36,4 | 60,1 |
| MD1 | A (0-3) | 81 | 288 | 327-507 | 3,7 | 37,0 | 59,3 |
| MD2 | AE (3-15) | 85 | 292 | 364-520 | 3,3 | 44,2 | 52,5 |
| MD3 | E (15-50) | 77 | 289 | 361-510 | 3,8 | 43,5 | 52,7 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| MS01 | Ol | 78 | 310 | 322-569 | 4,3 | 26,8 | 68,9 |
| MS02 | Of | 79 | 307 | 327-539 | 3,0 | 37,2 | 59,8 |
| MS03 | Oh | 80 | 307 | 331-561 | 3,0 | 32,4 | 64,6 |
| MS1 | A (0-5) | 79 | 290 | 335-509 | 4,7 | 35,1 | 60,2 |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 80 | 298 | 342-520 | 4,4 | 34,2 | 61,4 |
| MS3 | Bhs (20-30) | 80 | 293 | 340-510 | 6,2 | 37,2 | 56,6 |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 81 | 297 | 341-508 | 6,1 | 37,4 | 56,5 |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| MT01 | Ol | 79 | 312 | 319-547 | 4,7 | 30,2 | 65,1 |
| MT02 | Of | 83 | 314 | 329-559 | 2,9 | 27,7 | 69,4 |
| MT03 | Oh | 82 | 304 | 339-540 | 3,5 | 36,3 | 60,2 |
| MT1 | A (0-5) | 76 | 290 | 340-510 | 3,5 | 36,6 | 59,9 |
| MT2 | AE (5-18) | 79 | 287 | 344-502 | 3,6 | 40,1 | 56,3 |
| MT3 | E (18-45) | 79 | 296 | 327-513 | 4,0 | 32,3 | 63,7 |

Tabela 30. Parametry termicznego rozkładu kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | Pola powierzchni pików rejestrowanych pod krzywą DTG (%) | | | DTAegzo1/DTGegzo1 | DTAegzo2/DTGegzo2 | Z |
|--------------------|-------------------------|--|-------|-------|-------------------|-------------------|--------|
| | | endo | egzo1 | egzo2 | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| MD01 | OI | 10,5 | 33,6 | 55,9 | 5,09a | 6,51ab | 0,789a |
| MD02 | Ofh | 8,0 | 37,5 | 54,5 | 6,19b | 7,04b | 0,835b |
| MD1 | A (0-3) | 9,7 | 36,7 | 53,6 | 5,90b | 6,48ab | 0,820b |
| MD2 | AE (3-15) | 8,5 | 44,1 | 47,4 | 5,96b | 6,58ab | 1,10c |
| MD3 | E (15-50) | 8,7 | 42,3 | 49,0 | 5,93b | 6,21a | 1,04c |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| MS01 | OI | 7,5 | 30,5 | 62,0 | 5,37a | 6,78bc | 0,613a |
| MS02 | Of | 7,5 | 37,9 | 54,6 | 6,40b | 7,12c | 0,832c |
| MS03 | Oh | 8,1 | 34,6 | 57,3 | 5,34a | 6,46ab | 0,745b |
| MS1 | A (0-5) | 11,0 | 35,2 | 53,8 | 5,65a | 6,33a | 0,859c |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 10,7 | 35,7 | 53,6 | 5,77a | 6,88bc | 0,866c |
| MS3 | Bhs (20-30) | 11,1 | 37,3 | 51,6 | 5,66a | 6,24a | 0,938d |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 11,2 | 37,4 | 51,4 | 5,72a | 6,31a | 0,946d |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| MT01 | OI | 6,9 | 33,2 | 59,9 | 5,42ab | 6,49a | 0,669a |
| MT02 | Of | 7,6 | 31,7 | 60,7 | 4,97a | 6,51a | 0,647a |
| MT03 | Oh | 9,5 | 37,2 | 53,3 | 5,43ab | 6,29a | 0,876c |
| MT1 | A (0-5) | 9,3 | 38,7 | 52,0 | 5,41ab | 6,57a | 0,923d |
| MT2 | AE (5-18) | 10,8 | 38,8 | 50,4 | 5,73bc | 6,18a | 0,984e |
| MT3 | E (18-45) | 10,0 | 31,9 | 58,1 | 6,08c | 6,57a | 0,721b |

4.3.6. Rozdział chromatograficzny kwasów huminowych na frakcje hydrofobowe i hydrofilowe

Przykładowe chromatogramy kwasów huminowych przedstawiono na rysunkach 21 i 22. Kwasy huminowe charakteryzowały się obecnością na ogół sześciu pików o różnej intensywności. Średnie czasy retencji występowania pików wynosiły odpowiednio:

- I pik – 3,47 – 3,75 min.,
- II pik – 4,11 – 4,28 min.,
- III pik – 4,51 – 5,00 min.,
- IV pik – 13,42 – 13,74 min.,
- V pik – 13,73 – 14,84 min.,
- VI pik – 16,34 – 16,50 min.

W wyniku analizy chromatograficznej kwasów huminowych otrzymuje się rozdział na frakcje hydrofilowe i hydrofobowe. Piki mieszczące się w zakresie 3,47 – 5,00 min. odpowiadają frakcjom hydrofilowym, ale ze względu na słaby ich rozdział potraktowano je jako jedną frakcję hydrofilową – HIL. Natomiast piki występujące w przedziale 13,42 – 16,50 min. odpowiadające frakcjom hydrofobowym (HOB) były wyraźnie rozdzielone na 2 frakcje: jedna w zakresie 13,42 – 14,84 min. określona jako HOB-1 i druga w zakresie 16,34 – 16,50 min. oznaczana jako HOB-2.

Stwierdzono, że frakcja HIL kwasów huminowych wyizolowanych z podpoziomu surowinowego (warianty RD01, RS01, RT01, MD01, MS01 i MT01) charakteryzowała się znacznie niższą intensywnością w porównaniu z frakcją HIL kwasów huminowych warstw głębszych. Frakcje o dłuższych czasach retencji charakteryzowały się wysoką intensywnością niezależnie od głębokości pobrania próbek.

Udział w cząsteczkach kwasów huminowych frakcji o charakterze hydrofilowym (HIL) zależał od głębokości i miejsca pobrania próbek (tabele 31 i 32). Wykazano, że kwasy huminowe wyekstrahowane z poziomu organicznego charakteryzowały się istotnie niższym udziałem frakcji HIL w porównaniu z kwasami huminowymi wyekstrahowanymi z głębszych warstw gleby. Udział frakcji hydrofilowej w KH podpoziomu O1 wynosił od 10,6 dla próbki RS01 do 27,3% – MD01. Na ogół udział w cząsteczkach kwasów huminowych frakcji o charakterze hydrofilowym zwiększał się wraz z głębokością. Najwięcej frakcji hydrofilowej zawierały cząsteczki kwasów huminowych wyizolowane z próbek pobranych z poziomów E (Bt₂) gleb na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach. Udział frakcji hydrofilowych w cząsteczkach KH poziomów mineralnych gleb na stanowisku dębu i świerka w Rogowie był zbliżony, natomiast na stanowisku tui największym udziałem frakcji HIL cechowały się

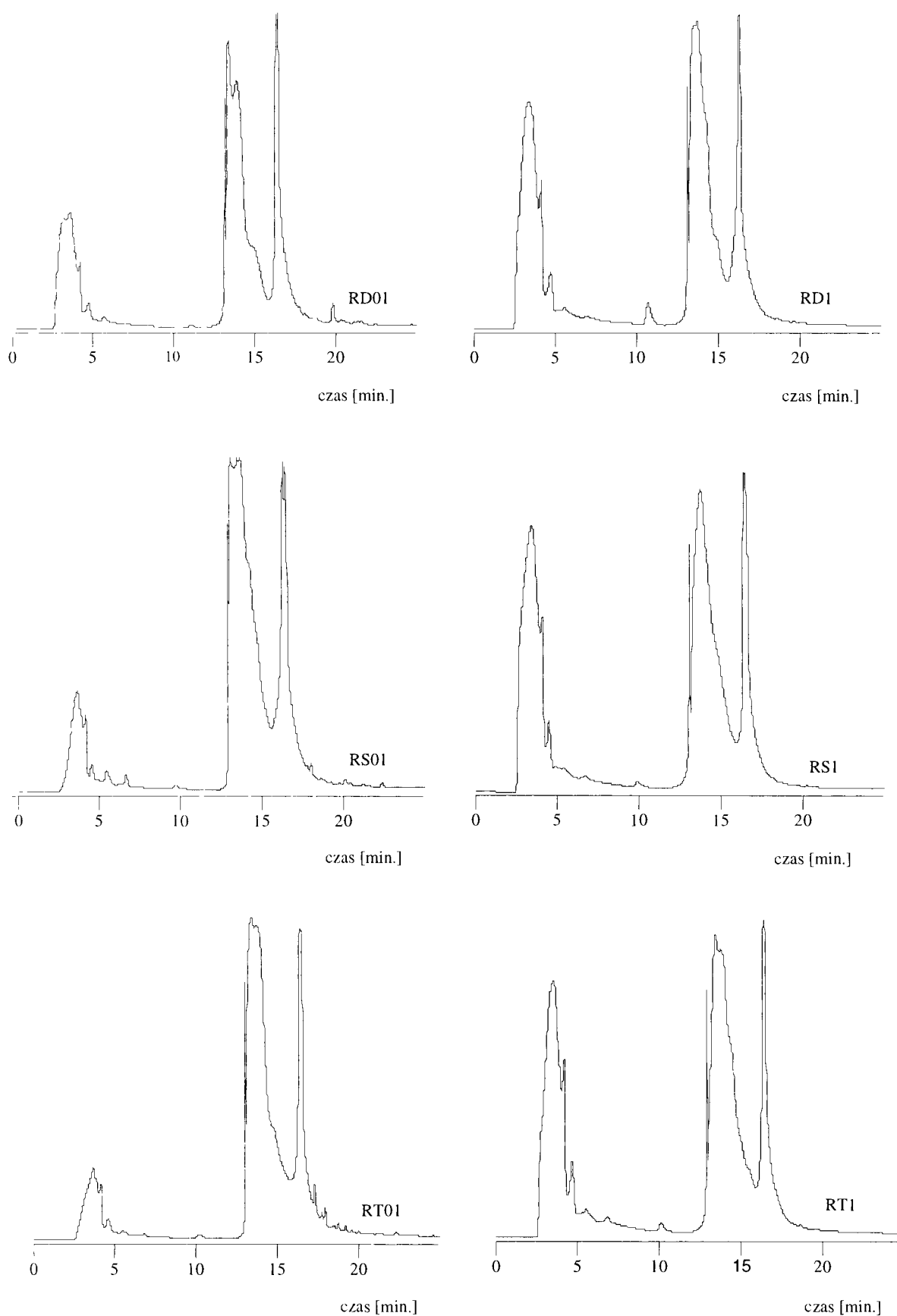
KH poziomu A₂ i E. Porównując udział frakcji HIL między tymi samymi gatunkami drzew zaobserwowano, że kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych na stanowiskach w Młynanach charakteryzowały się wyższymi udziałami tej frakcji niż odpowiadające im kwasy huminowe pochodzące z Rogowa.

Udział frakcji hydrofobowej o krótszym czasie retencji (HOB-1) w cząsteczkach kwasów huminowych poziomów organicznych wynosił od 48,9 (MT03) do 67,6% (RT01), a w KH poziomów mineralnych od 39,6 (MT2) do 48,1% (RT1). Zmiany udziału frakcji HOB-1 wykazywały więc tendencje przeciwne w stosunku do zmian udziału frakcji HIL. W cząsteczkach KH gleb na stanowiskach w Rogowie stwierdzono spadek udziału frakcji HOB-1 od podpoziomu Ol do poziomu A₁ (AOh), a w głębszych warstwach gleb udział tej frakcji utrzymywał się na stałym poziomie. W Młynanach – analogicznie jak w Rogowie – KH poziomów organicznych charakteryzowały się na ogół wyższym udziałem frakcji HOB-1 w porównaniu z udziałem tej frakcji w cząsteczkach kwasów huminowych poziomów mineralnych. Jedynie na stanowisku dębu udział frakcji HOB-1 w KH podpoziomu Ol i poziomów A i AE był zbliżony, a najwyższym udziałem frakcji hydrofobowej o krótszym czasie retencji cechowały się KH podpoziomu Ofh, najniższym – tak jak na pozostałych stanowiskach – KH warstwy najgłębszej.

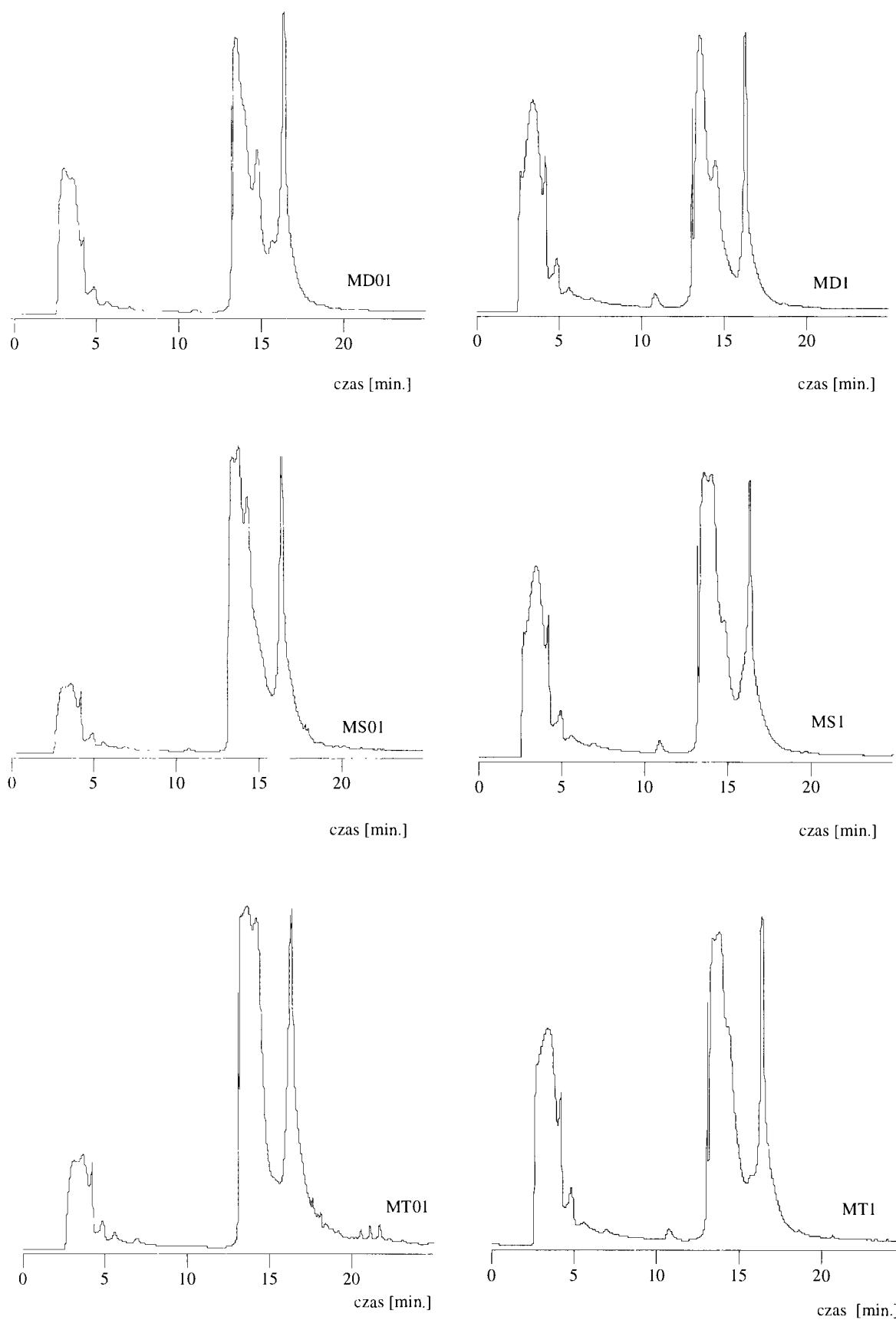
Udział frakcji hydrofobowej o dłuższym czasie retencji (HOB-2) w cząsteczkach kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek pobranych z poziomów organicznych gleb – analogicznie jak HOB-1 – był wyższy w porównaniu z jej udziałem w KH poziomie próchnicznego i głębszych warstw gleby. W Rogowie na stanowisku dębu nie stwierdzono istotnych różnic udziału frakcji HOB-2 w cząsteczkach KH podpoziomów Ol i Ofh. Na stanowisku świerka cząsteczki kwasów huminowych podpoziomów Ol i Of zawierały więcej frakcji HOB-2 w porównaniu z KH podpoziomu Oh, a na stanowisku tui KH podpoziomu Ofh były bogatsze we frakcje HOB-2 w porównaniu z KH wyizolowanymi z próbki oznaczonej symbolem RT01. W Młynanach na stanowisku dębu obserwowano spadek udziału HOB-2 w cząsteczkach KH w całym profilu gleby. Na stanowisku świerka udział frakcji HOB-2 w cząsteczkach KH poziomu organicznego był zbliżony, a na stanowisku tui KH podpoziomu Of charakteryzowały się mniejszym udziałem frakcji HOB-2 w porównaniu z jej udziałem w KH podpoziomu Oh. W Młynanach, zawsze najniższym udziałem frakcji HOB-2 charakteryzowały się KH wyizolowane z próbek pobranych z warstw najgłębszych.

Konsekwencją zmian udziału frakcji hydrofilowych i hydrofobowych są obliczone wartości stosunku HIL/HOB (tabele 31 i 32). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wartości stosunku HIL/HOB jakie otrzymano dla kwasów huminowych wyizolo-

wanych z próbek gleb pobranych z poziomów organicznych zależały od gatunku drzew. Najniższymi wartościami tego stosunku (w Rogowie i w Młynanach), charakteryzowały się kwasy huminowe poziomów organicznych na stanowisku świerka, wyższymi kwasy huminowe na stanowisku tui, a najwyższymi kwasy huminowe na stanowisku dębu. Zaobserwowano wzrost wartości stosunku HIL/HOB wraz z głębokością, stąd też kwasy huminowe poziomów mineralnych cechowały się wyższymi wartościami tego stosunku. Ponadto należy podkreślić, że wartości stosunku HIL/HOB jakie otrzymano dla kwasów huminowych gleb w Młynanach były wyższe niż w Rogowie.



Rys. 21. Przykładowe chromatogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku w Rogowie



Rys. 22. Przykładowe chromatogramy kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowisku w Młynach

Tabela 31. Udział (%) frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | HIL | HOB-1 | HOB-2 | Σ HOB | HIL/HOB |
|--------------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| RD01 | OI | 21,6 <i>a</i> | 53,4 <i>c</i> | 25,0 <i>c</i> | 78,4 <i>b</i> | 0,276 <i>a</i> |
| RD02 | Ofh | 23,9 <i>a</i> | 49,9 <i>b</i> | 26,2 <i>c</i> | 76,1 <i>b</i> | 0,314 <i>a</i> |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 34,7 <i>b</i> | 45,5 <i>a</i> | 19,8 <i>b</i> | 65,3 <i>a</i> | 0,531 <i>b</i> |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 36,6 <i>b</i> | 46,2 <i>a</i> | 17,3 <i>a</i> | 63,5 <i>a</i> | 0,577 <i>b</i> |
| RD3 | E (20-30) | 34,9 <i>b</i> | 45,9 <i>a</i> | 19,2 <i>b</i> | 65,1 <i>a</i> | 0,536 <i>b</i> |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| RS01 | OI | 10,6 <i>a</i> | 63,6 <i>d</i> | 25,8 <i>c</i> | 89,4 <i>d</i> | 0,119 <i>a</i> |
| RS02 | Of | 15,1 <i>b</i> | 60,5 <i>c</i> | 24,4 <i>c</i> | 84,9 <i>c</i> | 0,178 <i>a</i> |
| RS03 | Oh | 28,0 <i>c</i> | 50,8 <i>b</i> | 21,2 <i>b</i> | 72,0 <i>b</i> | 0,389 <i>b</i> |
| RS1 | AOh (0-3) | 34,3 <i>d</i> | 48,0 <i>a</i> | 17,7 <i>a</i> | 65,7 <i>a</i> | 0,522 <i>c</i> |
| RS2 | AE (3-20) | 34,0 <i>d</i> | 47,8 <i>a</i> | 18,2 <i>a</i> | 66,0 <i>a</i> | 0,515 <i>c</i> |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| RT01 | OI | 11,7 <i>a</i> | 67,6 <i>d</i> | 20,7 <i>c</i> | 88,3 <i>d</i> | 0,133 <i>a</i> |
| RT02 | Ofh | 16,6 <i>b</i> | 59,7 <i>c</i> | 23,7 <i>d</i> | 83,4 <i>c</i> | 0,199 <i>b</i> |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 33,9 <i>c</i> | 48,1 <i>b</i> | 18,1 <i>a</i> | 66,2 <i>b</i> | 0,512 <i>c</i> |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 38,0 <i>d</i> | 45,5 <i>b</i> | 16,6 <i>a</i> | 62,1 <i>a</i> | 0,612 <i>d</i> |
| RT3 | E (18-40) | 36,9 <i>d</i> | 41,1 <i>a</i> | 22,0 <i>b</i> | 63,1 <i>a</i> | 0,585 <i>d</i> |

