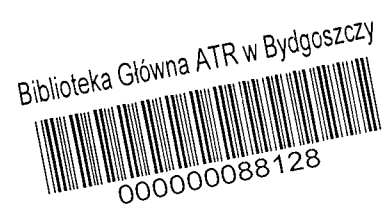




Andrzej Dziamski

**WŁAŚCIWOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH
POWSTAŁYCH W PROCESIE ROZKŁADU
NAWOZÓW ORGANICZNYCH W GLEBIE**



Praca doktorska
przedstawiona Radzie Wydziału Rolniczego
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

wykonana
w Katedrze Chemii Środowiska
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy
pod kierunkiem
Prof. dr. hab. Sławomira S. Goneta

Bydgoszcz, 2002 r.

*Panu Prof. dr. hab. Sławomirowi Gonetowi
za wskazanie interesującego tematu oraz
cenne rady i pomoc udzieloną w czasie
wykonywania i pisania niniejszej pracy
serdecznie dziękuję.*

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY	4
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	6
2.1. Nawozy organiczne	6
2.2. Procesy mineralizacji materii organicznej	17
2.3. Procesy humifikacji materii organicznej	22
2.4. Struktura i właściwości substancji humusowych	33
2.5. Wpływ nawożenia na właściwości próchnicy	38
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
3.1. Materiał i metody badań	45
3.2. Omówienie wyników	49
3.2.1. Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem w glebie	49
3.2.2. Podatność materii organicznej na utlenienie	56
3.2.3. Skład frakcyjny materii organicznej	58
3.2.4. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych	63
3.2.5. Spektrometria w zakresie UV-VIS kwasów huminowych	68
3.2.6. Spektrometria w zakresie IR kwasów huminowych	78
4. DYSKUSJA	85
4.1. Wpływ nawożenia na stan próchnicy	85
4.2. Wpływ nawożenia na właściwości kwasów huminowych	92
5. WNIOSKI	98
6. LITERATURA	99

1. WSTĘP I CEL PRACY

Jednym z podstawowych i charakterystycznych składników gleb jest materia organiczna. Pojęcie „materia organiczna gleb” obejmuje resztki roślinne i zwierzęce w różnych stadiach rozkładu i humifikacji oraz organiczne produkty działalności życiowej organizmów glebowych, które występują częściowo w stanie wolnym i częściowo w postaci połączeń organiczno-mineralnych. Jest to zatem mieszanina składająca się z wielu substancji, bardziej lub mniej złożonych, zależnie od rodzaju substratu wyjściowego i warunków bioekologicznych w jakich się one tworzyły. Głównym składnikiem materii organicznej gleb jest próchnica (humus). Definicji próchnicy jest wiele i każda z nich odzwierciedla genezę jej powstawania oraz charakterystyczne cechy tego specyficznego składnika gleby. Próchnica glebowa, to według Prusinkiewicza (1988) – „naturalna mieszanina różnych substancji mineralno-organicznych nagromadzonych w glebie i na jej powierzchni, reprezentujących różne stadia naturalnego przetwarzania szczątków roślinnych i zwierzęcych”.

Zawartość próchnicy w glebach uprawnych jest wypadkową procesów rozkładu związków próchnicznych i stałego dopływu świeżej masy organicznej. Ilość oraz jakość próchnicy jest jednym z podstawowych wskaźników żyzności i produktywności gleb i zależy od wielu czynników zarówno siedliskowych (klimat, gleba) jak i antropogenicznych (uprawa roli i roślin, nawożenie, zmianowanie) (Gonet 1997). Zadaniem człowieka jest dążenie do ochrony jej zasobów oraz utrzymania zawartości próchnicy na jak najwyższym, lecz opłacalnym poziomie. Cel ten można osiągnąć przez stosowanie właściwej agrotechniki, struktury zasiewów oraz nawożenia organicznego (Lityński i Jurkowska 1972, Fotyma i inni 1987 i 1992, Andrzejewski 1993, Mazur 1995a).

Odtwarzanie próchnicy za pomocą nawozów organicznych i resztek pozbiorowych uzależnione jest od wielu czynników, a przede wszystkim od dawki i długotrwałości stosowania nawożenia, składu granulometrycznego, temperatury i wilgotności gleby, gatunku uprawianej rośliny itp.

W glebach Polski bilans materii organicznej jest ujemny. Decyduje o tym duży udział gleb lekkich oraz specyfika klimatu, które sprzyjają szybkiej mineralizacji wprowadzanej do gleby materii organicznej. Akumulacji substancji organicznej nie sprzyja również struktura zasiewów (dominują rośliny zbożowe) jak i malejące zużycie nawozów organicznych. W związku ze spadkiem pogłowia zwierząt gospodarskich znacząco spada również produkcja obornika, osiągając w latach 1979-83 zaledwie 8.8 t/ha i 7.2 t/ha w latach 1984-93 (Mazur 1995b). W tej sytuacji więcej uwagi należałoby poświęcić nowym źródłom materii organicznej. W ostatnich latach preferowany jest rozwój rolnictwa alternatywnego, w którym szczególną rolę odgrywa nawożenie organiczne (Songin 1992).

Stąd potrzeba racjonalnego wykorzystania resztek pozbiorowych i różnego pochodzenia nawozów organicznych w bilansie materii organicznej (Ryszkowski 1983, Songin 1992, Mazur 1991b i 1995b). Wymaga to określenia ilości masy materii organicznej pozostawionej w glebie jak i poznanie jej składu chemicznego. Skład chemiczny nawozów organicznych oraz czynniki ekologiczne, które determinują przebieg procesu formowania się substancji humusowych w glebach wpływają w istotny sposób na jej właściwości fizykochemiczne (Dziadowiec 1993, Gonet 1997). Pomimo, iż procesy humifikacji nawozów organicznych stanowią przedmiot badań od wielu lat, to w warunkach intensywnej uprawy roli i roślin ważnym problemem jest kontrola oraz prognozowanie aktualnego stanu próchnicy w aspekcie ilościowym i jakościowym. Cennych informacji na ten temat dostarczają prowadzone w wielu krajach wieloletnie statyczne doświadczenia nawozowe (Górski i Kuszelewski 1963, Łakomic 1966, Kleszczycki i inni 1967, Gonet i Wegner 1990, 1993, Gonet 1993b). Dowodzą one, że drogi humifikacji oraz właściwości substancji humusowych powstałych z nawozów organicznych są wynikiem złożoności procesu rozkładu i różnorodności czynników, które na to wpływają. Istnieje zatem potrzeba prowadzenia również badań metodą „modelowej” humifikacji różnorodnych nawozów organicznych.

Celem niniejszej pracy było możliwie wszechstronne zbadanie właściwości materii organicznej oraz właściwości kwasów humusowych powstałych podczas rozkładu nawozów organicznych w formie obornika, słomy i wermikompostu w glebie lekkiej. Badania zrealizowano w oparciu o metodę „modelowej” humifikacji materiału organicznego, w trzyletnim doświadczeniu wazonowym.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Nawozy organiczne

W dużym uproszczeniu żyzność gleby można zdefiniować jako jej zdolność do zaopatrzenia roślin w wodę i składniki mineralne, zatem jest to stan, w którym podstawowe parametry, które wyznaczają jej właściwości bioekologiczne, fizyczne i chemiczne są korzystne dla wzrostu i rozwoju roślin. Powszechnie doceniona funkcja rolnicza i ekologiczna próchnicy sprawia, że jej ilość i jakość decyduje o stanie żyzności gleb (Andrzejewski 1993, Dziadowiec 1993, Turski 1996, Gonet 1997). Głównymi czynnikami, które wpływają na ilość i jakość dostarczanej do gleby materii organicznej są:

- czynniki siedliskowe (gleba, klimat)
- czynniki antropogeniczne – agrotechniczne: gatunek uprawianych roślin, ich następstwo, zabiegi uprawowe, nawożenie organiczne i mineralne oraz warunki wodne gleby.

Z dotychczas przeprowadzonych badań, zwłaszcza z wieloletnich statycznych doświadczeń nawozowych wynika, że głównym sposobem utrzymania bezdeficytowego stanu zawartości materii organicznej w glebie jest jej systematyczne nawożenie organiczne (Kolbe i Stumpe 1975, Łoginow 1977, Ryszkowski 1983, Łoginow 1985, Kalembsa 1995b, Wiater 1996). Nawozy organiczne mogą być wprowadzane do gleby w różnej formie, zależnie od technologicznych i ekonomicznych aspektów gospodarowania w rolnictwie (obornik, słoma, nawozy zielone, komposty itp.).

Do podstawowych nawozów organicznych pochodzenia zwierzęcego należą obornik, gnojówka i gnojowica. Obornik to przefermentowany kał i mocz zwierząt oraz ściółka. Wartość nawozowa obornika zależna jest od czynników związanych z jego wytworzeniem (gatunek zwierząt, rodzaj paszy i ściółki), przebiegiem procesów fermentacyjnych (fermentacja na gorąco, zimno), technologii produkcji obornika, jego składowanie oraz termin jego zastosowania (jesienne, wiosenne). Z danych literaturowych cytowanych przez Łoginowa (1977) wynika, że dla uzyskania właściwej jakości obornika, decydujące znaczenie ma przebieg procesu fermentacyjnego i sposób jego przechowywania. Procesy te, prowadzone w warunkach niekorzystnych, powodują straty suchej masy obornika, które mogą wynosić od 8% do 47% i azotu do 80%. Stratom tym można zapobiec w znacznym stopniu poprzez prowadzenie fermentacji zimnej oraz poprzez przechowywanie obornika z dodatkami mineralnymi, takimi jak nawozy fosforowe, wapniowe, glina, minerały ilaste oraz pyły dymnicowe (Andrzejewski i Łoginow 1965). Zastosowane dodatki wpływają korzystnie na przebieg procesu fermentacji, wzbogacając obornik w magnez i niektóre mikroelementy oraz stabilizują substancje próchnicze nawozu. Analiza ponad 2000 próbek obornika wykonana w latach 1971-1980 przez Okręgowe Stacje Chemiczno-Rolnicze

wykazała, że średnia zawartość składników pokarmowych w suchej masie obornika o zawartości 75% wody wynosi (w %): N – 0,5, P₂O₅ – 0,3, K₂O – 0,7, CaO – 0,5 i MgO – 0,19 (Boratyński i inni 1988). Z dawką obornika wynoszącą najczęściej 30 t/ha raz na 4 lata wnosimy do gleby średnio (w kg): N – 160, P₂O₅ – 87, K₂O – 210 (Mazur 1995b). Z dawką tą wprowadzamy również do gleby następujące ilości mikroelementów (w kg): Mn – 1,8, Zn – 0,9, Cu – 0,12, Mo – 0,015, Co – 0,012 (Łoginow 1977). Odczyn obornika ulega zmianom i zależy głównie od warunków przebiegu procesu fermentacji nawozu. Wartość pH obornika świeżego wynosi 8,0-8,5. Zasadowy odczyn obornika utrzymuje się, gdy proces fermentacji jest spowolniony lub przebiega w warunkach beztlenowych. Dostęp tlenu i fermentacja gorąca przyczyniają się do obniżenia odczynu nawozu, nawet do wartości pH 7,0-7,5.

Dla określenia wartości próchnicotwórczej obornika decydujące znaczenie ma zawartość w nim węgla i azotu. W oborniku przefermentowanym wartość stosunku C:N najczęściej waha się w granicach 15-20:1 i zależy od ilości w nim ściółki i warunków przechowywania (Łoginow 1977, Mazur 1995b).

Tabela 1.

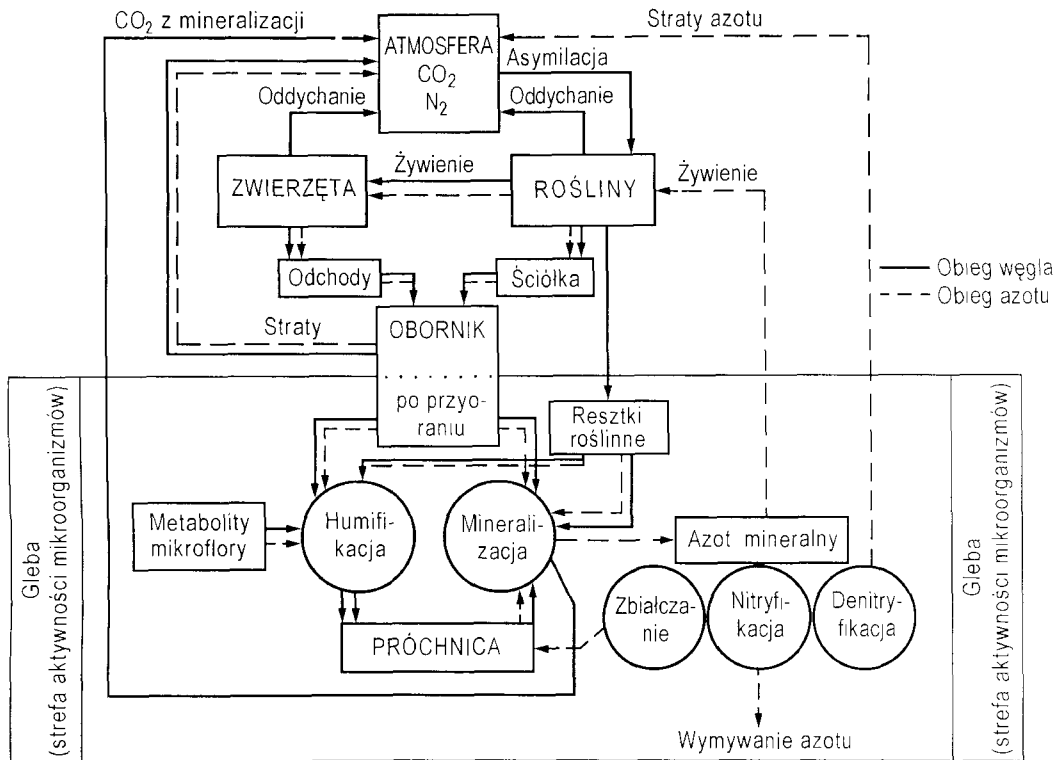
Zawartość suchej masy, węgla organicznego i azotu ogółem w oborniku (Mazur 1995b)

Obornik	Sucha masa w %	w % suchej masy		C:N	Wprowadzono do gleby z dawką 30t/ha kg/ha		Współczynnik humifikacji Corg %
		Corg	Nt		Corg	Nt	
Bydłęcy	23,4	9,12	0,49	18,6	2736	146	38,8
Trzody chlewnej	26,1	8,65	0,57	15,2	2595	171	33,5
Średnio	24,8	8,88	0,53	16,9	2666	158	36,2

Obornik jest bogatym źródłem materii organicznej. W skład materii organicznej obornika przefermentowanego wchodzi celuloza, skrobia, pentozany i substancje pokrewne, ligniny i produkty ich częściowego przetworzenia, białka, tłuszcze oraz odporne na rozkład substancje wielocząsteczkowe – substancje typu humusowego, produkty transformacji lignin oraz barwniki pochodzenia mikrobiologicznego (Flajg 1968, Kononowa 1968, Gołębiowska 1974). Z danych przytaczanych przez Łoginow (1977) wynika,

że orientacyjne granice zawartości ważniejszych grup połączeń są następujące (w %): wielocukry (celuloza, skrobia) – 40-55, hemiceluloza, pentozany – 20-30, białka – 8-10, ligniny – 5-10, tłuszcze – 1-2.

Etapy przemian obornika w środowisku rolniczym oraz miejsce obornika w obiegu węgla i azotu w przyrodzie ilustruje rysunek 1.



Rys. 1. Miejsce obornika w obiegu węgla i azotu w przyrodzie wg Loginowa (1977)

Zawarte w oborniku związki chemiczne oprócz bezpośredniego działania na zwiększenie plonu, aktywują w glebie życie biologiczne. Z badań Nowaka i Sadowskiego (1992) wynika, że wprowadzenie do gleby obornika w dawce 25 t/ha, zwłaszcza w okresie wiosennym, powoduje zwiększenie nawet o 40-50% ilości biomasy żywych mikroorganizmów w porównaniu z glebą nienawożoną.

W Polsce obornik stosuje się głównie pod rośliny zubożające glebę w materię organiczną, to jest o niskim współczynniku reprodukcji – okopowe (Asmus i inni 1979). Rzadziej obornikiem nawożony jest rzepak oraz warzywa. Średnia dawka obornika wynosi około 25-30 t/ha. O wielkości dawek obornika decyduje jego dostępność w gospodarstwie, powierzchnia przeznaczona do nawożenia, gatunek gleby oraz gatunek rośliny pod którą

stosowany jest nawóz. Zazwyczaj, w zależności od typu gleby stosuje się nawożenie raz na 3-4 lata. W ciągu roku obornik wprowadzany jest do gleby w dwóch terminach: wiosną i jesienią. Obornik jest stosowany jesienią pod buraki w dawce 30-35 t/ha, natomiast wiosną pod ziemniaki i warzywa w dawce nieco mniejszej, to jest 20-25 t/ha. Nawóz po uprzednim równomiernym rozrzuceniu na polu, należy niezwłocznie przyorać, by uchronić go przed stratami, głównie azotu. Głębokość przykrycia zależy od zwięzłości gleby, okresu stosowania i stopnia przefermentowania podczas przechowywania. Przyjęto zasadę, że na glebach lekkich obornik przyoruje się głębiej na głębokość około 20 cm, natomiast na glebach ciężkich tylko na głębokość 10-15 cm. Zbyt głębokie przyoranie nowozu w glebie powoduje hamowanie procesów mineralizacji i humifikacji obornika, głównie na skutek utrudnionego dostępu powietrza do głębszych warstw gleby (Łoginow 1977, Boratyński i inni 1988).

Po przyoraniu, obornik ulega stopniowemu rozkładowi głównie za przyczyną mikroorganizmów właściwych dla środowiska glebowego (Gołębiowska 1974). W początkowym okresie rozkładu 80-90% substancji organicznej ulega stosunkowo szybkiej mineralizacji. Pozostałe 10-20% zostaje przekształcone w substancje próchniczne na drodze złożonego procesu humifikacji (Łoginow 1977).

Nawożenie obornikiem wywiera korzystny wpływ na fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości gleb. Z licznych badań prowadzonych w kraju i za granicą, cytowanych przez Łoginow (1977) wynika, że obornik wpływa korzystnie na poprawę stosunków wodno-powietrznych gleby, a szczególnie na wzrost jej porowatości i stosunki cieplne. Dodatni wpływ przejawia się również i tym, że wnoszone wraz z obornikiem do gleby koloidy organiczne zwiększają jej właściwości sorpcyjne (Lityński i Jurkowska 1972). Niektórzy autorzy podają, że organiczna część kompleksu sorpcyjnego gleby może wiązać 2-30 razy więcej kationów wymiennych niż część mineralna (Kobus 1995). Dzięki temu obornik pośrednio zapobiega stratom składników pokarmowych z gleby na drodze wymywania oraz przyczynia się do lepszego ich wykorzystania przez rośliny.

Na temat próchnicotwórczego działania obornika przeprowadzono wiele statystycznych wieloletnich doświadczeń nawozowych w różnych warunkach glebowo-klimatycznych (Gonet 1993b, Mazur 1993, Mercik i inni 1995, Łoginow i inni 1988). Wynika z nich jednoznacznie, że obornik jest głównym czynnikiem, który wpływa przede wszystkim na utrzymanie, z punktu widzenia rozwoju roślin, właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych gleby. Racjonalne nawożenie organiczne obornikiem, połączone z nawożeniem mineralnym, zwłaszcza azotowym jest również gwarantem uzyskiwania wysokich plonów roślin oraz utrzymania gleby na określonym poziomie jej żyzności (Łoginow 1977, Mazur 1993).

Zwiększający się areal uprawy zbóż, który osiągnął w roku 1995 poziom 70,2% powierzchni gruntów ornych (Rocz. Statystyczny 1996), zmiany w technologii produkcji zwierzęcej (ograniczenia pogłowia zwierząt gospodarskich, obory bezściółkowe) i mechanizacja uprawy zbóż (zbiór kombajnowy) spowodowały, że słoma stała się uciążliwym produktem odpadowym rolnictwa. Pomimo znanych możliwości wykorzystania pozarolniczego słomy na poziomie opłacalnym ekonomicznie (przemysł chemiczny, podłoże do hodowli grzybów jadalnych, kompostów itp.), wykorzystywana jest ona głównie jako źródło materii organicznej bezpośrednio na polu oraz nieco w mniejszym stopniu jako pasza i ściółka dla zwierząt. Badania dotyczące wykorzystania słomy jako nawozu na szerszą skalę rozpoczęto w latach trzydziestych naszego stulecia (Gerlach, Jessen Gerdun, Flejg Gross, Lemmerman) [cyt. za Kolbe i Stumpe (1975)]. Opinie dotyczące nawożenia słomą były wówczas dość rozbieżne. Aktualnie wiedza dotycząca stosowania słomy jako nawozu jest znacznie szersza, udokumentowana wieloma doświadczeniami prowadzonymi w warunkach laboratoryjnych i polowych (Piasecki 1965, Loginow i Klupczyński 1967, Kolbe i Stumpe 1975, Łoginow 1977, Strzelec i Kobuz 1979, Tichow 1980, Sotáková 1983, Dziadowiec 1987, Prusinkiewicz i inni 1990, Janowiak 1995, Ols i inni 1995).