Tabela 32. Udział (%) frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

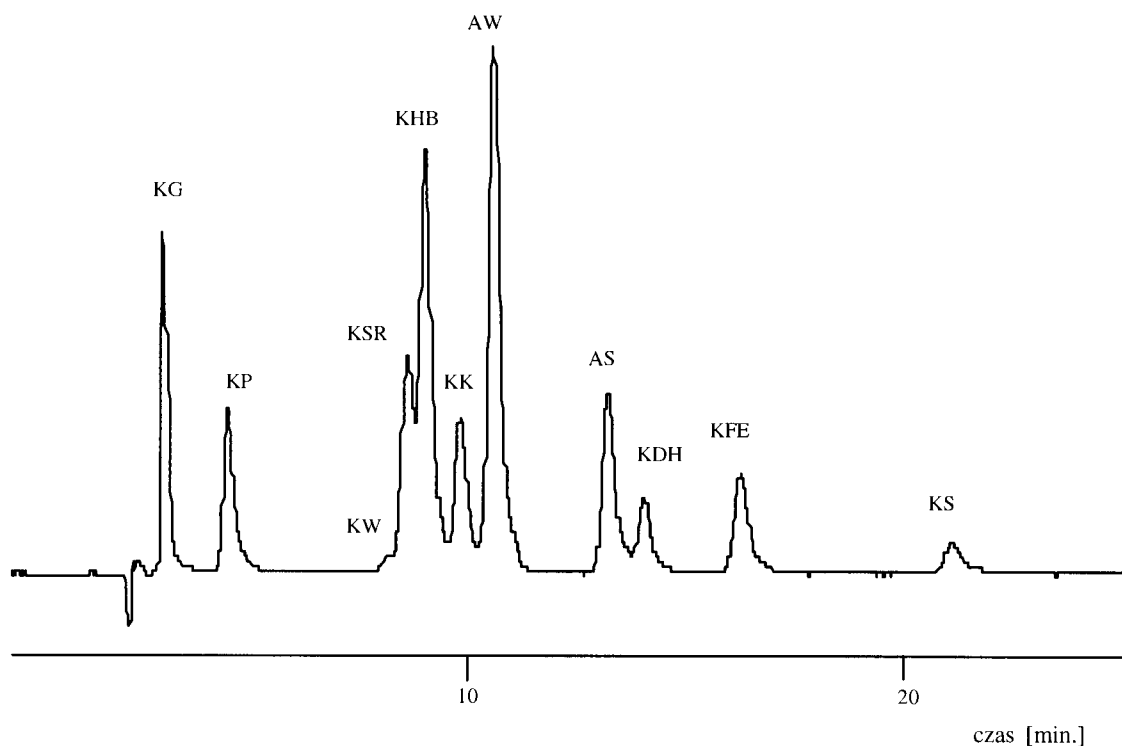
| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | HIL | HOB-1 | HOB-2 | Σ HOB | HIL/HOB |
|--------------------|-------------------------|-------|--------|--------|--------------|---------|
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| MD01 | Ol | 27,3a | 46,5b | 26,2e | 72,7c | 0,376a |
| MD02 | Ofh | 27,4a | 50,4c | 22,2d | 72,6c | 0,377a |
| MD1 | A (0-3) | 37,3b | 46,2b | 16,5c | 62,7b | 0,595b |
| MD2 | AE (3-15) | 39,7c | 45,6b | 14,7b | 60,3b | 0,658c |
| MD3 | E (15-50) | 44,7d | 43,1a | 12,2a | 55,3a | 0,809d |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| MS01 | Ol | 14,0a | 62,7e | 23,3d | 86,0f | 0,163a |
| MS02 | Of | 18,9b | 58,9d | 22,2cd | 81,1e | 0,233b |
| MS03 | Oh | 21,3c | 57,2d | 21,5cd | 78,7e | 0,271b |
| MS1 | A (0-5) | 32,3d | 47,4c | 20,3c | 67,6d | 0,478c |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 38,7e | 45,9bc | 15,4b | 61,3c | 0,631d |
| MS3 | Bhs (20-30) | 41,3f | 44,6ab | 14,1ab | 58,7b | 0,704e |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | 44,2g | 43,1a | 12,7a | 55,8a | 0,792f |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| MT01 | Ol | 16,2a | 60,0e | 23,8de | 83,8f | 0,193a |
| MT02 | Of | 20,4b | 57,3d | 22,3d | 79,6e | 0,256b |
| MT03 | Oh | 25,3c | 48,9c | 25,8e | 74,7d | 0,339c |
| MT1 | A (0-5) | 34,5d | 45,9b | 19,6c | 65,5c | 0,527d |
| MT2 | AE (5-18) | 39,0e | 39,6a | 21,4b | 61,0b | 0,639e |
| MT3 | E (18-45) | 42,0f | 40,4a | 17,6a | 58,0a | 0,724f |

4.3.7. Rozdział chromatograficzny związków fenolowych

W celu identyfikacji jakościowej związków fenolowych w ekstraktach z kwasów huminowych i fulwowych, wykonano rozdział chromatograficzny mieszaniny związków fenolowych stosowanych jako wzorce. Chromatogram mieszaniny wzorców przedstawiono na rysunku 23.

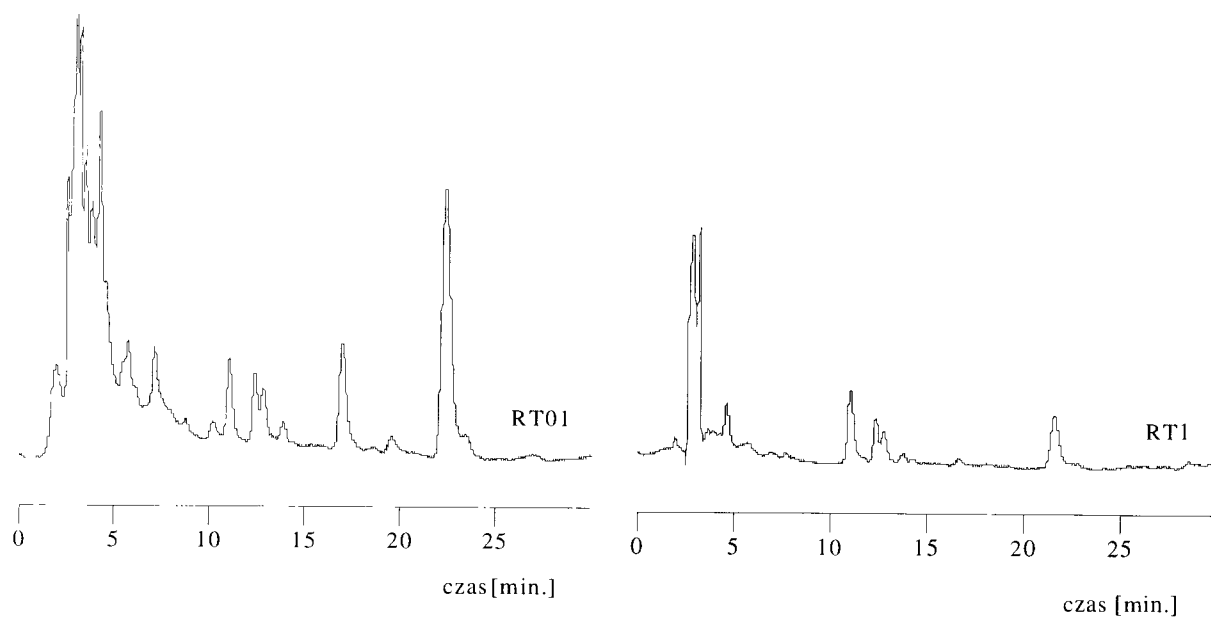
Na rysunku 24 przedstawiono przykładowe chromatogramy ekstraktów fenolowych kwasów fulwowych i huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych. Identyfikację jakościową przeprowadzono stosując metodę wzorca zewnętrznego (porównując wielkości retencyjne wzorców i badanych próbek).

Stężenia zidentyfikowanych aldehydów i kwasów fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych i ekstraktach kwasów fulwowych oznaczono metodą krzywej wzorcowej (tabele 33, 34, 37 i 38).

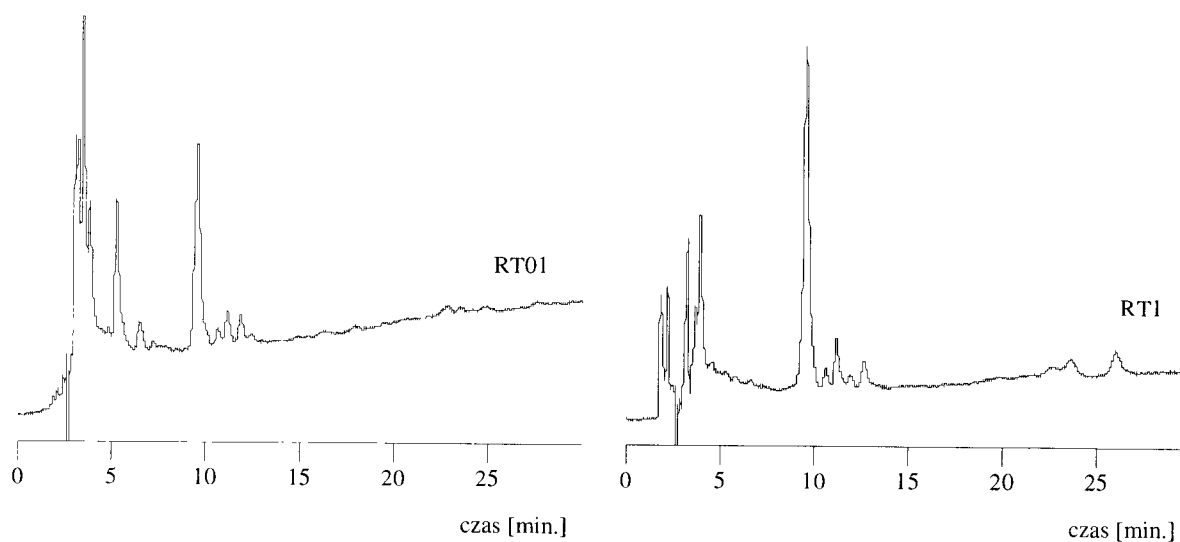


Rys. 23. Chromatogram mieszaniny wzorców związków fenolowych

Kwasy fulwowe



Kwasy huminowe



Rys. 24. Przykładowe chromatogramy związków fenolowych występujących w ekstraktach frakcji kwasów fulwowych (KF) i kwasów huminowych (KH)

4.3.7.1. Zawartość związków fenolowych we frakcji kwasów fulwowych

Ekstrakty kwasów fulwowych poziomów organicznych gleb wykazywały wyższe zawartości związków fenolowych w porównaniu z ekstraktami kwasów fulwowych poziomów mineralnych (tabele 33 i 34). We wszystkich ekstraktach kwasów fulwowych nie stwierdzono obecności kwasu kofeinowego (KK). Ponadto w ekstraktach kwasów fulwowych otrzymanych z próbek gleb pobranych na stanowisku tui w Rogowie dodatkowo wykazano brak obecności kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego (KDH), natomiast na stanowisku świerka nie występował aldehyd syringowy (AS), a kwas ferulowy (KFE) wykryto tylko w podpoziomie Ol.

W przypadku charakterystyki ilościowej należy uwzględnić fakt, że stężenie związków fenolowych oznaczanych w poszczególnych frakcjach jest nie tylko konsekwencją ilości tych związków występujących w cząsteczkach kwasów fulwowych i huminowych, ale wiąże się również z zawartością frakcji KF i frakcji KH w analizowanych poziomach gleb. Dlatego też, nie można w sposób bezpośredni odnosić ilości otrzymanych związków fenolowych w ekstraktach KF i KH do ilości tych związków występujących w cząsteczkach kwasów fulwowych i kwasów huminowych.

Ekstrakty kwasów fulwowych otrzymane z próbek gleb pobranych na stanowiskach w Rogowie charakteryzowały się spadkiem stężenia związków fenolowych w głąb profilu glebowego (tabela 33). Należy jednak zaznaczyć, że ekstrakty KF wyizolowane z próbek gleb pobranych na stanowisku tui wykazywały istotnie wyższe zawartości kwasu syringowego (KSR), aldehydu syringowego (AS) i kwasu 4-hydroksybenzoesowego (KHB) w próbce RT02 w porównaniu z próbką RT01. Ekstrakty KF otrzymane z próbek gleb pobranych z podpoziomu Ol na stanowisku świerka charakteryzowały się niższymi zawartościami kwasu galusowego (KG) i kwasu protokatechowego (KP) w porównaniu z ich zawartościami w próbkach RS02 i RS03.

Stężenia związków fenolowych zidentyfikowanych w ekstraktach KF otrzymanych z próbek gleby pobranych na stanowisku dębu w Młynanach na ogół malały wraz z głębokością pobrania próbek (tabela 34). Przy czym w poziomie A na stanowisku dębu obserwowano istotnie wyższą zawartość kwasu 3,4-dihydroksybenzoesowego (KP), a próbka MD02 charakteryzowała się wyższą zawartością kwasu galusowego (KG) w porównaniu z próbką MD01. W omawianych próbkach nie stwierdzono obecności kwasu syringowego, kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego i kwasu kofeinowego. Kwas syringowy nie występował również w ekstraktach KF wyizolowanych z próbek gleby pobranych pod drzewostanem tui w Młynanach. Poza tym w tych ostatnich nie stwierdzono obecności kwasu

4-hydroksybenzoesowego. Na szczególną uwagę zasługuje KHB i KW w ekstraktach KF gleby pod drzewostanem świerka w Młynanach, których najwyższe zawartości stwierdzono w ekstraktach KF poziomu A. W próbce MS3 obserwowano wyższą zawartość KP w porównaniu do pozostałych poziomów. Z kolei próbka MS03 charakteryzowała się wyższą zawartością KG niż próbka MS02, a próbka MS1 wyższą zawartością kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego w porównaniu z próbką MS03.

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 33 stwierdzono ponadto, że wśród ekstraktów kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek pobranych w Rogowie najwyższą zawartością KG, KP, KHB i AW charakteryzowały się KF na stanowisku świerka, niższą ekstrakty KF wyizolowane z próbek gleby pobranych na stanowisku tui, a najniższą ekstrakty KF na stanowisku dębu. Dokładnie odwrotne zależności wykazano w przypadku zawartości kwasu ferulowego, przy czym należy nadmienić, że na stanowisku świerka występował on tylko w ekstraktach KF podpoziomu Ol. W Młynanach najwyższą zawartością KG, KP, AS i KFE cechowały się ekstrakty kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych pod drzewostanem dębu. Pozostałe zidentyfikowane związki fenolowe – wyjątek kwas wanilinowy – występowały w największych ilościach w ekstraktach KF gleby na stanowisku świerka. Ekstrakty KF wyizolowane z próbek pobranych na stanowisku dębu w Młynanach charakteryzowały się wyższymi zawartościami związków fenolowych w porównaniu z odpowiadającymi im próbkami pochodzącymi z Rogowa. Ekstrakty kwasów fulwowych otrzymane z próbek gleb pobranych na stanowisku tui w Młynanach charakteryzowały się wyższymi zawartościami KG, KW, AW i KFE niż ekstrakty KF spod tui w Rogowie. Natomiast ekstrakty KF gleby na stanowisku świerka w Młynanach cechowały się wyższymi zawartościami kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego, kwasu salicylowego i kwasu 4-hydroksybenzoesowego w porównaniu z ich zawartościami w ekstraktach KF gleby spod świerka w Rogowie, przy czym w przypadku tego ostatniego związku dotyczyło to tylko poziomu mineralnego.

Zmiany zawartości związków fenolowych w ekstraktach kwasów fulwowych typu wanilinowego (V), syringowego (S) i cynamonowego (C) przedstawiono w tabeli 35 i 36. Ekstrakty kwasów fulwowych poziomu organicznego gleb charakteryzowały się wyższymi zawartościami związków fenolowych typu V, S i C w porównaniu z ekstraktami KF poziomów mineralnych gleb. Ponadto zawartości te malały wraz z głębokością pobrania próbek. Należy podkreślić, że w ekstraktach kwasów fulwowych otrzymanych z próbek gleb pobranych na stanowisku świerka w Młynanach stwierdzono występowanie związków fenolowych typu C tylko w podpoziomie Ol i Of, podczas gdy w Rogowie na tym stanowisku nie zanotowano ich obecności w żadnym z poziomów. W Rogowie najwyższe zawartości związków

fenolowych typu wanilinowego i syringowego w całym profilu gleby stwierdzono w ekstraktach kwasów fulwowych otrzymanych z próbek gleby pobranych na stanowisku świerka, a najniższe w próbkach pochodzących spod drzewostanu tui. Najwyższymi zawartościami związków fenolowych typu C w Rogowie charakteryzowały się ekstrakty kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych na stanowisku dębu. W Młynanach ekstrakty KF wyizolowanych z próbek poziomu organicznego gleby pobranych na stanowisku dębu charakteryzowały się najwyższymi zawartościami związków fenolowych typu V, S i C. Ekstrakty kwasów fulwowych otrzymanych z poziomów organicznych gleb pobranych pod drzewostanem świerka w Młynanach charakteryzowały się najniższymi zawartościami związków fenolowych typu V i C, podczas gdy próbki pochodzące spod drzewostanu tui najniższymi zawartościami związków fenolowych typu S.

Jednak więcej informacji na temat stopnia rozkładu lignin dostarczają parametry: V+S+C oraz KW/AW (tabela 35 i 36). Wartość parametru V+S+C w ekstraktach kwasów fulwowych poziomu organicznego gleb była zdecydowanie wyższa w porównaniu z wartością jaką ten parametr przyjmował dla ekstraktów KF poziomu próchnicznego i malała wraz z głębokością pobrania próbek. Wartości parametru V+S+C otrzymane dla ekstraktów kwasów fulwowych podpoziomu Ol mieściły się w zakresie od $11,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla próbki RT01 do $72,3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ dla próbki MD01. Porównując wartości parametru V+S+C między tymi samymi gatunkami drzew zaobserwowano, że ekstrakty kwasów fulwowych otrzymane z próbek gleb pobranych pod drzewostanem dębu i tui w Młynanach charakteryzowały się wyższymi wartościami tego parametru w porównaniu z odpowiadającymi im próbkami pochodzącymi z Rogowa. Natomiast na stanowiskach świerka generalnie obserwowano zależność odwrotną.

Konsekwencją zmian zawartości kwasu wanilinowego i aldehydu wanilinowego są obliczone wartości stosunku zawartości kwasu wanilinowego do aldehydu wanilinowego (KW/AW). Wartości stosunku KW/AW jakie otrzymano dla ekstraktów kwasów fulwowych poziomu organicznego gleb były wyższe, w porównaniu z wartościami jakie otrzymano dla ekstraktów KF poziomów mineralnych gleb (tabela 35 i 36). Najwyższymi wartościami stosunku KW/AW w całym profilu gleby charakteryzowały się ekstrakty KF spod dębu w Rogowie, natomiast ekstrakty kwasów fulwowych poziomu organicznego gleby pod drzewostanem świerka w Młynanach charakteryzowały się przewagą aldehydu wanilinowego nad kwasem wanilinowym. Ponadto zaobserwowano, że wśród KF poziomu organicznego zawsze najniższymi wartościami stosunku KW/AW charakteryzowały się ekstrakty KF wyizolowane z próbek podpoziomu Ol. Natomiast w ekstraktach kwasów fulwowych poziomów mineralnych wartość stosunku KW/AW malała wraz z głębokością pobrania próbek.

Tabela 33. Zawartość związków fenolowych w ekstraktach kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | KG | KP | KW | KSR | KHB | AW | AS | KDH | KK | KFE | KS | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko dębu | | | | | | | | | | | |
| RD01 | OI | 10,9c | 11,8 | 17,4 | 3,34 | 7,45 | 0,728 | 10,7 | 2,29 | n.o. | 13,2 | 7,03 | | | | | | | | | | | | |
| RD02 | Ofh | 0,960b | 2,13 | 10,0 | 2,67 | 2,83 | 0,248 | 2,56 | 0,232 | n.o. | 2,11 | 1,71 | | | | | | | | | | | | |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 0,901a | 0,989 | 1,27 | 0,445 | 0,604 | 0,087 | n.o. | 0,186 | n.o. | 0,192 | 0,442 | | | | | | | | | | | | |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 0,913a | 0,179 | 0,501 | 0,322 | 0,427 | 0,112 | n.o. | 0,067 | n.o. | 0,085 | n.o. | | | | | | | | | | | | |
| RD3 | E (20-30) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko świerka | | | | | | | | | | | |
| RS01 | OI | 64,4 | 112a | 20,6d | 16,4 | 119 | 7,87 | n.o. | 3,74 | n.o. | 1,11 | 8,24b | | | | | | | | | | | | |
| RS02 | Of | 117 | 123b | 20,0d | 10,2 | 80,8 | 6,83 | n.o. | 3,40 | n.o. | n.o. | 8,87b | | | | | | | | | | | | |
| RS03 | Oh | 74,3 | 119b | 10,8c | 5,17 | 35,8 | 3,61 | n.o. | 0,607 | n.o. | n.o. | 9,91c | | | | | | | | | | | | |
| RS1 | AOh (0-3) | 20,4 | 134d | 1,64b | 1,28 | 0,991 | 0,759 | n.o. | 0,292 | n.o. | n.o. | 3,00a | | | | | | | | | | | | |
| RS2 | AE (3-20) | 9,86 | 124c | 0,223a | 0,060 | 0,239 | 0,243 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko tui | | | | | | | | | | | |
| RT01 | OI | 11,4 | 13,0 | 3,42 | 1,03 | 4,75 | 1,71 | 1,41 | n.o. | n.o. | 3,98 | 118c | | | | | | | | | | | | |
| RT02 | Ofh | 6,14 | 10,3 | 2,74 | 2,57 | 19,3 | 1,17 | 2,28 | n.o. | n.o. | 1,97 | 123c | | | | | | | | | | | | |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 1,48 | 2,70 | 0,587 | 0,076 | 4,07 | 0,857 | 0,406 | n.o. | n.o. | 0,192 | 16,8b | | | | | | | | | | | | |
| RT2 | A ₂ (5-18) | n.o. | 1,70 | 0,155 | n.o. | 1,55 | 0,190 | 0,053 | n.o. | n.o. | n.o. | 3,25a | | | | | | | | | | | | |
| RT3 | E (18-40) | n.o. | 0,307 | n.o. | n.o. | 0,452 | 0,042 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | | | | | | | | | | | | |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 34. Zawartość związków fenolowych w ekstraktach kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | KG | KP | KW | KSR | KHB | AW | AS | KDH | KK | KFE | KS | µg/cm ³ | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|--------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko dębu | | | | | | | | | | |
| MD01 | OI | 27,7 | 123 | 22,9 | n.o. | 37,4 | 8,02 | 16,9 | n.o. | n.o. | 24,5 | 8,70 | | | | | | | | | | | |
| MD02 | Ofh | 41,6 | 101 | 17,6 | n.o. | 14,0 | 5,41 | 7,01 | n.o. | n.o. | 7,31 | 6,46 | | | | | | | | | | | |
| MD1 | A (0-3) | 16,9 | 139 | 1,47 | n.o. | 1,23 | 0,477 | 0,597 | n.o. | n.o. | 0,529 | n.o. | | | | | | | | | | | |
| MD2 | AE (3-15) | 13,9 | 129 | 0,571 | n.o. | 0,863 | 0,219 | 0,153 | n.o. | n.o. | 0,100 | n.o. | | | | | | | | | | | |
| MD3 | E (15-50) | 9,56 | 21,0 | n.o. | n.o. | 0,113 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko świerka | | | | | | | | | | |
| MS01 | OI | 22,3c | 14,7 | 0,682 | 0,600 | 39,7 | 10,3 | 6,20 | 24,0 | n.o. | 0,607 | 99,1 | | | | | | | | | | | |
| MS02 | Of | 14,0b | 8,29 | 0,119 | 0,413 | 40,7 | 8,36 | 3,93 | 11,5 | n.o. | 0,770 | 62,6 | | | | | | | | | | | |
| MS03 | Oh | 22,0c | 7,54 | 1,25 | 0,247 | 44,1 | 2,42 | 2,87 | 3,48 | n.o. | n.o. | 23,4 | | | | | | | | | | | |
| MS1 | A (0-5) | 4,40a | 5,23 | 2,17 | 0,161 | 45,8 | 0,242 | 0,339 | 5,36 | n.o. | n.o. | 17,6 | | | | | | | | | | | |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 4,23a | 2,81 | n.o. | n.o. | 42,8 | n.o. | n.o. | 0,631 | n.o. | n.o. | 12,6 | | | | | | | | | | | |
| MS3 | Bhs (20-30) | n.o. | 7,03 | 1,38 | n.o. | 1,55 | n.o. | n.o. | 1,26 | n.o. | n.o. | 8,29 | | | | | | | | | | | |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | Stanowisko tui | | | | | | | | | | |
| MT01 | OI | 17,1 | 11,7 | 17,7 | n.o. | n.o. | 6,85 | 1,07 | 0,742 | n.o. | 4,14 | 15,1 | | | | | | | | | | | |
| MT02 | Of | 11,8 | 4,12 | 13,4 | n.o. | n.o. | 4,32 | 0,864 | 0,508 | n.o. | 3,82 | 12,2 | | | | | | | | | | | |
| MT03 | Oh | 2,49 | 1,15 | 4,75 | n.o. | n.o. | 1,68 | 0,497 | 0,366 | n.o. | 2,77 | 11,6 | | | | | | | | | | | |
| MT1 | A (0-5) | 0,891 | 0,411 | 2,79 | n.o. | n.o. | 1,16 | 0,304 | n.o. | n.o. | 0,059 | 10,8 | | | | | | | | | | | |
| MT2 | AE (5-18) | 0,472 | 0,171 | 1,07 | n.o. | n.o. | 0,438 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 3,84 | | | | | | | | | | | |
| MT3 | E (18-45) | 0,237 | n.o. | 0,419 | n.o. | n.o. | 0,229 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 1,23 | | | | | | | | | | | |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 35. Zawartość składników wanilinowych, syringowych i cynamonowych oraz parametry V+S+C i KW/AW w ekstraktach kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | V | S | C | V+S+C | KW/AW |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| RD01 | OI | 18,1 | 14,1 | 13,2 | 45,4 | 23,8 |
| RD02 | Ofh | 10,3 | 5,24 | 2,11 | 17,6 | 40,4 |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 1,35 | 0,445 | 0,192 | 1,99 | 14,5 |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 0,612 | 0,324 | 0,085 | 1,02 | 4,47 |
| RD3 | E (20-30) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| RS01 | OI | 28,4 | 16,4 | n.o. | 45,9 | 2,62 |
| RS02 | Of | 26,8 | 10,2 | n.o. | 37,0 | 2,93 |
| RS03 | Oh | 14,5 | 5,17 | n.o. | 19,6 | 3,01 |
| RS1 | AOh (0-3) | 2,40 | 1,28 | n.o. | 3,68 | 2,16 |
| RS2 | AE (3-20) | 0,466 | 0,060 | n.o. | 0,525 | 0,916 |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| RT01 | OI | 5,12 | 2,44 | 3,98 | 11,5 | 2,00 |
| RT02 | Ofh | 3,91 | 4,85 | 1,97 | 10,7 | 2,34 |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 1,44 | 0,482 | 0,192 | 2,12 | 0,734 |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 0,340 | 0,053 | n.o. | 0,393 | 0,670 |
| RT3 | E (18-40) | 0,042 | n.o. | n.o. | 0,042 | n.o. |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 36. Zawartość składników wanilinowych, syringowych i cynamonowych oraz parametry V+S+C i KW/AW w ekstraktach kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | V | S | C | V+S+C | KW/AW |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | μg/cm ³ | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| MD01 | Ol | 30,9 | 16,9 | 24,51 | 72,31 | 2,85 |
| MD02 | Ofh | 23,0 | 7,01 | 7,31 | 37,35 | 3,26 |
| MD1 | A (0-3) | 1,95 | 0,597 | 0,529 | 3,08 | 3,08 |
| MD2 | AE (3-15) | 0,790 | 0,153 | 0,100 | 1,04 | 2,61 |
| MD3 | E (15-50) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| MS01 | Ol | 11,0 | 6,20 | 0,607 | 17,8 | 0,066 |
| MS02 | Of | 8,48 | 4,34 | 0,770 | 13,6 | 0,014 |
| MS03 | Oh | 3,67 | 3,12 | n.o. | 6,79 | 0,519 |
| MS1 | A (0-5) | 2,17 | 0,339 | n.o. | 2,41 | n.o. |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 0,242 | 0,161 | n.o. | 0,40 | n.o. |
| MS3 | Bhs (20-30) | 1,38 | n.o. | n.o. | 1,38 | n.o. |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| MT01 | Ol | 24,5 | 1,07 | 4,14 | 29,8 | 2,59 |
| MT02 | Of | 17,7 | 0,864 | 3,82 | 22,4 | 3,10 |
| MT03 | Oh | 6,43 | 0,497 | 2,77 | 9,68 | 2,93 |
| MT1 | A (0-5) | 3,95 | 0,304 | 0,059 | 4,31 | 2,42 |
| MT2 | AE (5-18) | 1,51 | n.o. | n.o. | 1,51 | 2,45 |
| MT3 | E (18-45) | 0,647 | n.o. | n.o. | 0,647 | 1,83 |

n.o. – nie oznaczono

4.3.7.2. Zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych

Zawartość związków fenolowych w hydrolizatach otrzymanych frakcji kwasów huminowych przedstawiono w tabeli 37 i 38.

Na stanowiskach w Rogowie zaobserwowano, że na ogół najwyższymi zawartościami związków fenolowych charakteryzowały się hydrolizaty frakcji kwasów huminowych podpoziomu Of (Ofh) (tabela 37). W poziomach mineralnych gleb zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji KH była niższa niż w poziomach organicznych i malała wraz z głębokością pobrania próbek, niezależnie od gatunku drzew. W hydrolizatach frakcji kwasów huminowych na wszystkich stanowiskach w Rogowie nie występował kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy (KDH) i kwas kofeinowy (KK). Ponadto na stanowisku dębu nie stwierdzono obecności kwasu syringowego i kwasu ferulowego, na stanowisku świerka – kwasu syringowego, a na stanowisku tui – aldehydu syringowego.

Hydrolizaty frakcji kwasów huminowych poziomu organicznego gleb na stanowiskach w Młynanach – podobnie jak w Rogowie – charakteryzowały się wyższymi zawartościami związków fenolowych w porównaniu z hydrolizatami frakcji KH poziomów mineralnych (tabela 38). W hydrolizatach frakcji KH otrzymanych z próbek gleb pobranych pod drzewostanem dębu nie stwierdzono obecności kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego (KDH), kwasu kofeinowego (KK) i kwasu salicylowego (KS), a kwasy: syringowy (KSR) i ferulowy (KFE) występowały tylko w hydrolizatach frakcji KH otrzymanych z poziomu organicznego. W hydrolizatach frakcji kwasów huminowych otrzymanych z próbek gleby pobranych na stanowisku tui nie zanotowano obecności KK, KDH i KHB. Poza tym większość związków fenolowych na tym stanowisku występowała tylko w hydrolizatach frakcji KH poziomu organicznego. Na stanowiskach tui oraz świerka najwyższą zawartością zidentyfikowanych związków fenolowych charakteryzowały się na ogół hydrolizaty frakcji KH podpoziomu Of. Wyjątek – stanowisko świerka w Młynanach, na którym najwyższą zawartością kwasu 4-hydroksybenzoesowego i aldehydu syringowego charakteryzowały się hydrolizaty frakcji KH poziomu MS1.

Zmiany zawartości związków fenolowych typu wanilinowego (V), syringowego (S) i cynamonowego (C) w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych zamieszczono w tabelach 39 i 40. Wykazano, że ekstrakty KH poziomu organicznego charakteryzowały się na ogół wyższymi zawartościami składników typu V, S i C w porównaniu z hydrolizatami frakcji KH poziomu mineralnego. Należy przy tym podkreślić, że najwyższe zawartości związków fenolowych typu V i typu C zanotowano w podpoziomach Of i Ofh. W poziomach mineralnych gleby, podobnie jak w poziomie organicznym, dominujące były jednostki wanilinowe,

natomiast obecność jednostek cynamonowych stwierdzono tylko w hydrolizatach frakcji KH warstwy bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym na stanowisku tui w Rogowie i świerka w Młynanach. Ponadto w warstwach najgłębszych gleby nie wykazano obecności jednostek syringowych (wyjątek – próbka RT3).

Wartości parametru V+S+C jakie otrzymano dla hydrolizatów KH poziomów organicznych gleb były zdecydowanie wyższe niż w ekstraktach KH poziomów mineralnych (tabele 39 i 40). W Rogowie najwyższym stężeniem związków typu V+S+C charakteryzowała się frakcja KH podpoziomu surowinowego na stanowisku dębu, a w Młynanach frakcja KH poziomu organicznego na stanowisku świerka. Stężenia związków fenolowych typu V+S+C w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych warstwy gleby bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym były od około 2 do 10-krotnie niższe niż w poziomie organicznym. W najgłębszych warstwach gleby, w których stwierdzono obecność jednostek wanilinowych, syringowych lub cynamonowych wartość parametru V+S+C wahała się w granicach od 0,199 (RD3) do 0,633 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (RT3).

Obliczone wartości stosunku KW/AW przedstawiono w tabelach 39 i 40. Na stanowisku dębu i świerka w Rogowie najwyższymi wartościami stosunku KW/AW charakteryzowały się hydrolizaty KH podpoziomów – odpowiednio Ofh i Oh. Wartości tego stosunku malały w głębszych warstwach gleby. Na stanowisku tui najwyższą wartością stosunku KW/AW cechowały się hydrolizaty KH otrzymanych z próbek pobranych z podpoziomu A₁. Najwyższą wartość stosunku KW/AW w podpoziomie surowinowym na stanowiskach w Rogowie otrzymano dla próbki RD01, a najniższą dla próbki RT01.

Na stanowisku świerka i tui w Młynanach najwyższe wartości stosunku KW/AW otrzymano w ekstraktach KH podpoziomu Oh, a na stanowisku dębu w Młynanach w ekstraktach KH poziomu A.

Analiza związków fenolowych w ekstraktach kwasów fulwowych i kwasów huminowych wykazała, że kwasy fulwowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych na stanowiskach w Rogowie charakteryzowały się występowaniem większej ilości związków fenolowych w porównaniu z kwasami huminowymi (tabele 33 i 37). Porównując ekstrakty kwasów huminowych i fulwowych gleb pobranych na stanowiskach w Rogowie stwierdzono, że:

- zarówno w ekstraktach KF jak i w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych nie stwierdzono obecności kwasu kofeinowego (KK),
- hydrolizaty frakcji KH na stanowisku dębu charakteryzowały się nie tylko brakiem występowania kwasu kofeinowego, ale również nie stwierdzono obecności kwasu

syryngowego (KSR), kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego (KDH) i kwasu ferulowego (KFE),

- w hydrolizatach frakcji KH na stanowisku świerka nie występował kwas syryngowy (KSR) i kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy (KDH),
- hydrolizaty frakcji KH na stanowisku tui charakteryzowały się brakiem obecności aldehydu syryngowego (AS) i kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego (KDH).

W ekstraktach KF i KH wyizolowanych z próbek gleb pobranych na stanowiskach w Młynanach otrzymano następujące zależności (tabele 34 i 38):

- ekstrakty KF i hydrolizaty frakcji kwasów huminowych charakteryzowały się brakiem obecności kwasu kofeinowego – wyjątek hydrolizaty frakcji KH na stanowisku świerka,
- w hydrolizatach frakcji KH i w ekstraktach KF na stanowisku dębu nie występował również kwas 2,4-dihydroksybenzoesowy (KDH). Ponadto hydrolizaty frakcji kwasów huminowych charakteryzowały się brakiem obecności kwasu salicylowego (KS), a ekstrakty KF nie zawierały kwasu syryngowego (KSR),
- na stanowisku tui, zarówno w ekstraktach KF jak i w hydrolizatach frakcji KH nie stwierdzono obecności kwasu 4-hydroksybenzoesowego, a hydrolizaty frakcji KH nie zawierały kwasu 2,4-dihydroksybenzoesowego.

Warto podkreślić, że porównując hydrolizaty frakcji kwasów huminowych i ekstrakty kwasów fulwowych gleb pobranych na stanowiskach w Rogowie i w Młynanach stwierdzono, że zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych była niższa – za wyjątkiem kwasu wanilinowego – w porównaniu z ich zawartością w ekstraktach kwasów fulwowych. Należy jednak zauważyć, że otrzymana zależność dotyczyła tylko tych związków fenolowych, które występowały zarówno w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych jak i w ekstraktach kwasów fulwowych.

Tabela 37. Zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | KG | KP | KW | KSR | KHB | AW | AS | KDH | KK | KFE | KS |
|--------------------|-------------------------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| | | | | | | | | | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | | | | |
| RD01 | OI | 1,57 | 2,36 | 8,60 | n.o. | 0,392 | 0,528 | 1,26 | n.o. | n.o. | n.o. | 9,92 |
| RD02 | Ofh | 2,43 | 3,24 | 17,1 | n.o. | 0,808 | 0,695 | 2,31 | n.o. | n.o. | n.o. | 18,0 |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 1,22 | n.o. | 2,60 | n.o. | 0,523 | 0,317 | 0,534 | n.o. | n.o. | n.o. | 1,90 |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 0,963 | n.o. | 0,400 | n.o. | 0,148 | 0,125 | 0,163 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,675 |
| RD3 | E (20-30) | 0,335 | n.o. | 0,199 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | | | | |
| RS01 | OI | 34,8 | 8,78 <i>b</i> | 35,1 | n.o. | 6,31 | 3,81 | 3,32 | n.o. | n.o. | 8,51 | 13,0 |
| RS02 | Of | 53,8 | 17,9 <i>c</i> | 39,0 | n.o. | 20,2 | 3,38 | 3,57 | n.o. | n.o. | 10,6 | 39,0 |
| RS03 | Oh | 11,4 | 17,6 <i>c</i> | 43,5 | n.o. | 1,13 | 1,23 | 2,75 | n.o. | n.o. | 3,08 | 3,99 |
| RS1 | AOh (0-3) | 0,782 | 0,178 <i>a</i> | 4,64 | n.o. | 0,072 | 0,145 | 0,323 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,494 |
| RS2 | AE (3-20) | 0,411 | n.o. | 0,273 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | | | | |
| RT01 | OI | 5,12 | 4,08 | 5,81 | 0,234 | 0,695 | 1,27 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,112 | 1,90 |
| RT02 | Ofh | 6,78 | 11,1 | 15,3 | 0,655 | 2,44 | 2,98 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,373 | 20,2 |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 1,61 | 0,218 | 9,19 | 0,230 | 0,946 | 0,761 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,070 | 4,64 |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 0,893 | 0,087 | 2,54 | 0,077 | 0,213 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 0,308 |
| RT3 | E (18-40) | 0,330 | n.o. | 0,526 | 0,107 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 38. Zawartość związków fenolowych w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | KG | KP | KW | KSR | KHB | AW | AS | KDH | KK | KFE | KS |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | µg/cm ³ | | | | | | | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | | | | | | | |
| MD01 | OI | 43,5 | 33,6 | 20,2 | 21,5 | 38,6 | 13,1 | 27,4 | n.o. | n.o. | 4,79 | n.o. |
| MD02 | Ofh | 9,36 | 13,8 | 23,1 | 1,35 | 2,92 | 3,77 | 3,40 | n.o. | n.o. | 0,699 | n.o. |
| MD1 | A (0-3) | 1,70 | 0,281 | 3,21 | n.o. | 0,195 | 0,248 | 0,249 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MD2 | AE (3-15) | 3,52 | n.o. | 0,674 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MD3 | E (15-50) | 1,52 | n.o. | 0,283 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | | | | | | | |
| MS01 | OI | 14,2 | 3,13 | 34,3 | 0,733 | 1,05 | 0,714 | 2,37 | 0,324 | 0,663a | 1,49 | 4,10 |
| MS02 | Of | 16,2 | 5,79 | 58,8 | 0,781 | 2,07 | 1,22 | 1,56 | 0,796 | 2,32c | 1,73 | 7,23 |
| MS03 | Oh | 10,9 | 5,23 | 54,8 | 0,789 | 1,52 | 1,11 | 1,11 | 1,63 | 0,667a | 0,614 | 13,2 |
| MS1 | A (0-5) | 5,61 | 2,10 | 0,871 | 0,341 | 2,67 | 0,833 | 2,72 | n.o. | 1,79b | n.o. | 1,07 |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 4,30 | 1,76 | 0,336 | 0,098 | 1,22 | 0,380 | 0,412 | n.o. | n.o. | n.o. | 0,724 |
| MS3 | Bhs (20-30) | 3,20 | 0,621 | 0,278 | 0,038 | 0,512 | 0,139 | 0,704 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko tui | | | | | | | | | | | | |
| MT01 | OI | 1,32 | 4,46 | 21,2 | 0,731 | n.o. | 0,778 | 0,147 | n.o. | n.o. | n.o. | 2,01 |
| MT02 | Of | 2,09 | 6,31 | 27,0 | 1,03 | n.o. | 0,961 | 0,164 | n.o. | n.o. | 0,108 | 1,90 |
| MT03 | Oh | 0,397 | 0,720 | 8,9 | 0,342 | n.o. | 0,511 | 0,092 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MT1 | A (0-5) | 0,245 | n.o. | 1,02 | 0,103 | n.o. | n.o. | 0,057 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MT2 | AE (5-18) | n.o. | n.o. | 0,384 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| MT3 | E (18-45) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 39. Zawartość składników wanilinowych, syringowych i cynamonowych oraz parametry V+S+C i KW/AW w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | V | S | C | V+S+C | KW/AW |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | μg/cm ³ | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| RD01 | Ol | 9,13 | 1,25 | n.o. | 10,4 | 16,2 |
| RD02 | Ofh | 17,8 | 2,31 | n.o. | 20,1 | 24,6 |
| RD1 | A ₁ (0-8) | 2,91 | 0,534 | n.o. | 3,45 | 8,19 |
| RD2 | A ₂ (8-20) | 0,525 | 0,163 | n.o. | 0,688 | 3,20 |
| RD3 | E (20-30) | 0,199 | n.o. | n.o. | 0,199 | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| RS01 | Ol | 39,0 | 3,32 | 8,51 | 50,8 | 9,22 |
| RS02 | Of | 42,4 | 3,57 | 10,6 | 56,6 | 11,6 |
| RS03 | Oh | 44,8 | 2,75 | 3,08 | 50,6 | 35,4 |
| RS1 | AOh (0-3) | 4,78 | 0,323 | n.o. | 5,10 | 32,0 |
| RS2 | AE (3-20) | 0,270 | n.o. | n.o. | 0,273 | n.o. |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| RT01 | Ol | 7,08 | 0,234 | 0,112 | 7,42 | 4,57 |
| RT02 | Ofh | 18,3 | 0,655 | 0,373 | 19,3 | 5,10 |
| RT1 | A ₁ (0-5) | 9,94 | 0,230 | 0,070 | 10,2 | 10,0 |
| RT2 | A ₂ (5-18) | 2,54 | 0,077 | n.o. | 2,61 | n.o. |
| RT3 | E (18-40) | 0,526 | 0,107 | n.o. | 0,633 | n.o. |

n.o. – nie oznaczono

Tabela 40. Zawartość składników wanilinowych, syringowych i cynamonowych oraz parametry V+S+C i KW/AW w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Młynanach

| Symbol próbki | Poziom (Głębokość) (cm) | V | S | C | V+S+C | KW/AW |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | μg/cm ³ | | | | |
| Stanowisko dębu | | | | | | |
| MD01 | OI | 33,3 | 48,9 | 4,79 | 87,0 | 1,55 |
| MD02 | Ofh | 26,9 | 4,75 | 0,699 | 32,3 | 6,13 |
| MD1 | A (0-3) | 3,46 | 0,249 | n.o. | 3,71 | 12,9 |
| MD2 | AE (3-15) | 0,67 | n.o. | n.o. | 0,674 | n.o. |
| MD3 | E (15-50) | 0,28 | n.o. | n.o. | 0,283 | n.o. |
| Stanowisko świerka | | | | | | |
| MS01 | OI | 35,0 | 3,10 | 2,15 | 39,6 | 48,0 |
| MS02 | Of | 60,0 | 2,34 | 4,05 | 64,1 | 48,3 |
| MS03 | Oh | 55,9 | 1,90 | 1,28 | 58,4 | 49,2 |
| MS1 | A (0-5) | 1,70 | 2,82 | 1,79 | 6,31 | 1,05 |
| MS2 | Bt ₁ (5-20) | 0,716 | 0,753 | n.o. | 1,47 | 0,884 |
| MS3 | Bhs (20-30) | 0,417 | 0,742 | n.o. | 1,16 | 2,00 |
| MS4 | Bt ₂ (30-50) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Stanowisko tui | | | | | | |
| MT01 | OI | 22,0 | 0,878 | n.o. | 22,8 | 27,2 |
| MT02 | Of | 27,9 | 1,19 | 0,108 | 29,2 | 28,0 |
| MT03 | Oh | 9,43 | 0,434 | n.o. | 9,87 | 29,5 |
| MT1 | A (0-5) | 1,02 | 0,160 | n.o. | 1,18 | n.o. |
| MT2 | AE (5-18) | 0,380 | n.o. | n.o. | 0,384 | n.o. |
| MT3 | E (18-45) | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |

n.o. – nie oznaczono

5. DYSKUSJA

5.1. Podstawowe właściwości gleb

Właściwości ektopróchnicy

Szczałki roślinne dopływające do gleby ulegają zachodzącym równolegle procesom mineralizacji i humifikacji. Należy jednak podkreślić, że przeważająca część materii organicznej ulega procesowi mineralizacji, stąd nasilenie tego procesu ma w głównej mierze wpływ na zawartość powstającej próchnicy. Przebieg procesu mineralizacji materiałów organicznych zależy od ich składu chemicznego, morfologii i warunków siedliskowo-klimatycznych. Jednak w szczególności uzależniony jest od zawartości węgla, azotu i fosforu (Berg 1986, Melillo i in. 1989, Aber i in. 1990), a dokładniej od wartości stosunków C/N i C/P (Gosz i in. 1973, Fotyma i in. 1987, Dziadowiec 1990, Jurcova 1990, Takeda 1998). Przyjmuje się, że im wyższa początkowa zawartość N i P oraz węższy stosunek C/N i C/P, tym intensywniejszy przebieg procesu mineralizacji.