Wielu autorów zwraca uwagę na złożoność rozkładu słomy w agrocenozach, która zależna jest od rodzaju słomy i jej właściwości chemicznych, warunków przyrodniczych (temperatura i wilgotność gleby, typ i właściwości gleby oraz jej aktywność biologiczna itp.) oraz czynników antropogennych (uprawa gleby, nawożenie, zmianowanie i inne). Skład chemiczny słomy różnych gatunków zbóż przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Wprowadzenie do gleby słomy jako materiału roślinnego bogatego w węglowodany, hemicelulozy, celulozę itp. i ubogiego w azot, powoduje wyraźne zahamowanie rozwoju roślin i zmniejszenie ich plonu. Zjawisko to powodowane jest tym, że słoma zbóż stanowi źródło łatwo dostępnego węgla (50-60% jej masy), który stymuluje rozwój mikroorganizmów zużywających przy tym zapasy glebowego azotu przyswajalnego dla roślin (Łoginow 1977). Prowadzi to do wystąpienia u roślin typowych objawów głodu azotowego (Kolbe i Stumpe 1975). Proces „zbielczania” azotu ma charakter przejściowy i po okresie wtórnego rozkładu obumarłych bakterii następuje ponowne uruchomienie azotu. Słoma zbóż charakteryzuje się nie tylko małą zawartością azotu ale również szerokim stosunkiem C:N, który wynosi 60-100:1 (tabela 3). Dla prawidłowego działania nawozu wartość stosunku C:N nie powinna przekraczać 20-25:1. Negatywnemu wpływowi słomy na plony roślin zapobiega się przez stosowanie równolegle nawozów azotowych. Hutchinson i Richards (cyt. za Łoginowem 1977) w swych badaniach nad uzyskaniem tzw. sztucznego

Tabela 2.

Skład chemiczny słomy różnych gatunków zbóż (w % suchej masy bezpopielnej)

Roślina	Hemi-celuloza	Celuloza	Cukry rozp. w wodzie	Ligniny	Białka	Tłuszcze i żywice	Źródło
Jęczmień	21	33	-	19	4	-	Kolbe i Stumpe 1975
Jęczmień	39	40	6	13	1	1	Lunch 1979
Owies	32	40	9	17	2	1	Lunch 1979
Owies	21	35	-	20	5	-	Kolbe i Stumpe 1975
Pszenica	22	34	-	21	3	-	Kolbe i Stumpe 1975
Pszenica	36	43	4	14	1	3	Lunch 1979
Pszenica	23	42	5	23	4	-	Sotáková 1983
Żyto	-	43	-	22	1	-	Piasecki 1965

Tabela 3.

Zawartość węgla, azotu, fosforu, potasu oraz popiołu w słomie zbóż (w %)
(Kolbe i Stumpe 1975)

Roślina	C	N	C:N	P	K	Popiół
Jęczmień	40,3	0,65	62	0,09	1,16	5,5
Owies	38,1	0,56	68	0,13	1,66	5,7
Pszenica	52,6	0,56	94	0,08	0,83	4,8
Żyto	38,7	0,49	79	0,11	0,83	4,1

obornika. wprowadzili pojęcie „współczynnika azotowego”. Określa on ilość gramów (lub kg) azotu mineralnego zużywaną podczas rozkładu 100 g (lub 1 dt) słomy. Współczynnik ten dla słomy wynosi 0,6-0,8 kg/dt. Łoginow (1977) sugeruje, że najlepszy jest współczynnik 0,7 kg N na 1 dt słomy, co oznacza przeciętnie dawkę 35 kg azotu mineralnego na 1 ha. Wysokość dodatkowego nawożenia azotem zależna jest od klimatu, typu gleby, rodzaju słomy, sposobu jej wnoszenia do gleby itp. Liczne doniesienia literaturowe cytowane przez Dziadowiec (1993), które dotyczą badań prowadzonych w warunkach polowych wskazują, że dodatek azotu potrzebny jest nie tyle dla przyspieszenia rozkładu słomy, a dla wyrównania bilansu azotu w glebie. Mikroorganizmy obecne w glebie, jak wskazują na to badania Smitha i Douglasa (cyt. za Dziadowiec 1987).

preferują azot w formie organicznej (gnojowica, nawozy zielone, komposty), a zatem w formie amonowej. Stąd łączenie nawożenia słomą wraz z gnojowicą czy kompostem przyczynia się nie tylko do wzbogacenia gleby w materię organiczną, ale również zapobiega stratom azotu. Badania prowadzone przez Łoginowa (1977) oraz Niklewskiego (cyt. za Łoginowem 1977) wskazują, że przy nawożeniu słomy nawozami amonowymi, azot jest szybciej zbiłczany przez organizmy glebowe, a straty azotu są zminimalizowane. Na tej podstawie zalecane jest stosowanie jako dodatku do słomy siarczanu amonu, wody amoniakalnej, saletry amonowej czy saletrzaku. Dodatkowe nawożenie azotem stosowane jest bezpośrednio przed jej przyoraniem, natomiast szczególnie na glebach lekkich z uwagi na straty azotu podczas zimy, preferowane jest nawożenie wiosenne (Kolbe i Stumpe 1975).

Interesujące są prace badawcze, w których stosowano uprawę poplonów po przyoraniu słomy (Heiz, Broda, Simon – cyt. za Łoginowem 1977). W takich przypadkach dodatkowe nawożenie azotem można nawet wyeliminować, zwłaszcza przy uprawie roślin motylkowych. Dodatkowym korzystnym efektem stosowania poplonów jest wprowadzenie do gleby większej ilości materii organicznej.

Poza węglem i azotem również fosfor może wpływać na prawidłowy rozkład słomy. Badania wskazują, że materiał roślinny rozkładany jest bez przeszkód przy stosunku C:P mieszczącym się w granicach 200-300:1 (Fotyma i inni 1987) i zawartości fosforu około 0.2%. Niektórzy autorzy wyrażają pogląd, że do prawidłowego rozkładu słomy w glebie należy zastosować dodatkowe nawożenie fosforem w dawce 10-15 kg P₂O₅ na 1 ha (Kaila, Koechnlein, Vetter, Werner – cyt. za Lityńskim i Jurkowską 1972).

Obecnie, w związku z ogólnościowymi trendami proekologicznymi, preferowana jest produkcja nowych nawozów organicznych oparta o składniki naturalne. Sytuację tę wymusza stale pogłębiający się deficyt materii organicznej w glebie, malejąca produkcja i zużycie obornika, upraszczanie technologii upraw oraz konieczność zagospodarowania odpadów komunalnych i przemysłowych bogatych w materię organiczną.

Są to najczęściej bioprodukty, do produkcji których wykorzystywane są surowce bogate w materię organiczną (obornik, słoma, organiczna frakcja odpadów komunalnych i przemysłu rolno-spożywczego, osady z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków itp.) poddane procesowi utylizacji w formie kompostowania. Proces kompostowania można znacznie zintensyfikować poprzez prowadzenie wermikultury przy udziale dżdżownicy kompostowej *Eisenia fetida* Sav. Red Hybrid of California (w dawnych systematykach, dżdżownice zaliczano do *vermes* – stąd nazwa wermikultura). Terminem wermikultura określamy działalność człowieka zmierzającą do masowego namnażania dżdżownic w warunkach sztucznych hodowli na podłożach (odpadach) organicznych (Kostecka 1994a). Dżdżownica kompostowa została wyhodowana w latach pięćdziesiątych

naszego wieku przez naukowców amerykańskich. Pierwotnie celem jej hodowli była produkcja humusu biologicznego, a w okresie późniejszym, pozyskiwanie z samych dżdżownic substancji mających zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i rolno-spożywczym (Brzoski i Makulec 1994, Kostecka 1994b).

Materiał organiczny, kompostowany w okresie 3-4 miesięcy od zasiedlenia przez dżdżownice, przekształcony jest w nawóz organiczny nazywany kompostem koprolitowym lub wermikompostem (czasami niesłusznie nazywany biokompostem) (Szczygieł 1990, Brzoski i Makulec 1994, Kostecka 1994b, Niedzwiecki i inni 1996, Songin i inni 1996).

Podstawowe znaczenie w biotechnologiach utylizacji materii organicznej przy udziale *Eisenia fetida* (Sav.) ma wpływ tych zwierząt na rozkład celulozy. Dodawane do gleby lub substratu hodowlanego zawierającego celulozę, powodują zwiększenie liczebności i aktywności mikroorganizmów chemoheterotroficznych w tym szczególnie mikroflory zymogenicznej, uzależnionej od zewnętrznego źródła energii i składników pokarmowych. Wywołane w materiale organicznym, przerabianym przez dżdżownice zmiany prowadzące do wytworzenia w koprolitach tych zwierząt substratu aktywizującego zwłaszcza bakterie (Mirowski 1968, Kasprzyk 1994, Nowak i inni 1995a i 1995b). W koprolitach dżdżownic, w porównaniu z glebą 2-3 krotnie wzrasta zawartość węgla ogólnego oraz rozszerza się stosunek C:N. Koprolity zasobne w materię organiczną na różnym etapie rozkładu i zasiedlenia przez bogatą florę bakteryjną, sprzyjają procesom ich humifikacji o czym świadczy dwukrotny wzrost w stosunku do gleby zawartości kwasów huminowych, fulwowych i humin. Wzrasta również uwalnianie wielu pierwiastków w formach łatwo dostępnych dla roślin. Na szczególną uwagę zasługuje fosfor, którego zawartość jest od 6 do 11 razy większa w koprolitach dżdżownic niż w glebie (Mirowski 1968, Makulec i inni 1994).

Obecnie w wyniku hodowli dżdżownic o dużym zagęszczeniu (do około 50 tys. osobników na m² podłoża) prowadzi się produkcję wermikompostów na skalę przemysłową. Wermikultura dżdżownicy kompostowej pozwala zintensyfikować naturalne procesy biologiczne, które przebiegają w trakcie kompostowania różnych materiałów organicznych. Kierunki transformacji materiału organicznego w procesie kompostowania, prowadzą do zmian ilościowych i jakościowych w składzie chemicznym kompostów (Turski i inni 1992, Kalembasa i inni 1993b, Kalembasa 1995a, Martyn i inni 1995). Najbardziej istotnym przemianom ulegają związki węgla i azotu (Kalembasa i inni 1993a, 1993b i 1994), które prowadzą do zawężenia stosunku C:N. W procesie dojrzewania kompostu zwiększa się zawartość form azotu mineralnego (zwłaszcza NO₃⁻). Posiada on również optymalny dla roślin odczyn oraz dużą pojemność sorpcyjną oraz wysoki stopień wysycenia kationami zasadowymi. Wermikompost wykazuje cechy dobrze napowietrzonego nawozu organicznego o strukturze gruzelkowatej (Kalembasa 1995a, Kostecka 1996b).