Najwyższą zawartością węgla organicznego w analizowanych glebach leśnych charakteryzowała się ektopróchnica, a dokładniej podpoziom surowinowy (tabele 11 i 12). Jednak zawartość Corg znacznie malała w głąb poziomu organicznego, a zmianom tym towarzyszyły zmiany zawartości azotu ogółem. W konsekwencji wykazano istotne różnice między wartościami stosunku Corg/Nt otrzymanymi dla podpoziomu Ol i podpoziomów o większym stopniu humifikacji.

Szerokie wartości stosunku Corg/Nt jakie otrzymano w podpoziomach surowinowych (od 34,3 na stanowisku świerka w Rogowie do 64,1 na stanowisku tui w Rogowie) mogą sugerować, że proces mineralizacji substancji organicznej zachodzi wolno. Niższe i korzystniejsze wartości stosunku Corg/Nt dla przebiegu procesów rozkładu obserwowano w pozostałych podpoziomach organicznych. Wartości stosunku Corg/P jakie otrzymano dla podpoziomów bezpośrednio graniczących z poziomem próchnicznym wahały się w granicach: od 309 do 373 (Rogów) oraz od 193 do 283 (Młynany). W podpoziomie surowinowym stosunek ten był zdecydowanie szerszy i przyjmował wartość najwyższą na stanowisku tui w Rogowie – 891.

Wykazano, że podpoziomy organiczne o wyższym stopniu humifikacji (bezpośrednio graniczące z poziomem próchnicznym) w Rogowie charakteryzowały się wyższą zawartością Corg (od 204 do 387 g/kg, tabela 11) w porównaniu do odpowiadających im podpoziomów w Młynanach. W Rogowie zawartość organicznych związków węgla w podpoziomie Ofh (lub Oh) stanowiła od około 43% (stanowisko dębu) do około 76% (stanowisko tui) jego

zawartości w podpoziomie Ol, a w Mlynanach od 28% (stanowisko dębu) do około 37% (stanowisko świerka). Uzyskane zależności wskazują w sposób jednoznaczny, że niezależnie od gatunku drzewostanu mineralizacja związków węgla i azotu w poziomie organicznym w Mlynanach była wyższa niż w poziomie organicznym w Rogowie.

Zawartość Nt oraz wartość stosunku Corg/Nt w podpoziomach surowinowych może sugerować, że proces mineralizacji powinien najintensywniej przebiegać na stanowiskach świerka. Jednak nie zawsze materiał spełniający powyższe kryteria mineralizuje się najszybciej, co potwierdzają wyniki badań Dziadowiec (1979a, 1990) i Kaczmarek (2000). Kaczmarek (2000) badając rozkład m.in. igieł świerka i sosny stwierdziła wolniejsze tempo rozkładu igieł świerka, mimo, że igły sosny charakteryzowały się szerszym stosunkiem węgla do azotu i niższą zawartością azotu. Jak się okazuje, istotny wpływ na przebieg procesu mineralizacji może mieć również morfologia rozkładających się materiałów, jak i ich skład biochemiczny. Gill i Lavender (1983), Johansson (1995), Dobrzański i Zawadzki (1999) podają, że początkowa faza rozkładu determinowana jest zawartością związków łatwo rozpuszczalnych, a w późniejszym etapie zawartością lignin i celulozy. Materiał roślinny liściasty zawiera dużą ilość składników pokarmowych, a igły świerka bogatsze są w związki trudnodostępne dla zwierząt glebowych (Dziadowiec i in. 2004).

Jak wynika z przedstawionych w tabelach 11 i 12 danych, największy spadek zawartości Corg w poziomie organicznym zanotowano na stanowiskach dębu – niezależnie od miejsca pobrania próbek. Podpoziom surowinowy na stanowiskach dębu charakteryzował się najwyższą zawartością potasu i magnezu, a w Mlynanach dodatkowo najniższą wartością stosunku Corg/P. Na stanowisku tui w Mlynanach spadek zawartości związków węgla w poziomie organicznym był o 5% wyższy niż w poziomie organicznym na stanowisku świerka, pomimo, że podpoziom surowinowy na stanowisku tui charakteryzował się wyższymi wartościami stosunków Corg/Nt i Corg/P, ale był bogatszy w potas i magnez. W Rogowie, to właśnie na stanowisku tui proces mineralizacji organicznych związków węgla zachodził najwolniej (najmniejsze zmiany zawartości Corg w poziomie organicznym), co było najprawdopodobniej konsekwencją wysokich wartości stosunków Corg/Nt i Corg/P – najwyższych wśród wszystkich badanych stanowisk.

Na stanowisku tui w Rogowie stwierdzono również w podpoziomie Ofh wyższą zawartość o około 59% Nt i około 82% fosforu w porównaniu z zawartością tych składników w podpoziomie Ol. Również w Mlynanach obserwowano przejściową akumulację Nt i P w podpoziomie Of. Akumulacja Nt i P w podpoziomie Of i Ofh może być konsekwencją relatywnie wysokiej zawartości lignin w obumarłych wierzchołkach pędów tui, przy

jednocześnie niskiej zawartości azotu i fosforu. Jak podają Aber i Melillo (1982), Berg i McClaugherty (1989) oraz Scott i Binkley 1997) w ściółkach o wysokiej zawartości lignin i jednocześnie niskiej zawartości azotu i fosforu może nastąpić unieruchamianie tych pierwiastków, a ich mobilizacja rozpoczyna się gdy następuje proces rozkładu lignin (spadek wartości stosunku zawartości lignin do azotu i zawartości lignin do fosforu).

Zawartość potasu, wapnia i magnezu w rozkładającym się materiale roślinnym zależała również od stopnia rozkładu. W podpoziomie organicznym na wszystkich stanowiskach w Młynanach obserwowano istotny wzrost zawartości potasu i magnezu wraz ze wzrostem stopnia humifikacji (tabela 11). Z kolei na stanowisku dębu, świerka i tui w Rogowie podpoziomy Of (Ofh) – o wyższym stopniu humifikacji – charakteryzowały się na ogół niższymi zawartościami K i Mg w porównaniu z podpoziomem Ol (tabela 12). Porównując te same gatunki drzew stwierdzono, że poziom organiczny gleb na stanowiskach w Młynanach charakteryzował się wyższymi zawartościami omawianych pierwiastków niż poziom organiczny gleb na stanowiskach w Rogowie. Zaobserwowano również, że podpoziom surowinowy na stanowisku dębu, zarówno w Rogowie jak i w Młynanach, charakteryzował się wyższymi zawartościami K i Mg w porównaniu z zawartością tych pierwiastków w podpoziomie surowinowym na stanowiskach świerka i tui. Zawartość wapnia na ogół była niższa w podpoziomie o większym stopniu humifikacji (Rogów, Młynany, tabele 11 i 12). Jedynie na stanowisku tui w Młynanach niższą zawartość Ca w porównaniu z podpoziomem Ol, zanotowano dopiero w podpoziomie Oh. Podobne zależności dotyczące zmian zawartości potasu, wapnia i magnezu jakie obserwowano na stanowiskach w Rogowie otrzymała Dziadowiec (1979a). Zmiany zawartości potasu i magnezu na stanowiskach w Młynanach odbiegają zarówno od wyników otrzymanych w Rogowie jak również od zależności otrzymanych przez Dziadowiec (1979a, 1990). Jednak Dziadowiec (1990) podkreśla, że biodegradacja materiałów roślinnych często prowadzi do przejściowego unieruchamiania składników pokarmowych, co może być także spowodowane warunkami glebowymi.

Właściwości poziomów mineralnych

Poziomy mineralne gleb na wszystkich stanowiskach charakteryzowały się odczynem kwaśnym (tabele 10-14). Należy jednak podkreślić, że najniższe wartości pH zanotowano na stanowiskach świerka (Rogów, Młynany), co jest konsekwencją właściwości jakimi charakteryzują się igły świerka (Dziadowiec i in. 2004).

Zawartość węgla organicznego w poziomach mineralnych gleb była niższa w porównaniu z jego zawartością w poziomach organicznych (tabele 10-14). Szczególnie wysoką

zawartością Corg charakteryzował się poziom próchniczny na stanowiskach tui (Rogów, Młynany), jak również na stanowisku świerka w Rogowie. Jednak wysoka zawartość Corg w próbce RS1 (poziom AOh) może wynikać z faktu, że poziom ten posiadał cechy poziomu organicznego (Oh). Otrzymane wyniki sugerują, że zawartość Corg w warstwie gleby bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym zależy od właściwości poziomu organicznego, które z kolei determinowane są głównie gatunkiem drzewostanu.

Zawartość Corg i Nt w poziomach mineralnych spadała wraz z głębokością. W konsekwencji najniższą zawartością węgla charakteryzowały się poziomy E i Bt₂. Jedynie na stanowisku świerka w Młynanach obserwuje się wzbogacenie w węgiel i azot w poziomie Bhs. Wzbogacenie w próchnicę poziomów głębszych gleby, a w konsekwencji wytworzenie poziomu Bhs, może być zarówno skutkiem rozkładu korzeni, i/lub aktywności fauny glebowej przemieszczającej materiał z poziomów powierzchniowych do głębszych warstw gleby.

Zawartości Corg i Nt były istotnie dodatnio skorelowane z wartością stosunku Corg/Nt. Wartości współczynników korelacji wynosiły odpowiednio: $r = 0,901$ i $r = 0,731$ ($\alpha = 0,05$). Wartości stosunku Corg/Nt na ogół malały w głąb profilu glebowego, co jest najprawdopodobniej spowodowane większą migracją związków azotu niż węgla do głębszych warstw gleby.

5.2. Skład frakcyjny próchnicy

Udział frakcji kwasów humusowych charakteryzuje jakość materii organicznej. Analiza wyników składu frakcyjnego próchnicy wykazała, że poziom organiczny charakteryzował się przewagą frakcji węgla kwasów huminowych (C_{KH}) nad frakcją węgla kwasów fulwowych (C_{KF}). Na ogół udział C_{KH} i C_{KF} był wyższy w podpoziomach w większym stopniu humifikacji (Ofh, Oh) niż w podpoziomie Ol. Na wszystkich stanowiskach w Młynanach i na stanowisku świerka w Rogowie zanotowano większy wzrost udziału frakcji węgla kwasów huminowych niż frakcji C_{KF} w podpoziomach o większym stopniu humifikacji, a więc podpoziomy Ofh (Oh) charakteryzowały się wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} w porównaniu z podpoziomem Ol. Na stanowisku dębu w Rogowie wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} w poziomie organicznym nie ulegały zmianie, a na stanowisku tui nie stwierdzono istotnych zmian udziału frakcji C_{KH} w poziomie organicznym, natomiast udział frakcji C_{KF} był wyższy w podpoziomie Ofh w porównaniu z podpoziomem Ol, co w konsekwencji spowodowało obniżenie wartości stosunku C_{KH}/C_{KF}.

Wzrost wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} wraz ze wzrostem stopnia humifikacji materiałów roślinnych otrzymała w swoich badaniach Aleksandrowa (1980). Dziadowiec (1990) również podkreśla, że proces humifikacji ściółek niezależnie od gatunku drzew zmierza w kierunku podwyższenia ilości kwasów huminowych i wzrostu wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Gonet i in. (1992) oraz Dębska i Gonet (1995) wykazali, że zmiany udziału frakcji kwasów huminowych i fulwowych zależą od składu chemicznego resztek roślinnych. Podczas rozkładu resztek roślinnych ubogich w azot i bogatych w ligniny, zdaniem autorów następuje wzrost udziału zarówno frakcji kwasów huminowych jak i fulwowych, jednak przyrost frakcji kwasów huminowych jest wyższy niż frakcji kwasów fulwowych. Z kolei podczas rozkładu resztek roślinnych charakteryzujących się wąskim stosunkiem C/N wzajemne proporcje udziału kwasów humusowych nie ulegają zmianie.

Badane materiały roślinne charakteryzowały się szerokim stosunkiem Corg/Nt, więc proces humifikacji na wszystkich badanych stanowiskach powinien charakteryzować się wzrostem wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Jednak na stanowiskach tui i dębu otrzymano odmienny przebieg procesu humifikacji, w Mlynanach – wzrost wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} , a w Rogowie – spadek wartości tego stosunku na stanowisku tui i brak istotnych różnic wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} w poziomie organicznym na stanowisku dębu (tabele 15 i 16). Może to być konsekwencją wzajemnego oddziaływania właściwości opadu roślinnego i właściwości fizykochemicznych gleb, na co zwracają uwagę między innymi Howard i in. (1998).

Należy również podkreślić, że ektopróchnica gleb w Rogowie charakteryzowała się wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} w porównaniu z ektopróchnicą gleb w Mlynanach oraz, że najwyższe wartości tego stosunku otrzymano dla poziomu organicznego na stanowiskach świerka.

W głąb poziomów mineralnych gleb na wszystkich stanowiskach obserwowano wzrost udziału frakcji kwasów fulwowych, natomiast nie stwierdzono jednoznacznych tendencji zmian udziału frakcji kwasów huminowych. Jednak wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} na ogół malała wraz z głębokością pobrania próbek. Ponadto w całym profilu glebowym zaobserwowano obniżanie się udziału frakcji humin, który korelował istotnie dodatnio z zawartością Corg ($r = 0,796$, $\alpha = 0,05$). Poziomy mineralne gleb na stanowisku dębu i świerka w Rogowie, podobnie jak poziom organiczny, charakteryzowały się wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} w porównaniu z jego wartościami jakie otrzymano dla poziomów mineralnych gleb w Mlynanach. Warto zaznaczyć, że wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} jakie otrzymano w warstwach gleby bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym były różne pod różnymi gatunkami drzew, co wskazuje na istotny wpływ gatunku drzew na właściwości poziomu

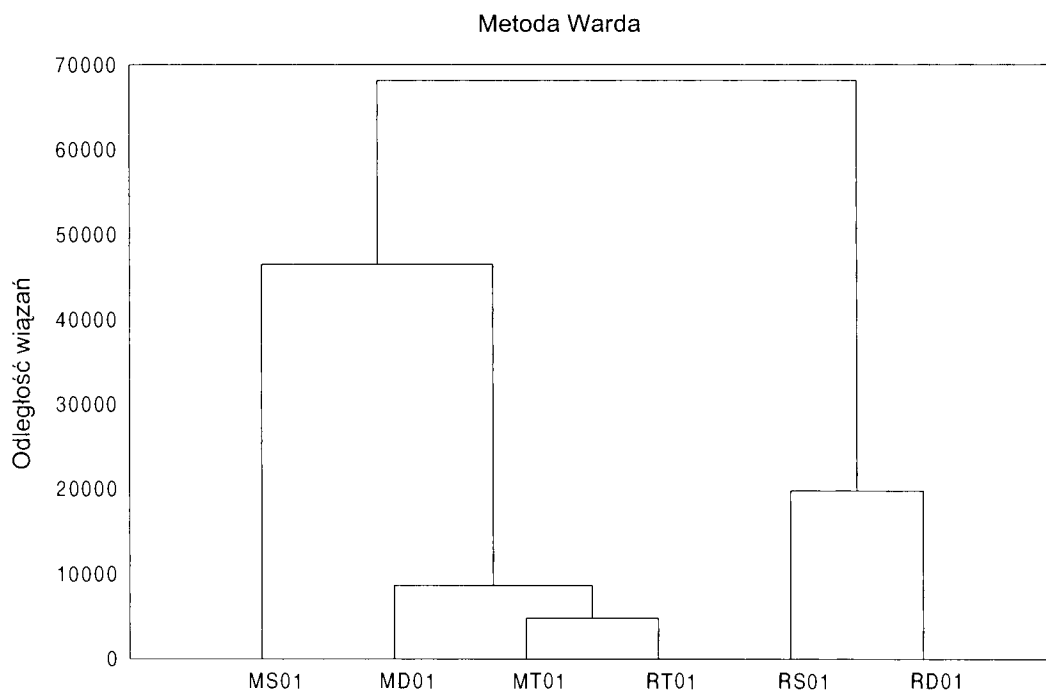
próchnicznego gleb. Podobne zależności otrzymała Kaczmarek (2000), która w badaniach nad właściwościami substancji humusowych poziomu organicznego i próchnicznego wykazała zależność między składem gatunkowym drzewostanu a składem frakcyjnym substancji humusowych w poziomach organicznym i próchnicznym. Stosunkowo niska wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} jaką otrzymano dla warstw najgłębszych jest konsekwencją migracji kwasów fulwowych rozpuszczalnych w całym zakresie pH w głąb profilu gleby.

W otrzymanych frakcjach próchnicy oprócz zawartości węgla oznaczono zawartość azotu (tabele 17 i 18). Zawartość poszczególnych frakcji azotu N_{deka} , N_{KH} i N_{KF} korelowała istotnie dodatnio z zawartością N_t (odpowiednio: 0,820, 0,927 i 0,866, $\alpha = 0,05$), analogicznie jak zawartość poszczególnych frakcji węgla z zawartością C_{org} . Należy również podkreślić, że zawartości frakcji N_{deka} , N_{KH} oraz N_{KF} korelowały istotnie dodatnio z zawartościami odpowiadających im frakcji węgla – C_{deka} , C_{KH} i C_{KF} . Współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio: 0,904, 0,934 i 0,819, ($\alpha = 0,05$).

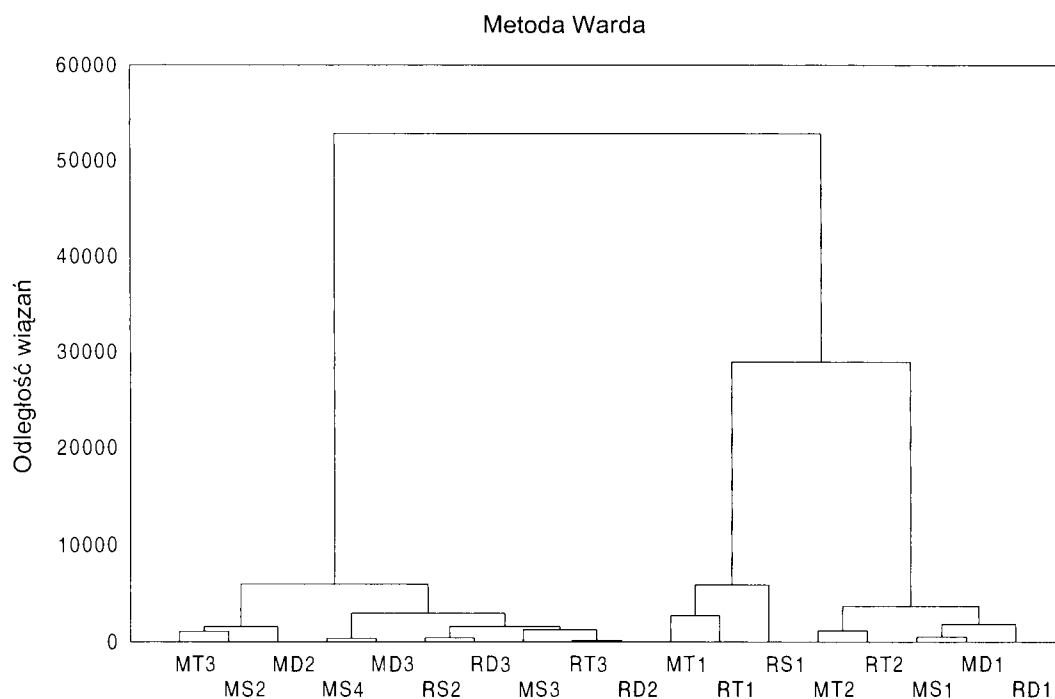
Udział frakcji azotu kwasów huminowych (N_{KH}) i frakcji azotu kwasów fulwowych (N_{KF}), a w konsekwencji stosunek N_{KH}/N_{KF} w poziomie organicznym gleb determinowany był miejscem pobrania próbek jak i gatunkiem drzewostanu. Ektopróchnica gleb w Rogowie charakteryzowała się wyższymi wartościami tego stosunku niż w Młynanach. Najwyższymi wartościami N_{KH}/N_{KF} charakteryzował się poziom organiczny na stanowiskach dębu, a najniższymi na stanowiskach świerka. Wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} wraz ze wzrostem stopnia humifikacji malały, i tak w najgłębszych warstwach gleby otrzymano najniższe wartości tego stosunku. Podobne zależności otrzymała Dębska (2004) wskazując na spadek wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} w głębszych warstwach gleby uprawnej, oraz wzrost wartości tego stosunku w glebach po wprowadzeniu świeżej materii organicznej, a więc o niższym stopniu humifikacji.