Stosowanie wermikompostu dogłębowo powoduje przyrost ilości biomasy żywych mikroorganizmów w glebie nieco mniejszy niż w przypadku stosowania samego obornika, jednak również znaczny, zwłaszcza w przypadku łącznego nawożenia ze słomą. Przyczynia się do jej szybszej mineralizacji i humifikacji (Nowak i Sadowski 1992, Nowak i inni 1995b).

Skład chemiczny i wartość pokarmowa dla roślin wermikompostów uzależniona jest od składu materiału wyjściowego. Badania wermikompostów wyprodukowanych z osadów ściekowych z oczyszczalni komunalnych, przemysłowych i różnych innych odpadów organicznych pochodzenia przemysłowego wskazują, że produkt wyróżnia się dużymi wahaniami wartości pH w KCl (4,4-9,0), zawartości materii organicznej (29,7-90,2%), zawartości azotu ogółem (0,98-2,52%), wartości stosunku C:N (6,1-25,1) oraz wysokim stężeniem soli (5,2-10,6 g NaCl/L) (Kalembasa 1995a, Kostecka 1996b, Niedźwiecki i inni 1996). Pomimo, że zawierają one znaczne ilości składników pokarmowych w formach dostępnych dla roślin, mogą być również zanieczyszczone kadmem, miedzią, cynkiem, DDT i jego metabolitami. Dodatkowo stwierdzona obecność przetrwalnikowych form bakterii chorobotwórczych i pasożytów może ograniczać ich zastosowanie rolnicze.

Najbardziej wartościowy wermikompost otrzymywany jest z kompostowania obornika z innymi odpadami pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (trociny, odpady celulozowe, zmielona słoma itp.) w proporcjach, gdy obornik stanowi 50-90% karmy kompostowej. W celu otrzymania wartościowego wermikompostu podłoża muszą spełniać optymalne dla dżdżownic *Eisenia fetida* (Sav.) warunki. Są to: pH w granicach 6,5-7,5, stężenie soli poniżej 3 mg NaCl/L, stosunek C:N około 20 oraz zagęszczenie dżdżownic, które winno przekraczać 20 000 osobników na m² podłoża (Kostecka i Kołodziej 1995).

W wyniku przetwarzania przez dżdżownice resztek roślinnych (jedna dżdżownica zjada dziennie 27 mg resztek roślinnych na 1 g masy jej ciała (Brzoski i Makulec 1994) otrzymujemy wermikompost, którego skład chemiczny w porównaniu z obornikiem ilustruje tabela 4.

Przeprowadzone analizy chemiczne wykazały znaczne zróżnicowanie zawartości oznaczonych składników w porównywanych materiałach. Przetworzenie obornika przez dżdżownice przyczynia się do znacznego spadku zawartości większości oznaczonych składników oraz zmiany barwy i struktury substratów. Barwa kompostu jest ciemniejsza, przypominająca glebę ogrodniczą o dużej zawartości próchnicy, natomiast jego struktura jest gruzelkowata. Kompost kopolitowy zawiera około trzykrotnie więcej suchej masy niż obornik, więcej fosforu i wapnia w suchej masie oraz dwukrotnie mniej potasu i wyraźnie mniej azotu (Songin 1994). W związku z często stosowaną dawką 9 t/ha kompostu wnosimy do gleby więcej fosforu i wapnia (prawie 2x) i o 10% więcej azotu w porównaniu z dawką 15 t/ha obornika (Bury 1996).

Tabela 4.

Odczyn i skład chemiczny obornika oraz wermikompostu według Rabikowskiej i Piszcz (1992)*, Potorczyk i innych (1993)**, Songina i innych (1996)***, Kalembasy (1995a)****

Składnik	Obornik			Wermikompost			
	*	**	***	*	**	***	****
Sucha masa w %	-	-	21,3	-	-	59,6	70,7
pH w H ₂ O	8,9	-	-	7,8	-	5,5	-
pH w KCl	8,6	-	-	7,4	-	5,4	-
Corg w % s.m.	32,24	30,27	-	24,65	22,35	-	13,7
Norg w % s.m.	3,10	-	-	2,09	-	-	0,89
C:N	10,4	-	-	11,80	-	-	15,4
N-NH ₄ w % Norg	2,0	-	-	1,80	-	-	-
N-NO ₃ w % Norg	2,5	-	-	3,2	-	-	-
N	-	2,83	2,69	-	1,75	1,83	0,89
P w % s.m.	1,03	0,94	1,97	0,84	0,76	2,17	0,19
K w % s.m.	6,41	5,85	2,10	2,23	1,45	1,04	0,99
Ca w % s.m.	1,50	1,36	1,79	0,73	0,70	8,19	1,24
Mg w % s.m.	0,63	0,58	0,59	0,53	0,46	0,51	0,21
Na w % s.m.	0,37	0,34	-	0,27	0,16	-	0,14

(-) – brak danych

Z badań Kosteckiej i Kołodzieja (1995) wynika, że w wermikompoście otrzymany m z obornika azot azotanowy stanowił średnio ok. 2% azotu ogółem, fosfor przyswajalny około 80% fosforu ogółem, potas przyswajalny około 90%, wapń i magnez 60% wapnia i magnezu ogółem.

Rabikowska i Piszcz (1993) na podstawie prowadzonych badań stwierdziły, że w wermikompoście z obornika 70% ogólnej zawartości azotu to azot łatwo dostępny dla roślin, z czego 48,5% występuje w związkach organicznych łatwo mineralizowanych. Natomiast w oborniku tylko 15-30% azotu ogółem stanowią formy mineralne. Większość

związków azotu występuje w formach nie hydrolizujących, do których zaliczamy głównie połączenia proteinowohuminowe, odporne na działanie mikroorganizmów. Jedynie azot zawarty we frakcjach łatwo ulegających hydrolizie (wolne aminokwasy, amidy i aminokwasy) najszybciej ulega procesom mineralizacji i zbielenia (Kalembasa i inni 1993b).

Do zalet wermikompostów zaliczyć należy również to, że są to nawozy łatwe w składowaniu, transporcie i dawkowaniu. Najczęściej zalecane dawki to od 3 do 9 t/ha w formie stałej lub zawiesiny stosowanej dogłębowo lub dolistnie o każdej porze roku (Songin i inni 1996). Dutkiewicz (1989) zaleca pokryć powierzchnię gleby warstwą kompostu o grubości od 2-3 cm do 8-10 cm. Szczygłów (1990) proponuje rozsiać kompost na wilgotną glebę po uprzednim zaoraniu i zbronowaniu tak, aby kompost został umieszczony w wierzchniej warstwie gleby. Dopiero po upływie 3-6 miesięcy zaleca się wysiać zaplanowane rośliny.

Wyniki badań Rabikowskiej i Piszcz (1992) dotyczące działania nawozowego obornika podźdźownicowego na gleby oraz prace dotyczące właściwości chemicznych wermikompostów (Songin 1994, Kalembasa 1995a, Kostecka i Kołodziej 1995) wskazują, że mogą one być bogatym źródłem dostępnych dla roślin składników pokarmowych oraz substancji próchnicznych.

2.2. Procesy mineralizacji materii organicznej

Substancje organiczne w glebach stanowią układ dynamiczny, ulegający wielu przemianom ilościowym i jakościowym. Rozkład materii organicznej połączony z wytworzeniem prostych związków mineralnych takich jak: CO_2 , H_2O , NH_3 oraz jonów SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i kationów, nosi nazwę procesu mineralizacji. Jest on częścią obiegu węgla i innych pierwiastków w przyrodzie, zamykając cykl obiegu substancji organicznych rozpoczynający się i kończący na substancjach mineralnych. Charakter i nasilenie tych przemian zależą głównie od szaty roślinnej, działalności mikroorganizmów i zwierząt glebowych oraz warunków i właściwości hydrotermicznych, fizycznych i chemicznych gleb. Przyjmuje się, że około 75-80% materii organicznej wprowadzonej do gleby (nawozy organiczne, resztki roślinne i zwierzęce) ulega procesom mineralizacji, a 20-25% przekształca się w swoiste substancje próchniczne (Zawadzki 1999). W zależności od systemu nawożenia i zmianowania roślin, intensywności uprawy, ilości i jakości w glebie części ilastych, mineralizacja glebowej materii organicznej wynosi od 2 do 5% rocznie, co oznacza, że całkowity obieg materii organicznej zachodzi w przeciągu 40-60 lat (Kobus 1995).

Wprowadzona do gleby materia organiczna ulega rozkładowi, w którym można wyróżnić zasadnicze trzy wzajemnie przenikające się fazy. Są to:

- faza inicjalna – która obejmuje głównie hydrolizę i utlenianie,
- faza mechanicznego rozkładu – to faza, w której następuje mechaniczne rozdrobnienie materiału organicznego pod wpływem makro- i mezofauny oraz przemieszczenie i wymieszanie jego z pozostałymi składnikami gleby,
- faza mikrobiologicznego rozkładu – w fazie tej dzięki mikroflorze i mikrofaunie glebowej następuje enzymatyczny rozkład związków organicznych.

Transformacja materii organicznej jest ściśle związana z aktywnością biologiczną gleby (Kobus 1995). Na ogół przyjmuje się, że sucha masa mikroorganizmów w glebach użytkowych rolniczo wynosi od 110 do 1940 kg/ha. Sama liczebność drobnoustrojów i wielkość biomasy nie jest miarą aktywności mikrobiologicznej gleby. Znaczna część drobnoustrojów jest aktywna jedynie w określonych warunkach chemiczno-fizycznych panujących w glebie. Głównym czynnikiem ograniczającym aktywność drobnoustrojów jest zawartość dostępnej dla nich materii organicznej (Kobus 1995).

Badania prowadzone przez Prusikiewicza i innych (1990) nad rozkładem resztek poźniwnych zbóż wskazują, że w ciągu roku ulega mineralizacji 80% słomy żyta uprawianego w monokulturze i 74% w zmianowaniu. Dla pszenicy analogicznie dane wynosiły odpowiednio 56 i 59%. W rocznej dynamice mineralizacji słomy cytowani autorzy wyróżniają trzy fazy zależne głównie od warunków pogodowych, zwłaszcza

temperatury. Faza pierwsza (okres późnego lata i jesieni) charakteryzowała się największą dynamiką mineralizacji. Ubytki masy słomy w tym okresie wynosiły około 40-50% jej pierwotnej ilości. W okresie drugim (późnej jesieni, zimy i wczesnej wiosny) proces mineralizacji uległ spowolnieniu i wynosił 2 do 7% ilości wniesionej do gleby słomy. Z nastaniem wiosny i lata następnego roku (faza trzecia) proces mineralizacji uległ ponownemu przyspieszeniu, osiągając wartość kilkunastu procent jej pierwotnej ilości.