Należy podkreślić, że w poziomie organicznym wykazano znaczną (nawet 3-krotną) przewagę frakcji azotu kwasów huminowych nad frakcją azotu kwasów fulwowych, a na stanowisku świerka i dębu w Młynanach, w warstwach gleby pobranych najgłębiej, stwierdzono przewagę frakcji azotu kwasów fulwowych nad frakcją azotu kwasów huminowych.

W celu wykazania podobieństw badanych obiektów przeprowadzono analizę skupień. Na dendrogramach obiekty o zbliżonych właściwościach stanowią jednorodną grupę. Do analizy skupień wykorzystano między innymi takie parametry jak: zawartość węgla organicznego, zawartość azotu ogółem, wartość stosunku C_{org}/N_t , udziały procentowe C_{KH} , C_{KF} , N_{KH} , N_{KF} , oraz wartości stosunków C_{KH}/C_{KF} i N_{KH}/N_{KF} . Analizę skupień przeprowadzono dla podziomu OI badanych gleb (rys. 25) i poziomów mineralnych (rys. 26).



Rys. 25. Wyniki analizy skupień wyznaczone na podstawie podstawowych właściwości podziomu Ol gleb (Corg, Nt, Corg/Nt, udziały procentowe C_{KH} , C_{KF} , N_{KH} , N_{KF} , stosunki C_{KH}/C_{KF} i N_{KH}/N_{KF})



Rys. 26. Wyniki analizy skupień wyznaczone na podstawie podstawowych właściwości poziomów mineralnych gleb (Corg, Nt, Corg/Nt, udziały procentowe C_{KH} , C_{KF} , N_{KH} , N_{KF} , stosunki C_{KH}/C_{KF} i N_{KH}/N_{KF})

Na podstawie otrzymanych dendrogramów stwierdzono, że właściwości podpoziomu Ol gleb zależą od pochodzenia próbek. Podpoziom Ol gleb na stanowiskach w Młynanach charakteryzował się zbliżonymi właściwościami – stanowił jedną grupę. Odmiennymi właściwościami charakteryzował się podpoziom Ol na stanowisku dębu i świerka w Rogowie (druga grupa na dendrogramie). Należy również zauważyć, że właściwości podpoziomu Ol na stanowisku tui w Rogowie były podobne do właściwości tui w Młynanach. Na dendrogramie opisującym właściwości poziomów mineralnych wyodrębniono dwie główne grupy: jedna zawierająca poziom bezpośrednio graniczący z poziomem organicznym oraz próbki RT2 i MT2, druga zawierająca poziomy głębsze. Analiza dendrogramu w sposób jednoznaczny wskazuje na zależność właściwości poziomów mineralnych od pochodzenia – Rogów, Młynany oraz na silny wpływ właściwości opadu roślinnego tui na podstawowe właściwości materii organicznej gleb.

5.3. Właściwości kwasów huminowych

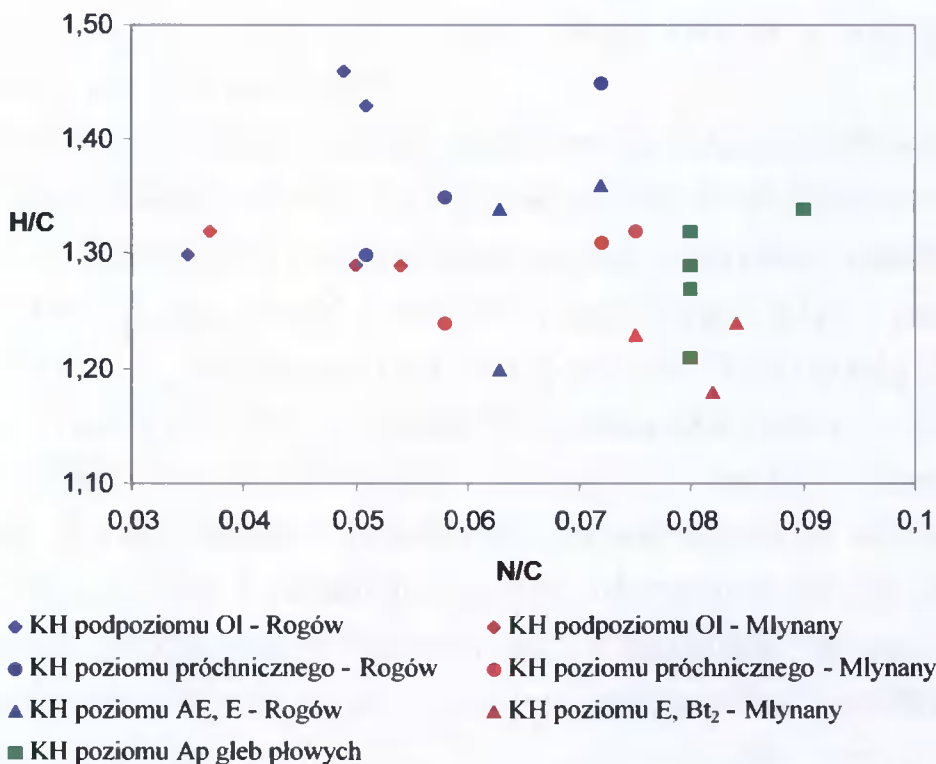
Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących kwasy huminowe jest ich skład pierwiastkowy. Podstawowymi pierwiastkami wchodzącymi w skład kwasów humusowych są węgiel, wodór, tlen i azot. Wielu badaczy wykazało, że „młode” kwasy huminowe charakteryzują się wyższą zawartością wodoru, a niższą węgla i tlenu niż „dojrzałe” kwasy huminowe (Kononowa i Aleksandrowa 1973, Dziadowiec 1979b, Aleksandrowa 1980, Dębska 1996, Kaczmarek i Dziadowiec 1999, Dębska 2004). Na ogół wraz z postępowaniem humifikacji wzrasta w cząsteczkach kwasów huminowych zawartość węgla i tlenu, a maleje wodoru.

Kwasy huminowe wyizolowane z podpoziomu surowinowego gleb w Młynanach na stanowiskach dębu i świerka charakteryzowały się wyższą zawartością węgla i niższą wodoru w porównaniu z KH podpoziomu Ol gleb w Rogowie. KH podpoziomu Ol na stanowiskach tui (Rogów, Młynany) cechowały się zbliżoną zawartością węgla, ponadto zawierały najmniej azotu spośród wszystkich badanych KH (tabele 19 i 20). Wykazano, że wraz ze wzrostem stopnia humifikacji w cząsteczkach kwasów huminowych maleje zawartość wodoru i wzrasta zawartość azotu. Ponadto kwasy huminowe poziomów mineralnych gleb, za wyjątkiem KH na stanowisku dębu w Rogowie, charakteryzowały się wyższą zawartością tlenu w porównaniu z KH ektopróchnicy. Nie stwierdzono natomiast jednoznacznych tendencji w zmianach zawartości węgla w cząsteczkach kwasów huminowych. Na stanowiskach dębu (Rogów, Młynany) oraz tui w Rogowie KH poziomu E zawierały więcej węgla niż KH podpoziomu

Ol. Zawartość węgla w kwasach huminowych pozostałych stanowisk bądź nie ulegała istotnym zmianom wraz z głębokością (stanowisko świerka – Rogów), bądź zmniejszała się – stanowisko świerka i tui w Młynanach, co odbiega od powszechnie panującego poglądu, że w miarę postępu procesu humifikacji zawartość węgla w cząsteczkach KH wzrasta. Należy jednak zaznaczyć, że stopień zmian składu pierwiastkowego oraz ich kierunek nie jest jednoznaczny, co między innymi Sotakova (1983), Gonet i Dębska (1998) uzależniają od składu chemicznego materiałów roślinnych ulegających procesowi humifikacji. Jak już wspomniano wcześniej, KH poziomów mineralnych charakteryzowały się wyższą zawartością azotu w porównaniu z kwasami huminowymi ektopróchnicy. Chociaż rzadko proces humifikacji wiąże się ze wzrostem zawartości azotu w cząsteczkach KH, otrzymane wyniki potwierdziły zależności jakie wykazała Aleksandrowa (1980), która podkreśla, że KH o większym stopniu dojrzałości charakteryzują się wyższą zawartością tego pierwiastka, w porównaniu z „młodymi”, nowo powstałymi KH.

Zmianom składu pierwiastkowego towarzyszą zmiany wartości stosunków atomowych (tabele 21 i 22). Otrzymane wartości stosunku H/C mieściły się w zakresie między 1,17 do 1,45, co odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z łańcuchem alifatycznym zawierającym do 10 atomów węgla (Van Krevelen 1950). Wykazano, że kwasy huminowe podpoziomu surowinowego charakteryzowały się na ogół wyższymi wartościami stosunku H/C w porównaniu z kwasami huminowymi pozostałych podpoziomów ektopróchnicy. Również Dziadowiec (1979b) dla KH podpoziomu Ol otrzymała wyższe wartości stosunku H/C niż dla KH podpoziomu Of i Oh. Zdaniem Kononowej (1968) spadek wartości stosunku H/C świadczy o wzroście stopnia aromatyczności kwasów huminowych związanym ze wzrostem ich stopnia humifikacji. Kwasy huminowe gleb na stanowisku dębu i świerka w Młynanach charakteryzowały się niższymi wartościami stosunku H/C w porównaniu z KH gleb w Rogowie. Kwasy huminowe podpoziomu surowinowego i warstw gleby poniżej 5 cm na stanowisku tui w Rogowie i w Młynanach cechowały się zbliżonymi wartościami tego stosunku. Wśród kwasów huminowych wyekstrahowanych z próbek pobranych w Rogowie najniższym stopniem aromatyczności (najwyższa wartość stosunku H/C) charakteryzowały się kwasy huminowe na stanowisku dębu, a najwyższym kwasy huminowe na stanowisku tui. KH ektopróchnicy na stanowiskach w Młynanach, niezależnie od gatunku drzew, cechowały się zbliżonymi wartościami stosunku H/C. Podobne zależności uzyskali Howard i in. (1998), którzy badając kwasy huminowe gleb pod różnymi gatunkami drzew otrzymali zbliżone wartości stosunków H/C oraz O/C. Parametr O/C i O/H jak również stopień utlenienia wewnętrznego (ω) są wskaźnikami utlenienia cząsteczek kwasów huminowych. Im wyższa

wartość stosunku O/H, O/C oraz wyższa wartość stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) tym wyższy stopień humifikacji kwasów huminowych (Dziadowiec 1979b, Aleksandrowa 1980, Sotakova 1983, Gonet 1989, Dębska 1996, Gonet i Dębska 1998, 1999, Howard i in. 1998, Kaczmarek 2000, Dębska 2004). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że kwasy huminowe ektopróchnicy niezależnie od gatunku drzewostanu i miejsca pobrania próbek charakteryzowały się niższymi wartościami stosunków O/C, O/H, N/C i niższą wartością stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) w porównaniu z kwasami huminowymi endopróchnicy. W Młynanach najwyższymi wartościami O/C, O/H i ω cechowały się KH ektopróchnicy na stanowisku dębu, a w Rogowie nie wykazano jednoznacznej zależności między wartościami tych parametrów a gatunkiem drzew. Stwierdzono natomiast, że KH na stanowisku tui w Rogowie i w Młynanach, charakteryzowały się najniższym wśród badanych stosunkiem N/C, co jest konsekwencją niskiej zawartości azotu w cząsteczkach KH. Na wszystkich stanowiskach stwierdzono natomiast wzrost wartości stosunku N/C wraz z głębokością. Na rys. 27 przedstawiono diagram wyrażający zależności wartości stosunku H/C od N/C.



Rys. 27. Diagram zależności wartości stosunków H/C od N/C

Na jego podstawie można stwierdzić, że w cząsteczkach kwasów huminowych w procesie humifikacji następuje wzrost udziału azotu (wzrost wartości stosunku N/C) oraz wzrost aromatyczności – spadek wartości stosunku H/C. Najwyższym stopniem humifikacji charakteryzowały się kwasy huminowe wyizolowane z próbek pobranych z warstw najgłębszych na stanowiskach w Mlynanach. Dodatkowo na diagramie zaznaczono wartości stosunków H/C i N/C kwasów huminowych poziomu Ap gleb płowych o różnym składzie granulometrycznym (Gonet i in. 1998), co wyraźnie nam obrazuje, że sposób zagospodarowania gleb jest istotnym czynnikiem kształtującym właściwości kwasów huminowych poziomu próchnicznego. Kwasy huminowe gleb uprawnych charakteryzują się większym udziałem azotu w porównaniu z cząsteczkami KH gleb leśnych.

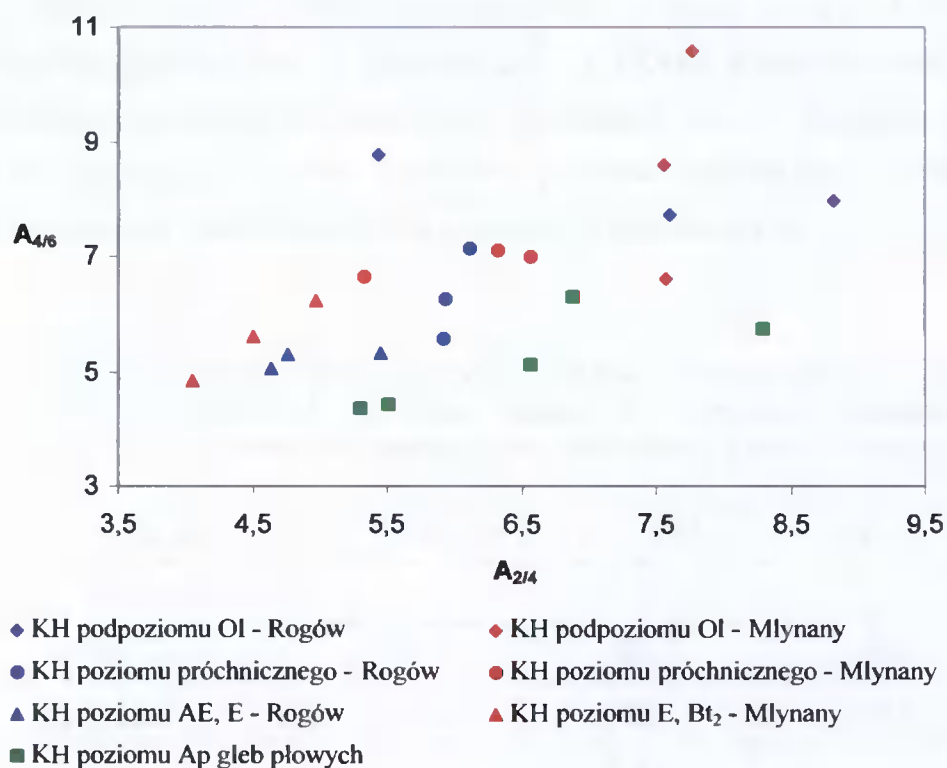
Wzrost stopnia humifikacji badanych kwasów huminowych wraz głębokością pobrania próbek do badań potwierdziły otrzymane wartości parametrów spektrometrycznych w zakresie UV-VIS: A_{280} , A_{465} , A_{665} , $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$ oraz $\Delta\log K$ (tabele 23 i 24). Kwasy huminowe charakteryzowały się na ogół wzrostem – wraz z głębokością – wartości absorbancji przy długości fali 665 nm (A_{665}), która określa zawartość substancji o wysokim stopniu humifikacji. Należy podkreślić, że kwasy huminowe ektopróchnicy charakteryzowały się niższymi wartościami absorbancji w całym zakresie UV-VIS w porównaniu z KH endopróchnicy i głębszych warstw gleby.

O wiele więcej informacji na temat zaawansowania procesu humifikacji dostarczają wartości stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$ oraz parametr $\Delta\log K$. 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 KH o wysokim stopniu humifikacji (Chen i in. 1977, Kumada 1985, 1987, Gonet 1989, Gonet i Dębska 1993, Dębska 1996, Gonet i Dębska 1998, 1999, Kaczmarek 2000, Dębska 2004, Dębska i in. 2005).

Na podstawie otrzymanych wartości współczynników absorbancji (tabele 23 i 24) stwierdzono, że kwasy huminowe ektopróchnicy charakteryzowały się niższym stopniem humifikacji w porównaniu z kwasami huminowymi endopróchnicy. Na ogół obserwowano spadek wartości współczynników absorbancji wraz z głębokością, tak więc KH warstw najgłębszych charakteryzowały się najwyższym stopniem dojrzałości (humifikacji). Wśród KH podpoziomu Ol gleb w Mlynanach, KH na stanowisku dębu charakteryzowały się najwyższymi wartościami stosunków $A_{2/4}$, $A_{2/6}$ i $A_{4/6}$ oraz współczynnika $\Delta\log K$, a najniższe wartości $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ otrzymano dla KH na stanowisku świerka. Z kolei w Rogowie KH na stanowisku dębu cechowały się najwyższymi wartościami stosunków $A_{2/4}$ i $A_{2/6}$ a najwyższe wartości współczynników $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ otrzymano na stanowisku tui. Ponadto

należy dodać, że wartości współczynników $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ jakie otrzymano dla KH podpoziomu O₁ na stanowisku tui w Rogowie były bardzo zbliżone do wartości jakie otrzymano dla KH na stanowisku tui w Młynanach. Wartość stosunku $A_{4/6}$ wiąże się często ze średnią masą cząsteczkową (Chen i in. 1977), im wyższa wartość tego stosunku tym mniejsza średnia masa cząsteczkowa kwasów huminowych. Zaawansowanie procesu humifikacji materiałów roślinnych Kumada (1987) łączy z wartością współczynnika $\Delta\log K$. Autor na podstawie przebiegu widm KH w zakresie UV-VIS, podzielił kwasy huminowe na trzy podstawowe typy: typ A – do którego zalicza kwasy huminowe o wysokim stopniu humifikacji, dla których $\Delta\log K$ osiąga wartości do 0,6, typ B – o wartościach $\Delta\log K$ od 0,6 do 0,8 i typ R_p – do którego zalicza kwasy o wartościach współczynnika od 0,8 do 1,1. Na podstawie uzyskanych wartości tego współczynnika, KH ektopróchnicy można zaliczyć do typu R_p, a więc są to kwasy „młode” o niskim stopniu humifikacji. Wartości współczynnika $\Delta\log K$ jakie otrzymano dla KH wyizolowanych z próbek pobranych z warstwy gleby bezpośrednio graniczącej z poziomem organicznym oraz KH poziomów mineralnych na stanowisku tui w Młynanach i świerka w Rogowie pozwalają je zakwalifikować do typu B, a wartości współczynnika $\Delta\log K$ jakie otrzymano dla pozostałych KH poziomów mineralnych wskazują na ich wysoki stopień humifikacji.

Właściwości spektrometryczne jakie otrzymano dla KH podpoziomu O₁, poziomu próchnicznego i poziomu E (B_{t2}) porównano z właściwościami kwasów huminowych poziomu A_p gleb płowych uprawnych o różnym składzie granulometrycznym (Gonet i in. 1998) – rys 28. Jak wynika z przedstawionych na diagramie zależności sposób użytkowania gleb istotnie modyfikuje nie tylko skład pierwiastkowy (o czym była mowa wcześniej) ale również właściwości spektrometryczne kwasów huminowych. KH gleb uprawnych charakteryzują się niższymi wartościami stosunku $A_{4/6}$ w porównaniu z KH gleb leśnych.



Rys. 28. Diagram zależności wartości stosunku $A_{4/6}$ od $A_{2/4}$

O strukturze kwasów huminowych można w sposób pośredni również wnioskować na podstawie zmian wartości absorbancji zachodzących w wyniku reakcji utleniania nadtlenkiem wodoru kwasów huminowych. Wykazano, że kwasy huminowe ektopróchnicy charakteryzowały się znacznie wyższą niż cząsteczki KH poziomów mineralnych podatnością na utlenianie (tabela 25). Ponadto podatność na utlenianie KH malała wraz z głębokością pobrania próbek i w warstwach najgłębszych była nawet o 42% mniejsza w porównaniu z KH podziomu Ol. Przyjmując, że część alifatyczna jest mniej odporna na utlenianie, a część aromatyczna bardziej odporna (Gonet 1989), stwierdzono wzrost aromatyczności kwasów huminowych w głąb profilu glebowego. Należy nadmienić, że wartości parametru $\%A_{465u}$ istotnie dodatnio korelowały z wartościami stosunku H/C ($r = 0,526$, $\alpha = 0,05$), parametrem określającym stopień aromatyczności cząsteczek KH (wyższa wartość stosunku H/C – mniejszy stopień aromatyczności cząsteczek kwasów huminowych).

Wiele cennych informacji na temat struktury kwasów huminowych wnoszą widma magnetycznego rezonansu jądrowego oraz widma w podczerwieni. Analiza widm ^{13}C NMR wykazała, że kwasy huminowe poziomu próchnicznego charakteryzowały się mniejszym udziałem węgla połączeń ligninowych (Clig), większym udziałem węgla grup karboksylowych (C-COOH) i na ogół większym udziałem węgla połączeń aromatycznych (Car) –

w porównaniu z kwasami huminowymi podpoziomu Ol (tabela 26, rys. 13 i 14). Otrzymane współczynniki korelacji między udziałem Clig i C-COOH a właściwościami optycznymi, właściwościami chromatograficznymi oraz zawartością tlenu i wartością stosunku O/C (tabela 41) wskazują, że kwasy huminowe poziomu próchnicznego charakteryzują się większym stopniem humifikacji niż KH podpoziomu surowinowego.

Tabela 41. Istotne wartości współczynników korelacji między udziałem wybranych połączeń węgla a wybranymi parametrami jakościowymi określającymi właściwości kwasów huminowych

| Parametr | Clig | C-COOH | P |
|--------------------|--------|--------|--------|
| O | – | 0,865 | – |
| O/C | -0,592 | 0,889 | -0,600 |
| ω | -0,592 | 0,892 | -0,641 |
| A _{2/4} | – | -0,616 | – |
| A _{2/6} | – | -0,660 | – |
| A _{4/6} | – | – | 0,611 |
| $\Delta\log K$ | 0,709 | -0,781 | 0,713 |
| %A _{465u} | 0,903 | -0,827 | 0,959 |
| HIL | -0,795 | 0,842 | -0,782 |
| HOB-1 | 0,783 | -0,722 | 0,761 |
| HOB-2 | – | -0,800 | – |
| HIL/HOB | -0,795 | 0,865 | -0,786 |

Na podstawie przebiegu widm ¹³C NMR stwierdzono również, że udział węgla połączeń alifatycznych (Calkil+C-O-alkil) był niższy w kwasach huminowych wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych z poziomu próchnicznego – wyjątek KH na stanowisku dębu w Młynanach i KH na stanowisku świerka w Rogowie – w porównaniu z udziałem tych połączeń w cząsteczkach KH podpoziomu Ol. Przy czym należy zaznaczyć, że mniejszy udział połączeń węgla alifatycznego w KH poziomu próchnicznego wynikał ze spadku udziału C-O-alkil, gdyż udział węgla połączeń alkilowych (Calkil) wzrastał. Konsekwencją zmian udziału węgla połączeń Calkil i C-O-alkil był wzrost wartości stosunku Calkil/C-O-alkil w głąb profilu glebowego (wyjątek – cząsteczki KH na stanowisku dębu w Rogowie).

Parametr ten może służyć do oceny stopnia rozkładu materii organicznej i zdaniem niektórych autorów (Lorenz i in. 2000, Rumpel i in. 2002, Lorenz i in. 2004) jego wartość rośnie wraz z postępem procesu humifikacji. Zech i in. 1985, Zech i in. 1990, Zech i in. 1992, Zech i Guggenberger (1996), Kögel-Knabner i in. (1988) podają, że wraz ze wzrostem głębokości pobrania próbek obserwuje się nie tylko zmniejszenie udziału połączeń C-O-alkil, ale również zwiększenie udziału węgla grup karboksylowych, co ich zdaniem jest związane głównie z degradacją lignin. Spadek udziału połączeń C-O-alkil może być dodatkowo związany z rozkładem pochodnych celulozowych i hemicelulozowych.

Potwierdzeniem zmniejszania się udziału struktur ligninowych w procesie rozkładu materii organicznej są otrzymane zmiany parametru P (tabela 26) wyrażającego % udział aromatycznych połączeń ligninowych (Clig) w puli węgla połączeń aromatycznych (Car + Clig). Parametr P korelował istotnie dodatnio z udziałem C-O-alkil ($r = 0,630$, $\alpha = 0,05$), a ujemnie z udziałem węgla grup karboksylowych ($r = -0,765$, $\alpha = 0,05$).

Wraz ze wzrostem stopnia humifikacji wzrasta w cząsteczkach kwasów huminowych stopień aromatyczności, czego efektem jest spadek wartości stosunku Cal/Car (Dębska 2004). Na ogół kwasy huminowe poziomu próchnicznego charakteryzowały się niższą wartością tego stosunku w porównaniu z KH podpoziomu Ol. Takiej zależności nie stwierdzono jednak na stanowisku dębu w Młynanach i na stanowisku świerka w Rogowie, tak więc proces humifikacji nie zawsze musi być połączony ze wzrostem stopnia aromatyczności cząsteczek kwasów huminowych. Również Kaczmarek (2000) w badaniach nad wpływem różnych gatunków drzew na właściwości kwasów huminowych otrzymała wyższe wartości stosunku Cal/Car dla KH poziomu próchnicznego niż organicznego. Z kolei między innymi Kögel-Knabner i in. (1988) podają, że w profilu gleb leśnych udział struktur węgla w połączeniach aromatycznych pozostaje w przybliżeniu na stałym poziomie. Biorąc pod uwagę wyniki własne oraz przedstawiane przez innych autorów, można stwierdzić, że zmiana udziału struktur aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych w procesie humifikacji jest konsekwencją nie tylko składu chemicznego opadu roślinnego, ale również warunków glebowo-klimatycznych w jaki ten proces zachodzi.

Potwierdzeniem, że nowo powstałe kwasy huminowe charakteryzują się niższą zawartością grup karboksylowych i wyższą zawartością grup metoksyłowych występujących w strukturach ligninowych (Żigunow i Simakow 1977, Gonet i Dębska 1993, Ramunni i in. 1994, Dębska 1996) są otrzymane widma FTIR (rys. 7-12). Ich analiza wskazuje, że wraz z głębokością maleje udział struktur alifatycznych, struktur celulozowych i ligninowych, a wzrasta udział grup karboksylowych.

W widmach FTIR badanych kwasów huminowych, stwierdzono, że wraz z głębokością intensywność pasma charakterystycznego dla wiązań C=C w związkach aromatycznych ($1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$) ulega obniżeniu. Należy jednak podkreślić, że wraz ze spadkiem natężenia pasma $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ obserwowano wzrost intensywności pasma w zakresie $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ również związanego z obecnością wiązań C=C w pierścieniu aromatycznym. Obniżenie intensywności pasm w zakresie $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ wraz z głębokością (spadek od podpoziomu surowinowego do poziomu próchnicznego) obserwowwały również Kaczmarek i Dziadowiec (1999). Jak podaje między innymi Dębska (2004) pasmo to związane jest z obecnością aromatycznych struktur ligninowych. Obniżenie intensywności tego pasma w głąb profilu glebowego związane jest więc ze zmniejszeniem w cząsteczkach KH struktur ligninowych, a nie z obniżeniem stopnia aromatyczności cząsteczek kwasów huminowych.

Analiza widm w podczerwieni potwierdziła, że kwasy huminowe ektopróchnicy charakteryzowały się mniejszym stopniem humifikacji w porównaniu z kwasami huminowymi poziomów mineralnych gleb. Ponadto wykazano różnice w strukturze KH w zależności od gatunku drzewostanu i miejsca pobrania próbek.

Na podstawie analizy termicznej stwierdzono, że cząsteczki kwasów huminowych posiadają dwuczęściową budowę (Dziadowiec 1979b, Gonet 1989, Dębska 1996, Gonet i Dębska 1997). KH składają się z części mniej odpornej na rozkład (głównie część alifatyczna), która ulega rozkładowi w zakresie niskotemperaturowym i części o wyższej odporności na utlenianie (część aromatyczna), która spala się w zakresie wysokotemperaturowym. Kwasy huminowe podpoziomu surowinowego, niezależnie od gatunku drzewostanu i miejsca pobrania próbek, charakteryzowały się zbliżonym przebiegiem termogramów. Warto jednak podkreślić, że pik charakterystyczny dla II-ego efektu egzotermicznego (egzo2) był szeroki, bez wyraźnie zaznaczonego maksimum (rys. 15-20). Kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych najgłębiej (o wyższym stopniu humifikacji) charakteryzowały się węższym pasmem oraz wyższą temperaturą, przy której rozpoczynał się efekt egzo2 (tabele 27 i 29). W oparciu o straty masy otrzymanych efektów obliczono wartość parametru Z (tabele 28 i 30). Otrzymane wartości parametru Z (stosunek strat masy próbki w przedziale niskotemperaturowym do strat masy w przedziale wysokotemperaturowym) wskazują, że cząsteczki KH poziomu organicznego powinny charakteryzować się wyższym stopniem humifikacji niż kwasy huminowe poziomów mineralnych, co jest oczywiście zaprzeczeniem dotychczasowych wyników. Należy jednak zauważyć, że II-gi efekt egzotermiczny występuje w szerokim zakresie temperatur ($319\text{-}587$), co może wynikać z faktu, iż badane kwasy huminowe składają się z wielu związków reagujących w tym zakresie. W konsekwencji otrzymuje

się szereg trudnych do wyodrębnienia nakładających się efektów egzotermicznych. Jak wynika z doniesień literaturowych (Flaig i in. 1975, Gonet i Dębska 1997) przesunięcie II-ego efektu egzotermicznego w stronę niższych temperatur może być związane z obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych nierozłożonych struktur ligninowych, a nawet celulozowych. Występowanie w cząsteczkach KH nierozłożonych struktur celulozowych i ligninowych świadczy o chemicznej „młodości” kwasów huminowych. Jednak wraz ze wzrostem stopnia humifikacji ich udział maleje, o czym świadczy zawężenie piku egzo₂, i w głębszych warstwach poziomów mineralnych następuje wyraźne oddzielenie efektów egzo₁ i egzo₂, analogicznie jak ma to miejsce na termogramach otrzymywanych dla KH gleb uprawnych (Aleksandrowa 1980, Gonet 1989, Dębska 1996, Dębska i Gonet 1997).

Interesujących informacji na temat transformacji kwasów huminowych dostarcza zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W wyniku analizy chromatograficznej, podobnie jak Woelki i in. (1997), Preuße i in. (2000) oraz Dębska (2004), otrzymano rozdział na frakcje: hydrofilowe (HIL) i hydrofobowe (HOB-1 i HOB-2).

Udział frakcji o charakterze hydrofilowym zależał od głębokości i miejsca pobrania próbek (tabele 31 i 32). Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleb pobranych z poziomu organicznego charakteryzowały się niższym udziałem frakcji HIL w porównaniu z cząsteczkami kwasów huminowych poziomów mineralnych. Ponadto udział w KH frakcji o charakterze hydrofilowym wzrastał wraz z głębokością. Stwierdzono również, że kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych w Młynanach charakteryzowały się wyższymi udziałami tej frakcji niż odpowiadające im KH pochodzące z Rogowa.

Udział frakcji hydrofobowej, zarówno o krótszym czasie retencji (HOB-1) jak i o dłuższym czasie retencji (HOB-2), w cząsteczkach KH wyekstrahowanych z próbek gleb pobranych z poziomu organicznego był wyższy w porównaniu z ich udziałem w kwasach huminowych poziomów mineralnych.

Zmiany udziału frakcji hydrofilowej i frakcji hydrofobowych najlepiej przedstawiają wartości stosunku HIL/HOB (tabele 30 i 31). Wykazano, że wartości tego parametru wzrastały wraz z głębokością i były wyższe dla KH gleb w Młynanach w porównaniu z kwasami huminowymi gleb w Rogowie. Stwierdzono również, że wartość stosunku HIL/HOB kwasów huminowych ekto- i endopróchnicy zależała od gatunku drzew, i tak najwyższymi wartościami tego stosunku cechowały się KH na stanowiskach dębu, a najniższymi na stanowiskach świerka.

Na podstawie współczynników korelacji stwierdzono, że udział frakcji hydrofilowej korelował istotnie dodatnio z zawartością azotu, tlenu, z wartościami stosunków O/C, O/H,

N/C, parametrem określającym stopień utlenienia wewnętrznego (ω) i z zawartością węgla grup karboksylowych (tabele 42 i 43). Ujemną korelację otrzymano z zawartością wodoru, wartością stosunku H/C, $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, wartością parametru $\Delta\log K$ i parametru $\%A_{465u}$ oraz z zawartością węgla nierozłożonych struktur ligninowych i wartością parametru P. Natomiast udział frakcji HOB-1, HOB-2 oraz wartości stosunku HIL/HOB korelowały z tymi samymi parametrami co frakcja HIL, z tym że frakcja HOB-1 i HOB-2 ze znakiem przeciwnym. Należy jednak dodać, że nie wykazano istotnej korelacji między frakcją HOB-2 a zawartością Clig i parametrem P. Ponadto udział frakcji hydrofobowej o dłuższym czasie retencji (HOB-2) oraz wartości stosunku HIL/HOB korelowały z zawartością C-O-alkil, z tym, że frakcja HOB-2 dodatnio, a wartość stosunku HOL/HOB ujemnie.

Tabela 42. Istotne wartości współczynników korelacji między właściwościami chromatograficznymi kwasów huminowych a ich składem pierwiastkowym ($\alpha = 0,05$)

| Parametr | H | N | O | H/C | O/C | O/H | N/C | ω |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| HIL | -0,655 | 0,805 | 0,599 | -0,393 | 0,515 | 0,674 | 0,798 | 0,783 |
| HOB-1 | 0,578 | -0,724 | -0,562 | – | -0,499 | -0,619 | -0,720 | -0,691 |
| HOB-2 | 0,598 | -0,709 | -0,484 | 0,404 | -0,385 | -0,570 | -0,700 | -0,716 |
| HIL/HOB | -0,672 | 0,832 | 0,580 | -0,420 | 0,483 | 0,669 | 0,820 | 0,789 |

Tabela 43. Istotne wartości współczynników korelacji między właściwościami chromatograficznymi a właściwościami spektrometrycznymi i udziałem wybranych połączeń węgla występujących w cząsteczkach kwasów huminowych ($\alpha = 0,05$)

| Parametr | $A_{2/4}$ | $A_{2/6}$ | $A_{4/6}$ | $\Delta\log K$ | $\%A_{465u}$ | C-O-alkil* | Clig* | C-COOH* | P* |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------------|--------------|------------|--------|---------|--------|
| HIL | -0,767 | -0,749 | -0,658 | -0,883 | -0,850 | – | -0,795 | 0,842 | -0,782 |
| HOB-1 | 0,616 | 0,608 | 0,565 | 0,792 | 0,749 | – | 0,783 | -0,722 | 0,761 |
| HOB-2 | 0,812 | 0,780 | 0,628 | 0,781 | 0,778 | 0,600 | – | -0,800 | – |
| HIL/HOB | -0,800 | -0,775 | -0,674 | -0,890 | -0,885 | -0,586 | -0,795 | 0,865 | -0,786 |

* – zależności korelacyjne zostały wykonane dla kwasów huminowych podpoziomu Ol i poziomu próchnicznego

Na podstawie otrzymanych zależności korelacyjnych, które są potwierdzeniem wyników otrzymanych przez Dębską (2004), stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia humifikacji udział frakcji hydrofilowej w cząsteczkach kwasów huminowych zwiększa się, a frakcji hydrofobowych (HOB-1 i HOB-2) maleje. W konsekwencji cząsteczki KH o wyższym stopniu „dojrzałości” charakteryzowały się wyższą wartością stosunku HIL/HOB.

5.4. Rozdział chromatograficzny związków fenolowych

Związki fenolowe uwalniane z kwasów humusowych dostarczają wielu cennych informacji na temat procesów humifikacji materii organicznej. Jak wynika z doniesień literaturowych (Hartley i Buchan 1979, Charpentier i Cowles 1981, Kögel 1983, Serve i in. 1983, 1984, Howard i in. 1998, Sjöberg i in. 2004, Banach i Dębska 2005), zarówno skład jakościowy jak i ilościowy otrzymanych związków fenolowych zależy od rodzaju materiału badanego.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że skład jakościowy zidentyfikowanych aldehydów i kwasów fenolowych w ekstraktach kwasów humusowych (KH, KF) poziomu organicznego badanych gleb był zbliżony, natomiast ilość poszczególnych związków fenolowych występujących w ekstraktach KF i KH była zróżnicowana. Ponadto wykazano, że zawartość związków fenolowych w hydrolizatach kwasów huminowych była niższa – za wyjątkiem kwasu wanilinowego – w porównaniu z ich zawartością w ekstraktach kwasów fulwowych. Powszechnie wiadomo, że kwasy fulwowe ze względu na genetyczne uwarunkowania, charakteryzuje taki sam jak kwasów huminowych skład jakościowy. Różnice między tymi grupami związków występują w składzie ilościowym. Kwasy fulwowe w porównaniu z kwasami huminowymi charakteryzują się niższym stopniem kondensacji jądra aromatycznego, a więc zawierają więcej prostych struktur aromatycznych, czego potwierdzeniem mogą być otrzymane wyniki badań. Należy jednak pamiętać, że stężenia poszczególnych zidentyfikowanych związków fenolowych występujących w ekstraktach kwasów fulwowych i hydrolizatach frakcji kwasów huminowych są nie tylko konsekwencją zawartości tych związków w cząsteczkach KH i KF, ale i zawartości frakcji kwasów huminowych i fulwowych w badanych glebach.

Istotnym jest fakt, że w ekstraktach kwasów huminowych i kwasów fulwowych poziomów mineralnych zmianie ulegał skład jakościowy związków fenolowych, a stężenia obecnych w ekstraktach aldehydów i kwasów fenolowych były znacznie niższe niż we frakcjach kwasów humusowych poziomu organicznego.

Aldehydy i kwasy fenolowe uwalniane z lignin w postaci jednostek wanilinowych pochodzących z alkoholu koniferylowego, jednostek syryngowych z alkoholu synapowego i jednostek p-hydroksyfenylowych z alkoholu kumarynowego występują w ligninach w określonych proporcjach. Proporcje jednostek wanilinowych (V), syryngowych (S) i cynamonowych (C) jakie otrzymano dla sumy ekstraktów KH i KF, ekstraktów kwasów huminowych i fulwowych występujących w podpoziomie Ol i poziomie próchnicznym badanych gleb przedstawiono w tabeli 44.

Tabela 44. Proporcje udziału składników wanilinowych, syryngowych i cynamonowych w kwasach humusowych, huminowych i kwasach fulwowych wyizolowanych z próbek gleb leśnych pobranych na stanowiskach dębu, świerka i tui w Rogowie i w Młynanach

| Symbol próbki | V:S:C (Rogów) | | | Symbol próbki | V:S:C (Młynany) | | |
|--------------------|---------------|---------|----------|---------------|-----------------|----------|----------|
| | KH+KF | KH | KF | | KH+KF | KH | KF |
| Stanowisko dębu | | | | | | | |
| RD01 | 49:28:23 | 88:12:0 | 40:31:29 | MD01 | 40:42:18 | 38:56:6 | 43:23:34 |
| RD1 | 78:18:4 | 84:16:0 | 68:22:10 | MD1 | 80:12:8 | 93:7:0 | 63:19:17 |
| Stanowisko świerka | | | | | | | |
| RS01 | 70:21:9 | 77:6:17 | 63:37:0 | MS01 | 79:16:5 | 87:8:5 | 62:35:3 |
| RS1 | 81:19:0 | 94:6:0 | 65:35:0 | MS1 | 40:22:38 | 40:18:42 | 42:58:0 |
| Stanowisko tui | | | | | | | |
| RT01 | 64:14:22 | 95:3:2 | 44:21:34 | MT01 | 88:4:8 | 96:4:0 | 82:5:14 |
| RT1 | 92:6:2 | 97:2:1 | 68:23:9 | MT1 | 90:8:2 | 86:14:0 | 92:7:1 |

Ekstrakty kwasów humusowych (KH+KF) podpoziomu surowinowego na stanowisku dębu w Rogowie cechowały się zbliżonym udziałem jednostek syryngowych i cynamonowych (stosunek V:S:C – 49:28:23), a w Młynanach zbliżonym udziałem jednostek wanilinowych i syryngowych (40:42:18). Ekstrakty kwasów humusowych podpoziomu Ol na stanowiskach świerka i tui (Rogów, Młynany) charakteryzowały się znaczną przewagą jednostek wanilinowych (tabela 44). Proporcje jednostek typu V, S i C w ekstraktach kwasów fulwowych wyizolowanych z próbek gleb pobranych z podpoziomu Ol na stanowiskach dębu miały się jak: 40:31:29 (Rogów) i 43:23:34 (Młynany). Natomiast ekstrakty kwasów fulwowych

podpoziomu surowinowego na stanowisku świerka – analogicznie jak ekstrakty kwasów humusowych – wykazywały znaczną przewagę jednostek wanilinowych nad pozostałymi: 62:35:3 (Młynany) i 63:37:0 (Rogów). Z kolei proporcje jednostek typu V, S i C w ekstraktach KF podpoziomu Ol na stanowiskach tui zależały od miejsca pobrania i wynosiły: 44:21:34 w Rogowie i 82:4:14 w Młynanach. Zaobserwowano również, że udział składników wanilinowych w ekstraktach kwasów humusowych i w ekstraktach KF poziomu próchnicznego był wyższy niż w ekstraktach tych kwasów wyizolowanych z próbek pobranych z podpoziomu Ol – wyjątek ekstrakty KF na stanowisku świerka w Młynanach. Natomiast hydroliizaty frakcji kwasów huminowych podpoziomu Ol charakteryzowały się na ogół znacznie większym udziałem jednostek wanilinowych w porównaniu z ekstraktami kwasów fulwowych (tabela 44).

Jak wykazali Higuchi i in. (1977) oraz Crawford (1981), wzajemne proporcje alkoholu koniferylowego, synapowego i kumarynowego w ligninach zależą od gatunku rośliny. Ligniny roślin okrytozalążkowych zawierają w przybliżeniu równe ilości jednostek wanilinowych i syringowych oraz mało jednostek cynamonowych (49:46:5), podczas gdy ligniny roślin nagozalążkowych charakteryzują się zdecydowaną przewagą jednostek wanilinowych nad pozostałymi (80:6:14). Niektórzy autorzy (Fengel i Wegener 1984) podają, że proporcje tych jednostek w ligninach świerka mogą również wynosić: 94:1:5.