Siłą napędową procesu mineralizacji i humifikacji materii organicznej w glebie jest przepływ energii, a więc przemiany związków węgla (Fotyma i inni 1987). Głównym produktem rozkładu, a więc spalania substancji organicznej jest CO_2 , którego większa część, bo około 20-30 kg/ha/dobę, ulatnia się do atmosfery czemu towarzyszy wyzwolenie znacznych ilości energii. Buckman i Brady (1971) oceniają, że w glebie zawierającej 4% materii organicznej z powierzchni 1ha (w poziomie A) wyzwala się rocznie od $375 \cdot 10^6$ do $450 \cdot 10^6$ kcal energii co odpowiada spalaniu 20-25 t węgla antracytowego.

O przebiegu procesu mineralizacji związków organicznych decyduje ich skład chemiczny, struktura fizyczna, a przede wszystkim zawartość azotu, fosforu oraz ilościowy stosunek węgla do obu tych pierwiastków (Dziadowiec 1987, Prusinkiewicz i inni 1990). Stosunek węgla do azotu jest jednym z podstawowych wskaźników obrazujących natężenie procesów przemian substancji organicznej gleby. W poziomach próchnicznych gleb Polski, wartość stosunku C:N waha się w przedziale 8:1 - 15:1, jednak najczęściej przyjmuje się wartość 10:1 - 12:1. W głębszych poziomach glebowych stosunek ten ulega wyraźnemu zawężaniu (Zawadzki 1999).

Najkorzystniejsze działanie nawozu organicznego (równowaga procesów mineralizacji i immobilizacji) uzyskuje się wtedy, gdy stosunek C:N w materiale organicznym wprowadzonym do gleby nie przekracza 20-25:1 (Lityński i Jurkowska 1972, Jurčová 1990). Inni autorzy zalecają przedziały wartości krytycznych stosunku C:N jak 30-20:1 (Kolbe i Stumpe 1975, Fotyma i inni 1987).

Pomimo, że stosunek C:N jest dla danej gleby wartością względnie stałą, to w ciągu roku może ulegać on znacznym wahaniom. Jest to związane z tym, że przemiany azotu w glebie stanowią złożony układ przekształceń mieszczących się w ramach wewnętrznego obiegu glebowego i zarazem uczestniczący w ogólnym obiegu w przyrodzie (Sotáková 1983, Mazur 1991a, Kalembasa 1995b). Rezultatem tego jest fakt, że obieg glebowy nie jest obiegiem zamkniętym, stąd duże możliwości strat azotu z punktu widzenia gospodarki rolnej. Niemal wszystkie przemiany azotu glebowego wiążą się bezpośrednio z równoległe zachodzącymi przemianami materii organicznej. Azot w glebie występuje w formach organicznej i mineralnej. Według Thompsona (cyt. za Mockiem i innymi 1997) formy organiczne azotu stanowią 99% jego ogólnej zawartości. Wynika stąd, że jedynie zasobność gleb w materię organiczną decyduje o zawartości azotu dostępnego dla roślin.

Przyjmuje się, że w ciągu roku około 1 - 4% azotu z formy organicznej przechodzi na drodze mineralizacji w formę dostępną dla roślin – głównie w amonową (NH_4^+) i azotanową (NO_3^-). Według cytowanych przez Kobusa (1995) autorów, w ekosystemach polnych szybkość mineralizacji azotu wynosi od 11 do 300 kg/ha/rok. Zużycie azotu przez rośliny oraz jego straty (wymywanie, ułatnianie do atmosfery itp.), zdecydowanie przewyższają tempo jego uwalniania, stąd ilość dostępnych połączeń azotu w glebach jest zazwyczaj bardzo mała.

Istnieje wiele badań dotyczących zmian zawartości C i N w glebie w wyniku wieloletniego stosowania nawozów organicznych i mineralnych. Badania Mercika i innych (1992 i 1995) nad bilansem węgla i dynamiką zmian zawartości węgla i azotu w glebie na przestrzeni 34 lat w wieloletnim statycznym doświadczeniu nawozowym w Skierniewicach dowodzą, że na obiektach nawożonych obornikiem wyraźnie wzrasta zawartość Corg i Nt w glebie (o 0,0041% Corg rocznie, a nawożonych obornikiem z nawozami mineralnymi 0,0056% Corg rocznie). Niemniej stosunek C:N w okresie wielu lat ulega małym zmianom, co świadczy o podobnym tempie mineralizacji organicznych związków azotu i węgla. Stwierdzono, że na glebie lekkiej wytworzonej z piasku gliniastego, nie nawożonej żadnymi nawozami azotowymi, rośliny mogą pobierać z gleby około 30 kg N/ha rocznie. Interesujące dane o przemianach węgla i azotu w glebach dostarcza również doniesienie Goneta (1993b) nad stanem humusu w glebach o różnej żyzności pochodzących z wieloletnich statycznych doświadczeń nawozowych. Najwyższą zawartość węgla organicznego zanotowano na obiektach nawożonych obornikiem, zwłaszcza gdy był on stosowany corocznie. W wariantach stosowania wyłącznie nawożenia mineralnego w dawkach pokrywających potrzeby roślin, stwierdzono utrzymywanie się zawartości węgla organicznego na stałym poziomie. Przeciętna zawartość Corg w glebach, analizowana w dłuższych okresach, wykazuje dużą stabilność i związana jest z wpływem warunków glebowo-siedliskowych i klimatycznych (Łoginow i inni 1981, Łoginow 1985, Gonet 1993b). Ujemny bilans węgla obserwowano w warunkach jednostronnego nawożenia mineralnego oraz w warunkach upraw monokulturowych. Zmianom zawartości węgla towarzyszą również zmiany zawartości azotu, a w konsekwencji różnice w wartościach C:N. Jak wskazują cytowane powyżej źródła, wyższe wartości C:N występują w wariantach z nawożeniem organicznym i są one wynikiem większej akumulacji węgla niż azotu w warunkach stosowania obornika. W przypadku nadmiaru dopływu materii organicznej do gleby wzrasta zwykle intensywność mineralizacji. Jest to podstawową przyczyną względnej stabilizacji zawartości próchnicy i niecelowości stosowania zbyt wysokich dawek nawozów organicznych (Łoginow 1985, Janowiak 1993).

Oprócz wartości stosunku C:N o przebiegu procesu mineralizacji decyduje ilość łatwo dostępnych połączeń węgla. Generalnie wszystkie rośliny, które stanowią podstawowy surowiec do produkcji nawozów organicznych, zawierają takie same grupy związków organicznych. Związki chemiczne występujące w roślinach można uszeregować wg szybkości ich rozkładu następująco (Kolbe i Stumpe 1975)

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| 1. cukry, skrobia, białka proste | (szybki rozkład) |
| 2. białka złożone | ↓ |
| 3. hemiceluloza | |
| 4. celuloza | |
| 5. ligniny, tłuszcze, woski itp. | (powolny rozkład) |

Z chwilą dostania się do gleby świeżej porcji materii organicznej wszystkie związki rozkładane są równocześnie, a tempo ich rozkładu jest różne i maleje według podanej wyżej kolejności. W związku z powyższym cukry rozpuszczalne w wodzie, białka, skrobia, hemicelulozy są łatwo dostępnym źródłem energii dla organizmów glebowych. Ligniny, tłuszcze i woski pomimo, że mogą dostarczyć dużą ilość ogólnej energii, są trudno dostępnym źródłem pożywienia dla mikroorganizmów. Scott (cyt. za Tate 1987) badając rozkład związków chemicznych wchodzących w skład resztek roślinnych w różnych typach gleb wykazał, że w ciągu roku mineralizacji ulega: 38-59% lignin, 64-78% polisacharydów i 73-84% protein.

Powyższe zależności potwierdzają również doświadczenia Schobingera (1958) (cyt. za Kolbe i Stumpe 1975) nad rozkładem słomy, w których stwierdza, że w ciągu 6 miesięcy ligniny uległy rozłożeniu w 60%, a celuloza w 95%. Autor uważa, że ligniny rozkładają się tylko wtedy gdy w układzie występuje źródło łatwo dostępnego węgla.

Sotáková (1983) badając rozkład resztek poźniwnych stwierdziła, że w ciągu pierwszych 14 dni dzienne ubytki celulozy z resztek poźniwnych jęczmienia wynoszą 0,68%, a z resztek poźniwnych pszenicy 0,38%. Natomiast nierozłożone związki ligninowe w resztkach poźniwnych pszenicy były obecne jeszcze po 2 latach trwania doświadczenia (Sotáková 1982).

Z badań nad rozkładem ubogich w fosfor ściółek leśnych na zdegradowanych glebach piaszczystych wynika, że fosfor jest głównym pierwiastkiem limitującym szybkość początkowej fazy mineralizacji (Kolbe i Stumpe 1975, Dziadowiec 1979, Strzelec i Kobus 1979).

Wraz ze wzrostem zawartości fosforu w glebie, szybkość rozkładu substancji organicznej wzrasta. Badania Kaila (cyt. za Kolbe i Stumpe 1975) wykazały, że materiał roślinny rozkłada się bez przeszkód dopiero przy stosunku C:P niższym od 100 - 150:1.

Inni autorzy podają wartość C:P w granicach 200-300 i zawartości fosforu w materiale roślinnym około 0,2% (Strzelec i Kobus 1979, Fotyma i inni 1987). Zatem, jeżeli wnoszona do gleby substancja organiczna zawiera 0,2-0,3% P, to nie należy obawiać się biologicznego unieruchamiania fosforu. Średnia zawartość fosforu w słomie wynosi 0,11%, a w oborniku 0,13%, stąd w przypadku stosowania tych nawozów organicznych wskazane jest zastosowanie dodatkowego nawożenia fosforem (Kolbe i Stumpe 1975, Strzelec i Kobus 1979). Badania Piaseckiego (1965) oraz Mathre'a i Johanstona (cyt. za Dziadowiec 1987) wykazały, że gleba zawiera wystarczające ilości fosforu dla wyrównania występującego w materii organicznej niedoboru tego pierwiastka.

2.3. Procesy humifikacji materii organicznej

Humifikacja to skomplikowany proces rozkładu, przebudowy i syntezy różnych związków organicznych, prowadzących do powstania nowych substancji humusowych, zwanych próchnicą (humusem). Biorą w nim udział liczne grupy związków chemicznych, których wzajemne powiązania zależne są od wielu czynników takich jak: typ gleby, nawożenie, zmianowanie roślin, agrotechnika, temperatura, wilgotność, pH oraz skład jakościowy i ilościowy mikroorganizmów (Wójcik-Wojtkowiak 1976, Flis-Bujak 1978, Myśków i inni 1986, Gonet 1993b, Turski 1996).