Zbliżone wartości stosunku jednostek V, S i C jakie otrzymano dla ekstraktów stanowiących sumę KH+KF podpoziomu Ol do wartości stosunku w jakim te jednostki występują w ligninach mogą świadczyć o dużym udziale lignin w procesach tworzenia kwasów humusowych gleb leśnych. Natomiast potwierdzeniem kierunku zmian udziału związków fenolowych (wzrost udziału jednostek wanilinowych w poziomie próchnicznym) w badanych kwasach humusowych, huminowych i fulwowych (na większości stanowisk) są wyniki otrzymane przez Johansson i in. (1986). Autorzy wykazali, że w procesie rozkładu igieł świerka następuje wzrost udziału jednostek wanilinowych i niewielki spadek udziału jednostek cynamonowych.

O zaawansowaniu procesu humifikacji świadczy również wartość parametru V+S+C stosowanego jako miara nienaruszonych, nieskondensowanych struktur lignin. Otrzymane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe (Zech i in. 1992, Guggenberger i Zech 1999, Sjöberg i in. 2004), według których wartość parametru V+S+C spada w głąb profilu glebowego (tabele 35, 36, 39 i 40). W Rogowie najwyższą zawartością jednostek typu V, S i C charakteryzowały się ekstrakty kwasów humusowych (KH+KF) ektopróchnicy na stanowisku świerka, a najniższą na stanowisku tui, w Młynanach najwyższą wartością parametru V+S+C

cechowały się ekstrakty kwasów humusowych ektopróchnicy na stanowisku dębu, a najniższą na stanowisku tui. Wartości parametru V+S+C jakie otrzymano dla ekstraktów kwasów fulwowych podpoziomu Ol gleb w Rogowie zwiększały się w kolejności:

stanowisko dębu ≥ stanowisko świerka > stanowisko tui

a w Młynanach:

stanowisko dębu > stanowisko tui > stanowisko świerka

Dla frakcji kwasów huminowych podpoziomu Ol wartości parametru V+S+C kształtowały się następująco:

w Rogowie – stanowisko świerka > stanowisko dębu > stanowisko tui

w Młynanach – stanowisko dębu > stanowisko świerka > stanowisko tui

Wartości parametru V+S+C frakcji kwasów huminowych poziomu próchnicznego zależały na ogół od miejsca pobrania próbek i gatunku drzew, tak więc w Młynanach najwyższe wartości tego parametru otrzymano dla hydrolizatów frakcji KH gleb na stanowisku dębu, a najniższe dla hydrolizatów frakcji KH gleb na stanowiskach tui (Rogów, Młynany).

Miarą stopnia rozkładu lignin mogą być również wartości stosunku zawartości kwasu wanilinowego do aldehydu wanilinowego – KW/AW (Kögel 1986, Ziegler i in. 1986, Sanger i in. 1996, Sjöberg i in. 2004). Jak podają Zech i in. (1992), wartość stosunku KW/AW wzrasta nieznacznie lub umiarkowanie od podpoziomu Ol do podpoziomu Oh. W niniejszej pracy wykazano, że wartość stosunku KW/AW ekstraktów kwasów fulwowych w poziomie organicznym wzrastała od podpoziomu Ol do podpoziomu Oh (Ofh). Na stanowiskach w Rogowie najwyższe wartości tego parametru otrzymano dla ekstraktów KF ektopróchnicy na stanowisku dębu, a ekstrakty KF ektopróchnicy na stanowisku świerka i tui cechowały się zbliżonymi wartościami tego parametru. Na podstawie wartości parametru KW/AW jakie otrzymano dla ekstraktów KF poziomu organicznego w Młynanach można stwierdzić, że ekstrakty KF na stanowiskach dębu i tui charakteryzowały zbliżonym stopniem rozkładu lignin, a ekstrakty KF ektopróchnicy na stanowisku świerka zawierały zdecydowanie więcej aldehydu wanilinowego niż kwasu wanilinowego.

Ekstrakty kwasów fulwowych i kwasów huminowych różniły się istotnie wartością parametru KW/AW. Generalnie wyższymi wartościami tego parametru charakteryzowały się hydrolizaty frakcji kwasów huminowych w porównaniu z frakcją kwasów fulwowych.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że parametr KW/AW może być stosowany tylko w odniesieniu do substancji humusowych o niskim stopniu humifikacji. We frakcjach kwasów humusowych o wysokim stopniu humifikacji zawartości kwasu i aldehydu wanilinowego są

bardzo małe i zmieniają się ich wzajemne proporcje lub nie stwierdza się obecności aldehydu wanilinowego bądź obu tych związków.

W tabeli 45 przedstawiono istotne wartości współczynników korelacji między parametrem V+S+C otrzymanym dla frakcji kwasów huminowych a składem pierwiastkowym, właściwościami spektrometrycznymi i właściwościami chromatograficznymi kwasów huminowych. Suma fenoli typu wanilinowego, syringowego i cynamonowego (wartość parametru V+S+C) korelowała dodatnio z wartościami stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, wartością parametru $\Delta\log K$ i parametru $\%A_{465u}$ oraz udziałem frakcji hydrofobowych (HOB-1 i HOB-2). Korelacje ujemne otrzymano między zawartością azotu, wartościami stosunku N/C i O/H, parametrem określającym stopień utlenienia wewnętrznego (ω) wartościami absorbancji przy długościach fal 280, 400, 465 i 665 nm oraz z udziałem frakcji hydrofilowej i wartością stosunku HIL/HOB. W oparciu o uzyskane zależności korelacyjne stwierdzono, że suma fenoli typu V, S i C maleje wraz ze wzrostem stopnia humifikacji kwasów huminowych.

Tabela 45. Istotne wartości współczynników korelacji między parametrem V+S+C a składem pierwiastkowym, właściwościami chromatograficznymi i spektrometrycznymi kwasów huminowych ($\alpha = 0,05$)

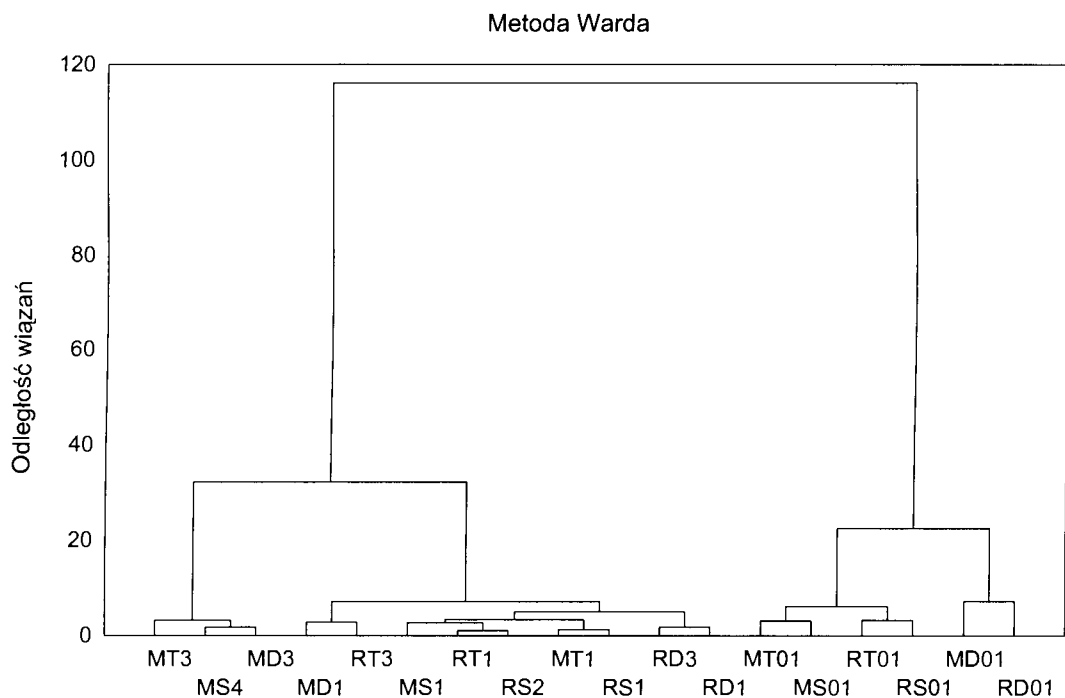
| Parametr | H | N | H/C | N/C | ω | HIL | HOB-1 | HOB-2 | HIL/HOB |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|--------------|
| V+S+C | – | -0,558 | – | -0,569 | -0,384 | -0,638 | 0,549 | 0,608 | -0,647 |
| | A_{280} | A_{400} | A_{465} | A_{665} | $A_{2/4}$ | $A_{2/6}$ | $A_{4/6}$ | $\Delta\log K$ | $\%A_{465u}$ |
| V+S+C | -0,520 | -0,568 | -0,566 | -0,638 | 0,721 | 0,731 | 0,619 | 0,705 | 0,547 |

Otrzymano również istotną zależność między sumą fenoli V+S+C w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych a sumą fenoli V+S+C w ekstraktach kwasów fulwowych ($r = 0,465$, $\alpha = 0,05$).

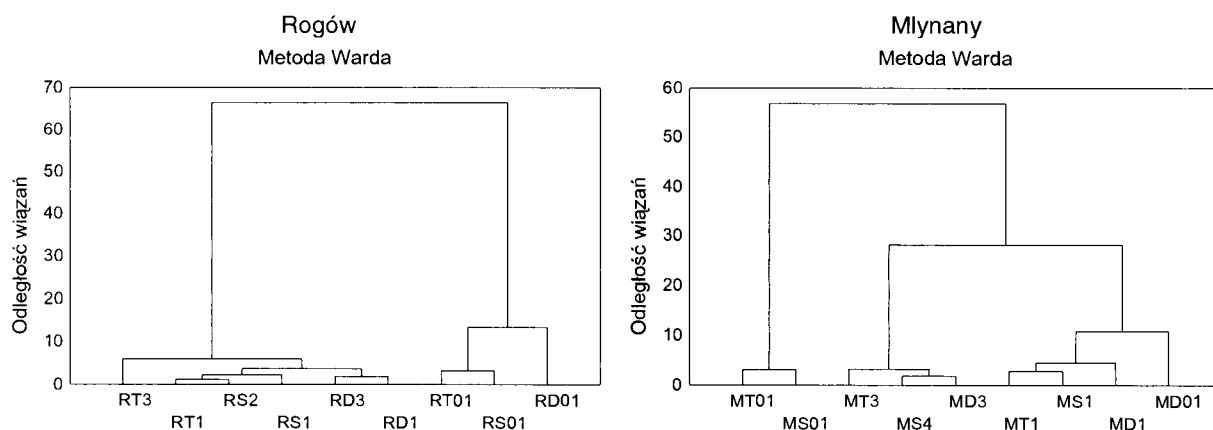
Interesujących informacji, pod względem zawartości związków fenolowych dostarcza porównanie gleb leśnych i uprawnych. Zawartość związków fenolowych w ekstraktach kwasów huminowych i kwasów fulwowych badanych gleb leśnych była wyższa niż zawartość tych składników ekstraktach KH i KF gleb uprawnych badanych przez Banach i Dębską (2005). W odniesieniu do wyników otrzymanych przez autorki stwierdzono również, że w ekstraktach KH i KF gleb leśnych zidentyfikowano więcej związków fenolowych w porównaniu z ekstraktami gleby płowej i brunatnej.

Rezultaty badań przedstawione w niniejszej pracy wykazały, że czynnikiem powodującym zróżnicowanie właściwości materii organicznej gleb leśnych jest zarówno opad roślinny jak i warunki glebowo-klimatyczne.

Zastosowanie analizy skupień do wybranych parametrów jakościowych kwasów huminowych gleb leśnych w Rogowie i w Młynanach pozwoliło na wyodrębnienie 2 głównych grup (rys. 29). Pierwszą grupę stanowiły kwasy huminowe podpoziomu O1, w której obserwuje się wyraźny podział na 2 podgrupy – jedną stanowią KH gleb na stanowiskach drzew liściastych (dąb), drugą iglastych (świerk, tuja). W grupie drugiej znalazły się kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek gleb pobranych z poziomów mineralnych, przy czym jedną podgrupę stanowiły kwasy huminowe poziomów bezpośrednio graniczących z poziomem organicznym oraz kwasy huminowe gleb pobranych z poziomów najgłębszych na stanowiskach w Rogowie, drugą kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleb pobranych z poziomów najgłębszych w Młynanach.



Rys. 29. Wyniki analizy skupień kwasów huminowych gleb w Rogowie i w Młynanach wyznaczone na podstawie parametrów: C, H, N, H/C, N/C, A_{665} , $A_{4/6}$, $\Delta \log K$, Z, HIL i HIL/HOB



Rys. 30. Wyniki analizy skupień kwasów huminowych gleb w Rogowie i w Młynanach wyznaczone na podstawie parametrów: C, H, N, H/C, N/C, A_{665} , $A_{4/6}$, $\Delta\log K$, Z, HIL i HIL/HOB

Na dendrogramie otrzymanym w oparciu o podstawowe parametry jakościowe kwasów huminowych gleb występujących na stanowiskach w Rogowie, w grupie obejmującej KH poziomu organicznego, obserwuje się wyraźne większe podobieństwo właściwości kwasów huminowych podpoziomu Ol na stanowisku tui do właściwości kwasów huminowych tego podpoziomu na stanowisku świerka – niż dębu (rys. 30). W Młynanach, KH podpoziomu Ol na stanowisku dębu wykazywały większe podobieństwo do KH poziomu próchnicznego niż KH podpoziomu Ol na stanowisku świerka i tui. Drugą grupę, zarówno w Rogowie jak i w Młynanach, stanowią KH poziomów mineralnych. Przy czym w Młynanach w grupie obejmującej KH poziomów mineralnych można wyróżnić dwie podgrupy: jedną obejmującą KH poziomu próchnicznego, drugą – KH warstw najgłębszych. Zarówno w Rogowie jak i w Młynanach właściwości KH poziomu próchnicznego determinowane były właściwościami opadu roślinnego, a więc KH na stanowisku tui wykazywały większe podobieństwo do KH na stanowisku świerka niż dębu.

6. WNIOSKI

1. Zawartość organicznych związków węgla i azotu w ekto- i endopróchnicy zależała od gatunku drzew i była wyższa na stanowiskach w Rogowie niż w Młynanach. Najniższą zawartość węgla organicznego (Corg) stwierdzono na stanowiskach dębu, a najwyższą zawartością Corg charakteryzowała się endopróchnica na stanowiskach tui.
2. Ekto- i endopróchnica gleb na stanowiskach w Rogowie charakteryzowała się wyższymi wartościami stosunków C_{KH}/C_{KF} i N_{KH}/N_{KF} niż w Młynanach. Najwyższe wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} otrzymano dla ektopróchnicy na stanowiskach świerka, a najniższe dla endopróchnicy na stanowiskach dębu. Wartości stosunków C_{KH}/C_{KF} i N_{KH}/N_{KF} w poziomach głębszych od poziomu próchnicznego są konsekwencją większej migracji frakcji kwasów fulwowych niż frakcji kwasów huminowych w głąb profilu.
3. Właściwości kwasów huminowych ekto- i endopróchnicy zależały od właściwości opadu roślinnego i warunków glebowo-klimatycznych. Kwasy huminowe podpoziomu surowinowego na stanowiskach dębu charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami. Właściwości kwasów huminowych ekto- i endopróchnicy na stanowiskach tui (Rogów, Młynany) wykazywały większe podobieństwo do kwasów huminowych na stanowiskach świerka niż dębu.
4. Proces humifikacji opadu roślinnego na stanowiskach dębu, świerka i tui (Rogów, Młynany) był związany ze wzrostem w cząsteczkach kwasów huminowych zawartości azotu i spadkiem wodoru, wzrostem udziału grup karboksylowych i frakcji hydrofilowych, spadkiem udziału aromatycznych struktur ligninowych i frakcji hydrofobowych oraz zmniejszeniem zawartości aldehydów i kwasów fenolowych występujących w hydrolizatach frakcji kwasów huminowych i ekstraktach kwasów fulwowych.
5. Frakcja kwasów fulwowych charakteryzowała się wyższą zawartością aldehydów i kwasów fenolowych w porównaniu z hydrolizatami frakcji kwasów huminowych. Hydrolizaty frakcji kwasów huminowych podpoziomu surowinowego cechowały się wyższym udziałem jednostek wanilinowych w puli jednostek wanilinowych, syryngowych i cynamonowych, w porównaniu z ekstraktami kwasów fulwowych.

6. Parametrem odróżniającym właściwości kwasów humusowych podpoziomu surowinowego wytworzonego pod różnymi gatunkami drzew jest stosunek udziału jednostek wanilinowych, syryngowych i cynamonowych (V:S:C). Kwasy humusowe podpoziomu Ol na stanowiskach dębu charakteryzowały się zbliżonym lub nieznacznie wyższym udziałem sumy jednostek syryngowych i cynamonowych do udziału jednostek wanilinowych, a kwasy humusowe na stanowiskach drzew iglastych (świerk, tuja) znaczną przewagą jednostek wanilinowych.
7. Parametrem, który może być wykorzystany do oceny stopnia zaawansowania procesu rozkładu materiałów roślinnych jest suma zawartości jednostek wanilinowych, syryngowych i cynamonowych (V+S+C) we frakcjach kwasów humusowych. Na podstawie zależności korelacyjnych wykazano, że wartości tego parametru zmniejszają się wraz ze wzrostem stopnia humifikacji materiału organicznego.

7. LITERATURA

1. Aber J.D., Mellilo J.M., 1982. Nitrogen immobilization in decaying hardwood leaf litter as a function of initial nitrogen and lignin content. *Can. J. Bot.* 60, 2263-2269.
2. Aber J.D., Mellilo J.M., McClaugherty C.A., 1990. Predicting long-term patterns of mass loss, nitrogen dynamics, and soil organic matter formation from initial fine litter chemistry in temperate forest ecosystems. *Can. J. Bot.* 68, 2201-2208.
3. Aleksandrowa L.N., 1980. *Organiczeskoje wieszczestwa poczwy i procesy jego transformacji*. Nauka, Leningrad.
4. Badura L., 2004. Bioróżnorodność i jej znaczenie w funkcjonowaniu ekosystemów – artykuł przeglądowy. *Rocz. Glebozn.* 4, (1), 311-320.
5. Banach M., Dębska B., 2005. Characteristics of phenolic compounds in soil extracts by high performance liquid chromatography. *Humic Subst. Ecosyst.* 6, 4-8.
6. Batalin M., 1962. Studium nad resztkami poźniwnymi roślin uprawnych w łanie. *Roczn. Nauk Roln.* 98-D, 5-107.
7. Bellon S., Falkowski J., 2001. *Geneza powstania i rys historyczny (sprawozdanie)*.
8. Berg B., 1986. Nutrient release from litter and humus in coniferous forest soils – a mini review. *Scand. J. For. Res.* 1, 359-369.
9. Berg B., 2000. Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils. *For. Ecol. Manage.* 133, 13-22.
10. Berg B., McClaugherty C.A., 1989. Nitrogen and phosphorus release from decomposing litter in relation to the disappearance of lignin. *Can. J. Bot.* 67, 1148-1156.
11. Bero R., Tabor I., Tomasko I., 1992. *Arboretum Mlynany*. Veda: Bratislava, 119.
12. Borowiec S., 1986. Podobieństwo próchnicy poziomów akumulacyjnych gleb uprawnych i leśnych na podstawie wybranych cech diagnostycznych. *Rocz. Glebozn.* 37, (2-3), 91-99.
13. Charpentier B.A., Cowles J.R., 1981. Rapid-method of analyzing phenolic compounds in *Pinus elliotti* used high performance liquid chromatography. *J. Chrom.* 208, 132-136.
14. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., 1977. Information provided on humic substances by $E_{4/6}$ ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 352-358.
15. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., 1978. Chemical and physical characteristics of humic and fulvic acids extracted from soils of the mediterranean region. *Geoderma* 20, 87-104.
16. Cocozza C., Miano T., 2002. Structural resolution of metal-humic acids interactions through deconvolution FT-IR spectroscopy. [In:] *Proc. 11th IHSS Meeting, Boston, USA*, 264-266.
17. COM (2002) 179, wersja końcowa, Bruksela, 16.04.2002. *Komunikat Komisji Europejskiej do Rady Europejskiej, Parlamentu Europejskiego, Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów – W Kierunku Strategii Ochrony Gleby*.
18. Cortez J., Demard J.M., Bottner P., Jockteur Monrozier L., 1996. Decomposition of mediterranean leaf litters: a microcosm experiment investigating relationships between decomposition rates and litter quality. *Soil Biol. Biochem.* 28, 4/5, 443-452.
19. Crawford R.L., 1981. *Lignin biodegradation and transformation*. Wiley, New York.
20. Czepińska-Kamińska D., Janowska E., Konecka-Betley K., 1989. *Gleby Arboretum w Rogowie – sprawozdanie*.