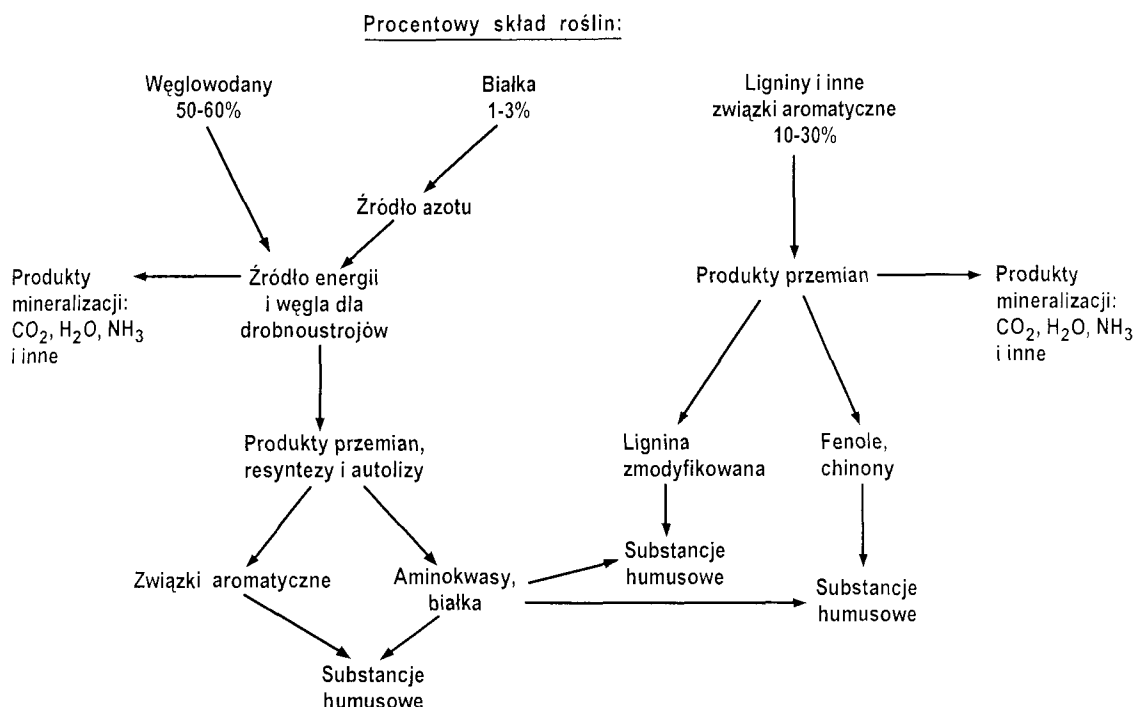
Mimo iż badania nad syntezą glebowego humusu sięgają końca XIX wieku to stworzenie jednolitego schematu przebiegu procesu humifikacji stwarzało i stwarza wiele trudności, ponieważ transformacje materii organicznej mogą być różne i zależne od wielu warunków w jakich ten proces przebiega. Z dużej liczby prac dotyczących wyjaśnienia mechanizmów procesu humifikacji, ilości i właściwości substancji humusowych w różnych typach gleb oraz znaczeniu próchnicy glebowej, na szczególną uwagę zasługują prace: Waksmana (1937), Flaiga (1968), Kononowej (1968), Orłowa (1970, 1974), Murzakowa (1973), Flaiga i innych (1975), Trojanowskiego (1978), Aleksandrowej (1980), Goneta (1989b), Dziadowiec (1990).

Jednym z pierwszych schematów (Rys. 2), który całościowo ujmuje proces powstawania substancji humusowych z produktów roślinnych był schemat zaproponowany przez Flaiga (1963) i Simonarda (1964) (cyt. za Myśkowem 1966).

- W dużym uproszczeniu można stwierdzić, że w powstawaniu próchnicy biorą udział:
- związki chemiczne powstałe w glebie w wyniku procesu mineralizacji (CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} itp.),
 - związki pochodzenia roślinnego i zwierzęcego o różnej podatności na rozkład takie jak: tłuszcze, zmodyfikowane ligniny, związki fenolowe itp.,
 - metabolity drobnoustrojów oraz produkty autolizy ich komórek takie jak: poliuronidy, enzymy z grupy fenylooksydaz, antybiotyki itp.

Zmodyfikowane związki pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz nowe związki, syntetyzowane przez mikroorganizmy glebowe stanowią główną masę próchnicy. Na ogół przyjmuje się, że humifikacja masy organicznej w glebie polega na:

- rozkładzie substratu organicznego do prostych elementów budulcowych,
- mniej lub bardziej skomplikowanej syntezie substancji prowadzonej głównie przez drobnoustroje w powiązaniu z hydrolizą enzymatyczną ich obumarłych komórek. Towarzyszą temu łańcuchy reakcji biochemicznych oraz procesy kondensacji.



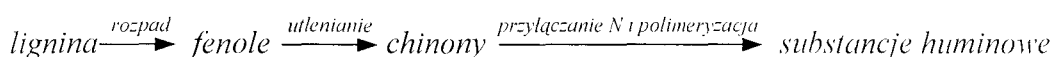
Rys. 2. Schemat humifikacji resztek roślin w glebie (wg Flaiga 1963 i Simonarda 1964). Ogółem z roślin mogłoby powstać 10-30% humusu w stosunku do ich wyjściowej ilości materiału organicznego. Przy tym z węglowodanów zawartych w masie roślinnej powstałoby 5-10% humusu, z białek 1,5-5,5%, z lignin i z innych związków aromatycznych 7-20%.

Tworzenie się humusu w glebie jest zdaniem większości badaczy procesem przede wszystkim mikrobiologicznym, w którym dominującą rolę odgrywają bytujące w glebie bakterie, promieniowce i grzyby. Działanie mikroflory w procesach humifikacji łączy się również z działalnością fauny glebowej (owady, dżdżownice), której główna rola polega na rozdrabnianiu i przenikaniu resztek roślinnych w głąb gleby (Kasprzyk 1994).

Należy zauważyć, że skoro mineralizacja jest w zasadzie procesem rozkładu pierwotnej materii organicznej w glebie, to humifikacja jest procesem rozkładu i syntezy, który prowadzi do powstania kompleksu substancji humusowych, lub jak proponuje Ziechmann „systemu substancji humusowych” (Bannick i Ziechmann 1991).

Kononowa (1968) opierając się na koncepcji Trusowa i badaniach głównie Flaiga stwierdziła, że substancje humusowe powstają w wyniku skomplikowanych procesów biochemicznej kondensacji (głównie za sprawą mikroorganizmów glebowych) związków aromatycznych typu fenoli z aminokwasami i proteinami. Autorka stwierdza, że proces humifikacji jest reakcją polikondensacji wielu związków chemicznych, w których

znaczącą rolę odgrywają ligniny. Biologiczny rozkład i przemiany mniej złożonych lignin prowadzą do wyodrębnienia się struktur fenolowych, które przy udziale fenolooksydaz utleniają się do chinonów, a te mogą łączyć się z aminokwasami i proteinami, które są produktami metabolizmu drobnoustrojów. Zapoczątkowane przez drobnoustroje w czasie humifikacji reakcje enzymatyczne dają produkty, które oddziałują na siebie wzajemnie we wtórnych reakcjach chemicznych. Jednak zdaniem Kononowej zakres i nasilenie tych procesów jest w glebie o wiele słabsze niż przemian biochemicznych. Zatem proces tworzenia się substancji humusowych z lignin można przedstawić schematycznie:



Murzakow (1973) badając procesy humifikacji w glebach uprawnych zwraca uwagę na ich wielofazowość i różnorodność. Zakłada on, że w pierwszym etapie rozkładu resztek roślinnych, dzięki enzymom i innym czynnikom destrukcyjnym następuje rozkład lignin do oligomerów, a dalsza ich transformacja może przebiegać w dwóch kierunkach. Z jednej strony rozkład oligomerów lignin prowadzi do powstawania kwasów fulwowych, które następnie drogą polikondensacji i polimeryzacji mogą przekształcać się w kwasy huminowe. Natomiast inna możliwość transformacji lignin polega na tworzeniu bezpośredniej reakcji z substancjami białkowymi przekształcając je w kwasy huminowe, z których jedynie część ulega destrukcji tworząc kwasy fulwowe. Autor zwraca uwagę na jednakowe prawdopodobieństwo wyodrębniania kwasów fulwowych i huminowych w procesie humifikacji, niezależnie od dróg transformacji ligniny w glebie.

Na uwagę zasługują również badania Orłowa (1974), który uważa, że zarówno rozkład lignin do monomerów jak i ich bezpośrednia kondensacja z białkami i aminokwasami może zachodzić równocześnie. Kierunek transformacji autor uzależnia przede wszystkim od aktywności biologicznej gleb i podatności na rozkład materiału organicznego ulegającego procesowi humifikacji. Badania autora jednoznacznie wskazują, że w środowisku glebowym o dużej aktywności biologicznej materiał nie tylko jest szybciej, ale i bardziej zhumifikowany.

Według Aleksandrowej (1980) humifikacja jest procesem oksydacyjno-biochemicznym, który przebiega etapami. W sposób trudny do rozdzielenia i wielopłaszczyznowo zachodzą reakcje rozkładu resztek roślinnych, resyntezy cyklicznych połączeń aromatycznych, heteropolikondensacji, polimeryzacji i destrukcji związków próchnicznych. Autorka sugeruje, że utlenianiu ulegają nie monomery, lecz wysokomolekularne produkty rozkładu resztek roślinnych, z których powstają kwasy huminowe. W miarę postępu procesu humifikacji następuje zmniejszenie masy cząsteczkowej i stopnia heterogeniczności kwasów huminowych z jednoczesnym wzrostem udziału frakcji kwasów

fulwowych. Zdaniem autorki kwasy fulwowe są produktami rozpadu wcześniej uformowanych kwasów huminowych. Zawartość azotu w kwasach huminowych uzależniona jest od zasobności w azot materiału organicznego ulegającego procesowi humifikacji. Zatem koncepcja procesu humifikacji według Aleksandrowej przebiega wg schematu:

resztki roślinne → indywidualne substancje organiczne → kwasy huminowe → kwasy fulwowe

Również wcześniejsze badania Orłowa (1970) nad strukturą budowy kwasów huminowych w oparciu o ich stopień utleniania wewnętrznego, wskazują, że kwasy fulwowe powstają w wyniku degradacji kwasów huminowych.

Do podobnych wniosków prowadzą również badania Duszarowa (cyt. za Aleksandrową 1980). Autor wyróżnia ponadto dwa podstawowe typy procesu humifikacji: abiotyczny i biochemiczny. Humifikacja abiotyczna zachodzi wówczas, gdy aktywność biologiczna środowiska jest mała i następuje jedynie rozkład materiału organicznego do niskocząsteczkowych związków typu kwasów fulwowych i szarych kwasów huminowych. Humifikacja biochemiczna ma miejsce w środowisku o bogatym ilościowo i jakościowo składzie mikrobiologicznym, a jej przebieg uzależniony jest w znacznym stopniu od składu chemicznego resztek roślinnych. W procesie humifikacji resztek roślinnych bogatych w ligniny następuje najpierw ich utlenianie, czego efektem jest zmniejszanie się ilości grup metoksyłowych i wzrost ilości grup karboksylowych, a następnie zachodzi proces kondensacji wyodrębnionych polifenoli z produktami rozkładu białek. Resztki roślinne bogate w celulozę i hemicelulozę ulegają rozkładowi do glicydów i uronidów, a następnie poprzez stadium glioksalu ulegają cyklizacji do chinonów, które reagują z związkami azotowymi.

Jak dalece na skład chemiczny próchnicy ma wpływ rodzaj materiału organicznego i warunki glebowo-klimatyczne świadczą badania Burgesa i innych (1964) – cyt. za Myśkowem (1966). Autorzy badając skład związków aromatycznych w kwasach huminowych pochodzących z różnych gleb, stwierdzili wiele charakterystycznych zależności. Na przykład w kwasach huminowych z rędziny przeważają związki aromatyczne, które są pochodnymi lignin (kwas wanilinowy, kwas syryngonowy, kwas protokatechowy i inne). W glebach bielcowych i czarnoziemach obecne są grupy związków aromatycznych pochodnych flawonów (floroglucyna, rezorcyna, metylofloroglucyna), lignin i produktów syntezy drobnoustrojów (pirogallol, kwas 3,5-dihydrobenzoesowy). Interesujące zależności stwierdziła również Dziadowiec (1979) badając zmiany energetyczne procesu humifikacji ściółek leśnych. W oparciu o uzyskane wyniki ciepła spalania i entalpii tworzenia związków humusowych autorka stwierdza, że

bardziej prawdopodobne jest powstawanie kwasów fulwowych z huminowych niż odwrotnie.

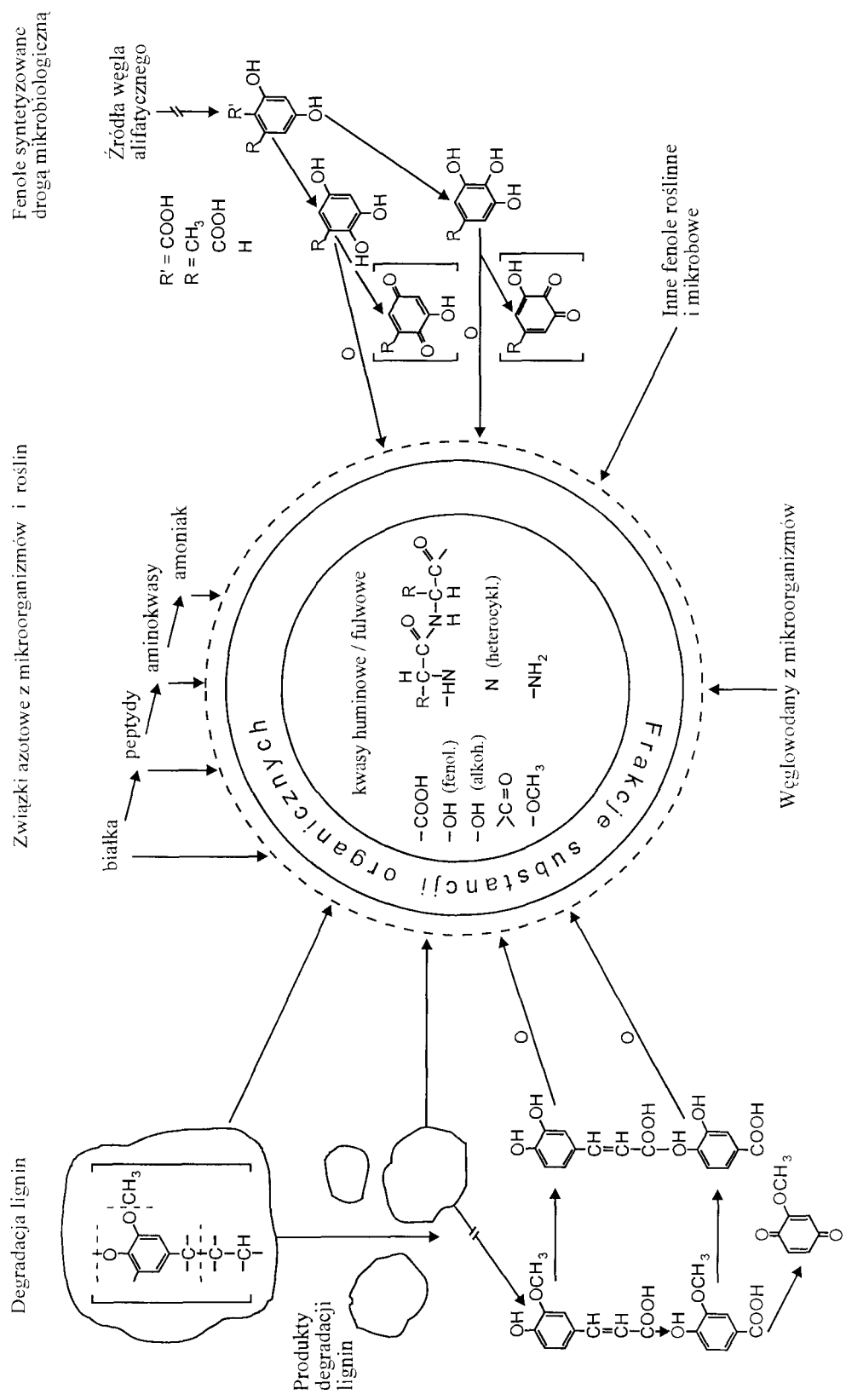
Z analizy właściwości chemicznych kwasów fulwowych i huminowych wynika, że te pierwsze charakteryzują się między innymi niższą masą cząsteczkową, niższą zawartością węgla oraz wyższym stopniem utleniania wewnętrznego. Pomimo, iż generalnie przyjmuje się, że kwasy huminowe są bardziej dojrzałymi produktami procesu humifikacji niż kwasy fulwowe, słuszną jest teza, że kwasy fulwowe są produktami rozkładu kwasów huminowych oraz to, że mogą one być również prekursorami w tworzeniu kwasów huminowych (Tate 1987).

Zgodnie z cytowanymi powyżej wynikami badań można założyć, że materia organiczna ulega rozkładowi do niskomolekularnych substancji dających początek kwasom fulwowym, które drogą polikondensacji i polimeryzacji przekształcają się w kwasy huminowe.

resztki roślinne —→ *indywidualne substancje organiczne* —→
—→ *kwasy fulwowe* —→ *kwasy huminowe*

W oparciu o rozległe badania wielu uczonych głównie niemieckich i rosyjskich w 1975 roku Flaig wraz ze współpracownikami przedstawił nowy całościowy proces powstawania substancji humusowych (Rys. 3).

Koncepcja autorów zakłada, że kwasy huminowe są produktami tlenowej polimeryzacji substancji fenolowych pochodzenia ligninowego z związkami azotowymi wcześniej poddanymi działaniu mikroorganizmów. W pierwszym etapie procesu humifikacji następuje degradacja struktur ligninowych poprzez ich utlenianie, czego efektem jest rozerwanie łańcuchów bocznych i wzrost ilości grup karboksylowych. W drugim etapie następuje polimeryzacja wcześniej uwolnionych i przetworzonych związków organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.



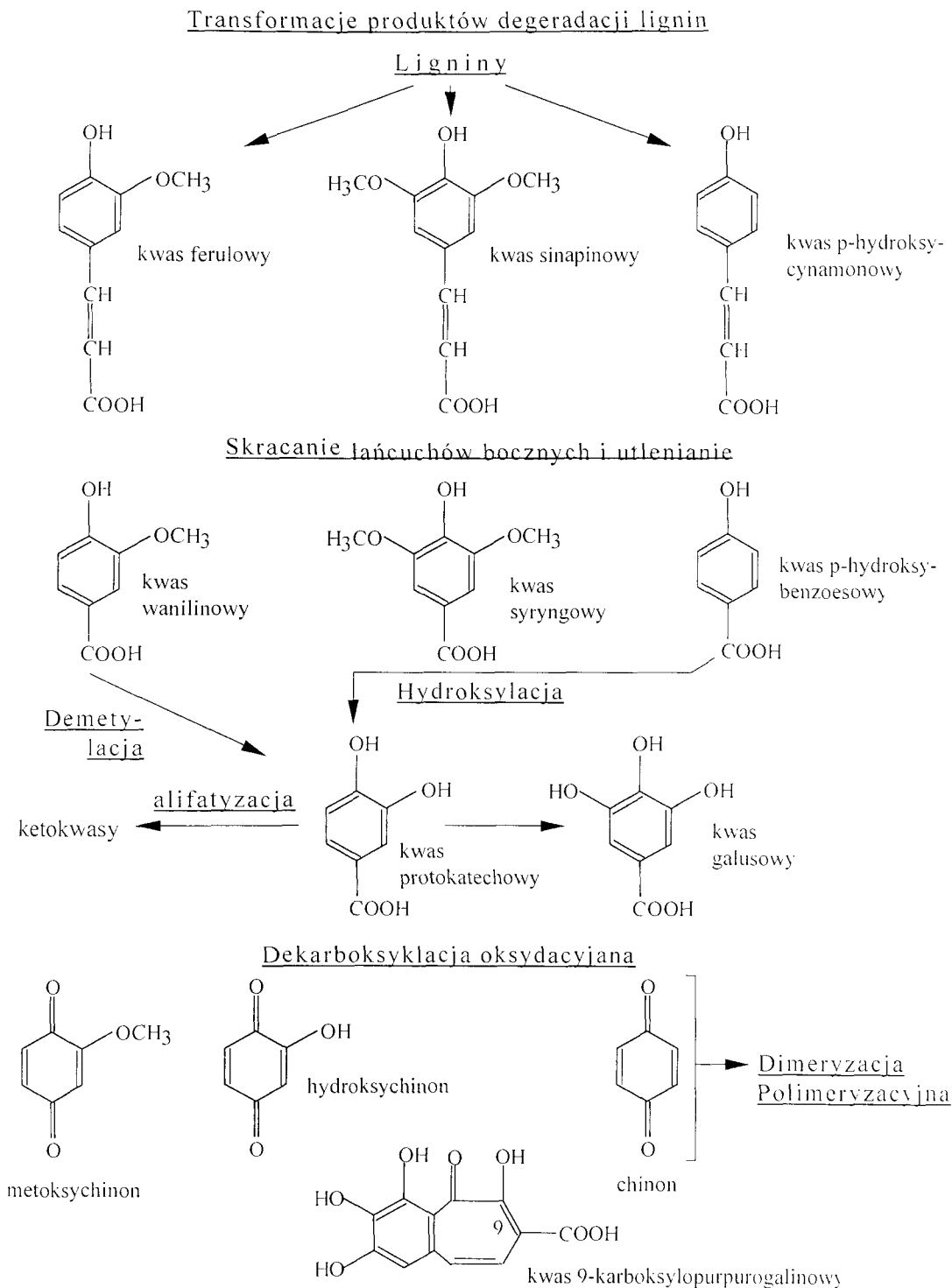
Rys. 3. Schemat procesu powstawania substancji humusowych (Flaig i inni 1975)