21. Dębska B., 1996. Właściwości substancji humusowych powstałych podczas rozkładu resztek roślinnych w glebie. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz.
22. Dębska B., 2004. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy nr 110, ATR Bydgoszcz.
23. Dębska B., Drag M., Andersen D.O., 2005. Properties of organic matter and molecular size distribution of humic acids isolated from forest soil. *Latvijas Universitātes Raksti* 696, 19-28.
24. Dębska B., Gonet S.S., 1995. Post-harvest residues as the factor determining the properties of humus. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 421b, 23-29.
25. Dobrzański B., Zawadzki S., 1999. *Gleboznawstwo*. PWRiL Warszawa.
26. Drozd J., 1994. Physicochemical properties of humic acids isolated from different soils. [In:] *Humic substances in the global environment and implications on human health*. N. Senesi, T. Miano (eds), Elsevier, Amsterdam, 273-278.
27. Dziadowiec H., 1979a. Próchnica gleb leśnych – akumulacja, właściwości, klasyfikacja. *Prace Komisji naukowych PTG V/37 Warszawa – Toruń*.
28. Dziadowiec H., 1979b. Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. *Studia Soc. Sci. Toruniensis, Sect. D, Botanica* 11, 1.
29. Dziadowiec H., 1987. The decomposition of plant litter fall in an oak-linden-hornbeam forest and an oak-pine mixed forest of the Białowieża National Park. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae* 56, (1), 169-185.
30. Dziadowiec H., 1990. Rozkład ściółek w wybranych ekosystemach leśnych. *Rozprawy, UMK Toruń*.
31. Dziadowiec H., 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 269-281.
32. Dziadowiec H., 2003. Wybrane problemy badań próchnicy gleb leśnych. [W:] *Substancje humusowe w glebach i nawozach*, B. Dębska, S.S. Gonet (red.), 141-166.
33. Dziadowiec H., Kaczmarek J., Kruszyńska M., 1998. Dynamics of leaching dissolved organic carbon and nitrogen from the forest floor of rusty soil in three stands of mixed forest. *Humic Subst. Ecosys.* 1, 43-48.
34. Dziadowiec H., Plichta W., 1985. The effect of nun moth (*Lymantria monacha* L.) outbreak on characteristics of litter fall in the pine forest. *Ekol. Pol.* 33, (4), 715-728.
35. Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z., 2004. Materia organiczna, koloidy i rozwój glebowy jako przedmiot badań specjalistycznych. [W:] *Badania ekologiczno-gleboznawcze*. R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz (red.), *Wyd. Nauk. PWN Warszawa*, 154-167.
36. Fengel D., Wegener G., 1984. *Wood: chemistry ultrastructure, reactions*. de Gruyter, Berlin.
37. Flaig W., 1968. Uptake of organic substances from soil organic matter by plant and their influence on metabolism. *Pontificia Academia Scientiarum. Ex Aedibus Academicis in Civitate Vaticana*.
38. Flaig W., Beutelspacher H., 1950. *Elektronenmikroskopische untersuchungen in der bodenkunde*. Optik, Bd. 7.
39. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E., 1975. Chemical composition and physical properties of humic substances. [In:] *Soil components*. J.E. Gieseking (ed.) *Springer-Verlag, New York*.

40. Fotyma M., Mercik S., Faber A., 1987. Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia. PWRiL, Warszawa.
41. Gerasimowicz W.V., Byler D.M., 1985. Carbon – ¹³CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. *Soil Sci.*, 139 (3), 270-278.
42. Gill R.S., Lavender D.P., 1983. Litter decomposition in coastal hemlock stands: impact of nitrogen fertilizers on decay rates. *Can. J. For. Res.* 13, 116-121.
43. Gonet S.S. 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. *Rozprawy 33*, ATR Bydgoszcz.
44. Gonet S.S., 1997. Wpływ czynników siedliskowych i antropogenicznych na materię organiczną gleb. *Humic Subst. Environ.* 1, 17-24
45. Gonet S.S., 2003. Próchnica, substancje humusowe, węgiel organiczny – definicje, komentarze i metody oznaczania. [W:] *Substancje humusowe w glebach i nawozach*, B. Dębska, S.S. Gonet (red.), 21-29.
46. Gonet S.S., 2004. Problemy ochrony zasobów materii organicznej gleb – uwarunkowania i rekomendacje. [W:] *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*, D. Gołębiewska (red.), 7-14.
47. Gonet S.S., Dębska B., 1993. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 241-248.
48. Gonet S.S., Dębska B., 1997. Właściwości termiczne kwasów huminowych powstałych podczas rozkładu resztek pozbiorowych. *Humic. Subst. Environ.* 1, 73-81.
49. Gonet S.S., Dębska B., 1998. Properties of humic acids developed during humification process of post-harvest plant residues. *Environ. Int.* 24, (5/6), 603-608.
50. Gonet S.S., Dębska B., 1999. Properties of humic acids produced during decomposition of plant residues in soil. *Rostlinna Vyroba* 45, (10), 455-460.
51. Gonet S.S., Dębska D., Wegner K., 1998. Parametry strukturalne oraz zdolności sorpcyjne substancji humusowych jako wskaźniki w diagnostyce gleb mineralnych. *Sprawozdanie z badań wykonanych w ramach projektu badawczego nr PB-611/P06/96/11 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.*
52. Gonet S.S., Wegner K., 1993. Impact of long-term organic and mineral fertilization on the properties of humic acids. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 37, (277), 51-63.
53. Gonet S.S., Zaujec A., Dębska B., 1992. Chemiczna charakterystyka produktów rozkładu resztek roślinnych w glebie. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy Organiczne 1*, AR Szczecin, 306-313.
54. Gosz J.R., Likens G.E., Bormann F.H., 1973. Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook forest, New Hampshire. *Ecol. Monogr.* 43, 173-191.
55. Gressel N., Inbar Y., Singer A., Chen Y., 1994. Chemical and spectroscopic properties of leaf litter and decomposed organic matter in the Carmel Range, Israel. *Soil Biol. Biochem.* 27, (1), 23-31.
56. Gressel N., McGrath A.E., McColl J.G., Powers R.F., 1995. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. I. Suitability of methods. *Soil Sci. Am. J.* 59, 1715-1723.
57. Guggenberger G., Zech W., 1999. Soil organic matter composition under primary forest, pasture and secondary forest succession, Region Huetar Norte, Costa Rica. *For. Ecol. Manage.* 124, 93-104.

58. Haberhauer G., Raffert B., Strebl F., Gerzabek M.H., 1998. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* 83, 861-867.
59. Hartley R.D., Buchan H., 1979. High-performance liquid chromatography of phenolic acids and aldehydes derived from plants or from the decomposition of organic matter in soil. *J. Chrom.* 180, 139-143.
60. Hattenschwiler S., Vitousek P., 2000. The role of polyphenols in terrestrial ecosystems nutrient cycling. *Trends Ecol. Evol.* 15, 238-243.
61. Hayes M.H.B., 1998. Humic substances: progress towards more realistic concepts of structures. [In:] *Humic substances: structures, properties and uses*, G. Davies, E.A. Ghabbour (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29.
62. Hernandez I.M., Gallardo J.F., Santa Regina I., 1992. Dynamic of organic matter in forest subject to a mediterranean semi-arid climate in the Duero basin (Spain): litter production. *Acta Ecol.* 13, (1), 55-65.
63. Higuchi T., Shimada M., Nakatsubo F., Tanahashi M., 1977. Differences in biosynthesis of guaiacyl and syringyl lignins in woods. *Wood Science and Technology* 11, 153-167.
64. Howard P.J.A., Howard D.M., Lowe L.E., 1998. Effects of tree species and soil physico-chemical conditions on the nature of soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 30, (3), 285-297.
65. Hrubik P., 2000. Strucna charakteristika podnych pomerov Arboreta Mlynany SAV. [In:] *Bioklimatologia a zivotne prostredie. XIII. bioklimatologicka konferencia SBkS a CBkS*. Kosice: Slovenska bioklimatologicka spolocnost' SAV.
66. Jensen V., 1974. Decomposition of angiosperm tree leaf litter [In:] *Biology of plant litter decomposition*, C.H. Dickinson, G.J.F. Pugh (eds), Academic Press, London, New York, 69-104.
67. Johansson M.B., 1986. Chemical composition and decomposition pattern of leaf litters from forest trees in Sweden with special reference to methodological aspects and site properties. *Reports in forest ecology and forest soils. Report 56*, Dep. For. Soil. Swedish Univ. Agricult. Sci. Uppsala.
68. Johansson M.B., 1994. Decomposition rates of Scots pine needle litter related to site properties, litter quality and climate. *Can. J. For. Res.* 24, (9), 1771-1781.
69. Johansson M.B., 1995. The chemical composition of needle and leaf litter from Scots pine, Norway spruce and white birch in Scandinavian forest. *Forestry* 68, (1), 49-62.
70. Johansson M.B., Kögel I., Zech W., 1986. Changes in the lignin fraction of spruce and pine needle litter during decomposition as studied by some chemical methods. *Soil Biol. Biochem.* 18, 611-619.
71. Jurcova O., 1990. Korenove, a pozberove zvyšky rastlin ako súčasť bilancie podnej organickej hmoty. *Humusové latky – aktivní složka systému půda – rostlina*, Praha, 36-41.
72. Kaczmarek J., 2000. Wpływ zróżnicowanego składu gatunkowego na materię organiczną gleb wytworzonych z piasków. *Praca doktorska*, UMK Toruń.
73. Kaczmarek J., Dziadowiec H., 1999. Humification process of soil organic matter in various forest stand. *Humic Subst. Environ.* 1 (3/4), 27-33.
74. Kainulainen P., Holopainen J.K., 2002. Concentrations of secondary compounds in Scots pine needles at different stages of decomposition. *Soil Biol. Biochem.* 34, 37-42.

75. Katagiri S., Tsutsumi T., 1978. The relationship between site condition and circulation of nutrients in forest ecosystem (V). The difference in nutrient circulation between stands located on upper part of slope and lower part of slope. *J. Jpn. For. Soc.* 60, 195-202.
76. Kin Z., 1971. *Lignina – chemia i wykorzystanie*. WNT, Warszawa.
77. Klinka K., Lowe L.E., 1976. Organic constituents of forest humus layers in the coastal western hemlock Biogeoclimatic Zone of British Columbia in Relation to Forest Ecosystems. 2. Humus Fraction Distribution. Research Note No. 75, Ministry of Forest, Victoria, B.C., Canada.
78. Kögel I., 1983. Reversed-Phase high performance liquid chromatography of naturally occurring phenolic acids in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 146, 525-530.
79. Kögel I., 1986. Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest humus layers. *Soil Biol. Biochem.* 18, 589-594.
80. Kögel-Knabner I., 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 34, 139-162.
81. Kögel-Knabner I., Hatcher P.G., Zech W., 1991. Chemical structural studies of forest soil humic acids: aromatic carbon fractions. *Soil Sci. Am. J.* 55, 241-247.
82. Kögel-Knabner I., Zech W., Hatcher P.G., 1988. Chemical composition of the organic matter in forest soils: the humus layer. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 151, 331-340.
83. Kolbe G., Stumpe H., 1975. *Nawożenie słomą*. PWRiL, Warszawa.
84. Kononowa M.M., 1968. *Substancje organiczne gleby i ich budowa, właściwości i metody badań*. PWRiL, Warszawa.
85. Kononowa M.M., Aleksandrowa I.W., 1973. Formation of humic acids during plant residue humification their nature. *Geoderma* 9, 157-164.
86. Kumada K., 1985. Elementary composition and absorption spectra of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* 31, (3), 437-448.
87. Kumada K., 1987. *Chemistry of soil organic matter*. Developments in Soil Science 17, Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier Amsterdam.
88. Lityński T., Jurkowska H., 1972. *Żyzność gleby i odżywianie się roślin*. PWN, Warszawa.
89. Lorenz K., Preston C.M., Krumrei S., Feger K.H., 2004. Decomposition of needle/leaf litter from Scots pine, black cherry, common oak and European beech at a conurbation forest site. *Eur. J. Forest Res.* 123, 177-188.
90. Lorenz K., Preston C.M., Raspe S., Morrison I.K., Feger K.H., 2000. Litter decomposition and humus characteristics in Canadian and German spruce ecosystems: information from tannin analysis and ¹³C CPMAS NMR. *Soil Biol. Biochem.* 32, 779-792.
91. Maciaszek W., Gruba P., Januszek K., Lasota J., Wanic T., Zwydak M., 2000. Degradacja i regradacja gleb pod wpływem gospodarki leśnej na terenie Żywiecczyzny. AR Kraków.
92. Martin D., Srivastava P.C., Ghosh D., Zech W., 1998. Characteristics of humic substances incultivated and natural forest soils of Sikkim. *Geoderma* 84, 345-362.
93. Mazur T., 1991. Bilans substancji organicznej w glebach uprawnych. [W:] *Materiały sesji naukowej poświęconej pamięci prof. dr hab. Włodzimierza Łoginowa „Badania nad bilansem substancji organicznej i składników pokarmowych w układzie gleba – roślina”*, ATR Bydgoszcz, 7-19.
94. Melillo J.M., Aber J.D., Muratore J.F., 1982. Nitrogen saturation in high-elevation spruce-fir stand. *For. Ecol. Manage.* 84, 109-121.

95. Melillo J.M., Aber J.D., Lkins A.E., Ricca A., Fry B., Nadelhoffer K.J., 1989. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter. *Plant and soil* 115, 189-198.
96. Mocek A., Drzymala S., Maszner P., 1997. *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*. AR Poznań.
97. Murzakow B.G., 1973. O biogenezie guminowych wieszczestw poczw. *Izw. Akad. Nauk SSSR* 4, 507-516.
98. Myśków W., 1971. Przemiany substancji organicznej i jej znaczenie w żyzności gleb. *Nowe Roln.* 18, 13-14.
99. Nardi S., Pizzeghello D., Reniero F., Rascio N., 2000. Chemical and biochemical properties of humic substances isolated from forest soils and plant growth. *Soil Sci. Am. J.* 64, 639-645.
100. Orłow D.S., 1977. Kinetyczna teoria gumifikacji i schema werojatnego strojenija guminowych kislot. *Naucz. Dok. Wys. Szkoły, Biol. Nauki* 9, 5-16.
101. Orłow D.S., 1986. *Humus acids of soils*. Balkema, Rotterdam.
102. Pasqualini V., Robles C., Garzino S., Greff S., Bousquet-Melou A., Bonin G., 2003. Phenolic compounds content in *Pinus halepensis* Mill. Needles: a bioindicator of air pollution. *Chemospher* 52, 239-248.
103. Peterson D.L., Rolfe G.L., 1982. Nutrient dynamics and decomposition of litterfall in floodplain and upland forests of Central Illinois. *For. Sci.* 28 (4), 667-681.
104. Plichta W., 1981. Zagadnienia genezy, właściwości i klasyfikacji próchnicy typu mor. *Rozprawy, UMK Toruń*.
105. Pokojska U., 1992. Adsorpcja i wymiana kationów w próchnicach leśnych. *Rozprawy, UMK Toruń*.
106. Preston C.M., Trofymow J.A., Niu J., Fyfe C.A., 1998. ¹³C CPMAS NMR spectroscopy and chemical analysis of coarse woody debris in coastal forests of Vancouver Island. *For. Ecol. Manage.* 111, 51-68.
107. Preuße G., Friedrich S., Salzer R., 2000. Retention behavior of humic substances in reversed phase HPLC. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, 268-273.
108. Prusinkiewicz Z., 2004. Podstawowe wiadomości o glebach. Gleby i procesy glebotwórcze jako przedmiot badań ekologiczno-gleboznawczych. [W:] *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz (red.), *Wyd. Nauk. PWN Warszawa*, 15-52.
109. Puchalski T., Prusinkiewicz Z., 1990. *Ekologiczne podstawy siedliskoznawstwa leśnego*. PWRiL Warszawa.
110. Ramunni A., Amalfitano C., Pignatola V., 1994. Lignin contents in relation to humification of farmyard manure, wheat straw and green horse bean. [In:] *Humic substances in the global environment and implications on human health*, Elsevier Amsterdam, 493-509.
111. Rumpel C., Kögel-Knabner I., Bruhn F., 2002. Vertical distribution, age and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. *Org. Geochem.* 33, 1131-1142.
112. Sanger L.J., Cox P., Splatt P., Whelan M.J., Anderson J.M., 1996. Variability in the quality of *Pinus Sylvestris* needles and litter from sites with different soil characteristics: lignin and phenylpropanoid signature. *Soil Biol. Biochem.* 28, (7), 829-835.

113. Sapek B., Sapek A., 1986. Wykorzystanie wyciągu 0,5 M wodorotlenku sodowego do charakterystyki substancji humusowych utworów organicznych. *Rocz. Glebozn.* 37, (2-3), 139-147.
114. Scalbert A., Monties B., Rolando C., Sierra-Escudero A., 1986. Formation of ether linkage between phenolic acids and gramineae lignin: A possible mechanism involving quinone methides. *Holzforschung* 40, 191-195.
115. Schnitzer M., Khan S.U., 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York.
116. Schnitzer M., Skinner S.I.M., 1968. Gel filtration of fulvic acid, a soil humic compound. [In:] *Isotopes and radiation in soil organic matter studies*. Int. Atomic Energy Agency, Vienna, 41-48.
117. Schulten H.R., Plage B., Schnitzer M., 1991. A chemical structure for humic substances. *Naturwiss.* 78, 311-312.
118. Scott N.A., Binkley D., 1997. Foliage litter quality and annual net N mineralization: comparison across North American forested sites. *Oecologia (Berlin)* 111, 151-159.
119. Serve L., Piovetti L., Longuemard N., 1983. Dosage des acides et aldéhydes phénoliques par chromatographie liquide haute-performance: analyse comparative des sols de haute montagne et de leur végétation. *J. Chrom.* 259, 319-328.
120. Serve L., Piovetti L., Longuemard N., 1984. Dosage par chromatographie liquide haute-performance des composés phénoliques libérés par hydrolyse d'acides humiques. *J. Chrom.* 292, 458-467.
121. Sjöberg G., Nilsson S.I., Persson T., Karlsson P., 2004. Degradation of hemicellulose, cellulose and lignin in decomposing spruce needle litter in relation to N. *Soil Biol. Biochem.* 36, 1761-1768.
122. Sotakova S., 1983. Dynamicky model transformacie pozberovych zvyzkov ozimnej pšenice, lucerny a jacmena. *Rostlinna Vyroba* 29, (10), 1077-1084.
123. Sparrow E.B., Sparrow S.D., Cochran V.L., 1993. Phosphorus and nitrogen dynamics during field incubations in forest and fallow subarctic soils. *Biol. Fertil. Soils* 16, 243-248.
124. Steinberg S., Venkatesan M.I., Kaplan I.R., 1984. Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological samples by reversed-phase high performance liquid chromatography. *J. Chrom.* 298, 427-434.
125. Stevenson F.J. 1982. Humus chemistry. Genesis, composition and reactions. Wiley-Intersc. Publ., New York.
126. Stevenson F.J., 1994. Humus chemistry. Wiley, Chichester.
127. Swift M.J., Heal O.W., Anderson J.M., 1979. Decomposition in terrestrial ecosystems. Blackwell, Oxford.
128. Szafer W., Zarzycki K., 1977. Szata roślinna Polski, tom 1. PWN Warszawa, 237-268.
129. Takeda H., 1998. Decomposition processes of litter along a latitudinal gradient. [In:] *Environmental forest science*, K. Sassa (ed.), Kluwer Academic Press, Dordrecht, 197-206.
130. Takeda H., Ishida Y., Tsutsumi T., 1987. Decomposition of leaf litter in relation to litter quality and site conditions. *Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto University* 130, 17-38.

131. Tate R.L., 1987. Soil organic matter, biological and ecological effects. John Wiley and Sons Inc., USA.
132. Terlikowski F.K., 1958. Próchnica, a żyzność gleb. [W:] Prace wybrane z dziedziny gleboznawstwa, chemii rolnej i nawożenia, F.K. Terlikowski (red.), PWRiL Warszawa, 194-325.
133. Uggla H., Uggla Z., 1979. Gleboznawstwo leśne. PWRiL Warszawa.
134. Van Krevelen D.W., (1950). Graphical-statistical method for investigation of the structure of coal. Fuel 26, 269-284.
135. Vesterdal L., 1999. Influence of soil type on mass loss and nutrient release from decomposing foliage litter of beech and Norway spruce. Can. J. For. Res. 29, 95-105.
136. Wegner K., 1995. Wpływ nawożenia na parametry cząsteczkowe kwasów huminowych. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz.
137. Wilson M.A., 1987. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry. Pergamon Press Oxford.
138. Woelki G., Friedrich S., Hanschmann G., Salzer R., 1997. HPLC fractionation and structural dynamics of humic acids. Fresenius J. Anal. Chem. 357, 548-552.
139. Yonebayashi K., Hattori T., 1989. Chemical and biological studies on environmental humic acids. II. ^1H NMR and IR spectra of humic acids. Soil Sci.Plant Nutr. 35 (3), 383-392.
140. Zaujec A., 1980. Chemická a fyzikálno-chemická charakteristika produktov rozneho stupna premeny pozborovych zvyška kukurici, lucerny, a pšenice. VSP Nitra.
141. Zdybiewska M., 1968. Mikrobiologiczny rozkład związków fenolowych. Post. Mikrobiol. 7, 161-178.
142. Zech W., Guggenberger G., 1996. Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. [In:] Humic substances in terrestrial ecosystems, A. Piccolo (ed.), 101-170.
143. Zech W., Kögel I., Zucker A., Alt H., 1985. CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektren organischer Lagen einer Tangelrendzina. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 148, 481-488.
144. Zech W., Ziegler F., Kögel-Knabner I., Haumaier L., 1992. Humic substances distribution and transformation in forest soils. Sci. Total. Environ. 117/118, 155-174.
145. Zech W., Ziegler F., Miltner A., Wiedemann P., Çepel N., 1990. Litter decomposition and humification in mediterranean and temperate forest soils under cedar (Western Taurus, Turkey) and spruce (Fichtelgebirge, F.R. Germany). Proc. Int. Cedar Symp., Antalya, Turkey, 933-942.
146. Ziegler F., Kögel I., Zech W., 1986. Alteration of gymnosperm and angiosperm lignin during decomposition in forest humus layers. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 323-331.
147. Zielony R., 1993. Siedliskowe typy lasu. [W:] Warunki przyrodnicze lasów doświadczalnych SGGW w Rogowie, SGGW Warszawa.
148. Żdanow J.A., 1965. Srednjaja stepen okislenija ugleroda i nezamenimost aminokislot. Biochimija 30, 1257-1259.
149. Żigunow A.W., Simakow W.H., 1977. Sostaw i swojstwa guminowych kislot, wydzielennych iz razłagajuszczichsa rastitelnych ostatkow. Poczwoiwied. 12, 59-65.



Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy

D 281