Z przytoczonych powyżej schematów (Rys. 2 i 3) oraz badań wielu autorów wynika, że pomimo iż udział węglowodanów w tworzeniu i budowie materii organicznej jest większy niż lignin to rola tych ostatnich jako substratu, z którego powstaje próchnica jest znacznie większa. Traktowanie lignin jako głównego substratu, z którego powstaje próchnica, bierze się stąd, że w ligninach obecne są w stanie gotowym podstawowe elementy, które znajdujemy w próchnicy. Ligniny są polimerami o budowie aromatycznej, których jednostki podstawowe, tzw. cegiełki fenylopropanowe, są pochodnymi fenylopropanu, zawierającymi jądro o budowie aromatycznej i boczne łańcuchy z trzema atomami węgla. Ligniny tworzone są w procesie drewnienia ściany komórkowej i są ściśle związane z innymi węglowodanami je inkrustującymi jak celuloza, hemiceluloza oraz białka i proteiny.

Wyzwolone za pomocą drobnoustrojów, a szczególnie grzybów i promieniowców z tkanek roślinnych, ligniny ulegają dalszym przemianom natury chemicznej i biologicznej. O kierunku przemian i zmianach w składzie pierwiastkowym lignin świadczą badania Flaiga z 1959 roku (cyt. za Lityńskim 1971) nad procesem humifikacji słomy z dodatkiem azotu mineralnego (NaNO_3) przez okres około 400 dni. Badania te jednoznacznie dowodzą, że w wyniku humifikacji lignin następuje wyraźny spadek ilości węgla i grup metoksyowych oraz wzrost zawartości tlenu i azotu. Węgiel jak wykazały dodatkowe badania z węglem radioaktywnym został wbudowany w metioninę i serynę komórek drobnoustrojów. Natomiast wzrost zawartości tlenu był wynikiem, zdaniem autora, tworzeniem się w procesie humifikacji grup karboksylowych.

Chemizm utleniania się lignin nie jest jednoznacznie określony, ponieważ ligniny nie są związkami o ściśle określonej strukturze. W ligninach drzew iglastych stwierdzono obecność waniliny, a w ligninach drzew liściastych, oprócz tego związku obecny jest aldehyd syryngowy. Charakterystycznym składnikiem lignin w roślinach jednorocznych jest p-oksybenzaldehyd (Flaig 1964). Według Braunsa (cyt. za Kinem 1971) ligniny są polimerem o łańcuchu różnej długości, prawdopodobnie rozgałęzionym o masie cząsteczkowej od 1000 do 10000 i więcej Da.

Jedną z dróg transformacji produktów degradacji lignin przedstawił Flaig w 1968 roku (Rys. 4).



Rys. 4. Produkty transformacji ligniny wg Flaiga (1968)

Analizując schemat należy stwierdzić, że głównymi reakcjami w procesie rozkładu lignin jest utlenianie i demetylacja, w wyniku których powstaje kwas protokatechowy i kwas galusowy. Rezultatem procesu utleniania i demetoksylacji jest powstawanie związków alifatycznych, w których obok grup karboksylowych tworzą się większe ilości grup fenolowych (–OH). Powstają zatem dwu- i polifenole, które zwłaszcza w środowisku zasadowym przekształcają się w odpowiednie pochodne chinonowe. W tworzeniu związków chinonowych na drodze reakcji kondensacji i polimeryzacji rodnikowej zasadniczą rolę odgrywają enzymy utleniające typu fenylooksydaz – peroksydaza i oksydaza polifenolowa. W wyniku sprzężonych ze sobą kilku wiązań nienasyconych (podwójnych) tworzą się silne chromoforowe układy chinoidowe, nadające między innymi barwę nowo powstałej cząsteczce, w której się znajdują. Dzięki tym procesom bezbarwna lignina przybiera barwę jasnożółtą, a w miarę zwiększania się ilości wytwarzanych i powiązanych ze sobą układów chinonowych ciemnieje.

Przemiany chemiczne lignin w warunkach glebowych zwiększają jej pojemność wymienną oraz wzrost jej stopnia zbuforowania wobec zasad. Wyjaśnia to zależność, że proces humifikacji zachodzi szybciej i pełniej w glebach zasobnych w wapń, aniżeli w glebach o odczynie kwaśnym. Podobne zależności stwierdzono obserwując chociażby zwiększone tempo humifikacji w ściółkach drzew liściastych zasobnych w składniki zasadowe, w porównaniu z stosunkowo wolnym tempem humifikacji ściółek leśnych drzew iglastych rosnących głównie na glebach kwaśnych (Dziadowiec 1990).

Charakterystycznym rysem humifikacji jest nie tylko samoutlenianie się lignin, ale również pojawienie się w jej drobinie azotu, którego pierwotnie ligniny nie zawierają. Według badań Mattsona i Koutler-Anderssona (cyt. za Lityńskim 1971) utleniając się ligniny posiadają zdolność przyłączenia do swej cząsteczki azotu w formie amoniaku lub aminokwasów. Utworzone tą drogą kompleksy lignino-amoniakalne są nadzwyczaj trwałe i zapobiegają stratom azotu na drodze wymywania. Godnym podkreślenia jest to, że azot zawarty w próchnicy ma wybitnie niejednorodny charakter. Efektem tego jest zróżnicowana podatność na mineralizację i łatwość przechodzenia w dostępny dla roślin azot amonowy. Najbardziej powszechny w literaturze jest pogląd, że główną rolę w stabilizacji związków aminowych odgrywają związki fenolowe lub chinony (Flaig 1966, Kononowa 1968). Azot może być złączony z pierścieniami cyklicznymi substancji humusowych i wtedy staje się trudnodostępny dla roślin lub może ulegać łatwo hydrolizie enzymatycznej do grup amidowych i aminowych. W wyniku kwaśnej hydrolizy może odłączyć się od kwasów huminowych 30-50% azotu w formie *L*-aminokwasów, pochodzących z białek oraz 5-10% azotu z aminocukrów (Marszewska-Zięmięcka 1974). Kwestią sporną wydaje się jedynie ilościowy udział różnych procesów do powstania określonych połączeń azotowych.

Do najważniejszych obecnie zalicza się połączenia związków azotowych z substancjami polifenolowymi i węglowodanami.

Inną z dróg wzbogacenia substancji humusowych w azot jest możliwość utworzenia pochodnych karboksylowych pirydyny. Droga tych przemian prowadzi poprzez reakcje demetylacji i oksydacji układów fenolowych z lignin oraz reakcji produktów tych przemian z amoniakiem (Bremner 1965).

Źródłem azotu może być również chityna. Polisacharyd ten wytwarzany jest jedynie na drodze biosyntezy przez grzyby (2,6-26,2% ich suchej masy, Marszewska-Ziemięcka 1974) oraz zwierzęta bezkręgowce (owady, dżdżownice, mięczaki). Ze zwierząt bezkręgowych na szczególną uwagę zasługują obecne w glebie dżdżownice. Według badań Ruschmanna (cyt. za Myśkowem 1966) mikroflora jelitowa dżdżownic jest reprezentowana głównie przez promieniowce oraz w mniejszym stopniu przez bakterie i grzyby, a z związków chemicznych w największym stopniu obecna jest celuloza i chityna. Ekskrementy dżdżownic, mimo iż są słabo napowietrzane, bogate są w amoniak i mineralne części gleby (Satchell 1971). Można stąd wnioskować, że biorą one bezpośrednio udział w rozkładzie materii organicznej w glebie.

Przez długi okres czasu uważano, że węglowodany nie biorą bezpośrednio udziału w procesie humifikacji. Dostające się do gleby węglowodany ulegają stopniowym przemianom stając się dla organizmów glebowych łatwo dostępnym źródłem węgla i energii. Jednak badania nad uczestnictwem węglowodanów prostych i złożonych w strukturze kwasów huminowych dowodzą, iż jest to substrat natury pośredniej (Kononowa 1968, Felbeck 1971, Marszewska-Ziemięcka 1974, Stevenson 1982, Tate 1987). Z wielu schematów często opartych na doświadczeniach „modelowych” wynika, że muszą one ulec najpierw hydrolizie do cukrów prostych np. glukozy. Z nich powstaje metyloglioksal (CH_3COCHO), który ulegając kondensacji tworzy związki o charakterze p-chinonów, z których po przyłączeniu azotu i polimeryzacji mogą powstać substancje podobne do kwasów humusowych.

Wynik rozkładu węglowodanów będzie zależał nie tylko od ich natury, ale od rodzaju działających nań drobnoustrojów oraz od warunków przebiegu procesu (dostępności tlenu, temperatura, pH itp.). Na przykład pospolity w roślinach cukier – glukoza może być przez bakterie i drożdże w warunkach beztlenowych fermentowany lub w warunkach tlenowych całkowicie mineralizowany. Metyloglioksal w obecności połączeń zawierających grupy aminowe może przechodzić w brunatne produkty tzw. melanoidy. Badania Endersa (cyt. za Marszewską-Ziemięcką 1974) wskazują, że metyloglioksal jako produkt rozkładu węglowodanów powstaje w warunkach zakłóconego metabolizmu drobnoustrojów.

Na początku wieku Maillard (cyt. za Kononową 1968) wykazał, że w reakcjach aminokwasów z cukrami redukującymi w podwyższonej temperaturze tworzą się bezpostaciowe produkty zawierające azot, które nazwał melaninami. Obecnie powstawanie melanin uważa się za złożony proces oksydacyjno-redukcyjny związany z tworzeniem się wielu produktów pośrednich. Według Drozdowej (cyt. za Kononową 1968) źródłem melanin w glebie są aminocukry pochodzące z drobnoustrojów oraz chityna. Proces przekształcenia chityny w nierozpuszczalne melaniny związany jest z wytworzeniem wielu produktów przejściowych jak: furfuroł, hydroksymetylofurfuroł, aldehydy, reduktory, substancje fluoryzujące. Związki te w reakcji z aminozwiązkami i amoniakiem przekształcają się w melaniny. Według Rudakowa (cyt. za Marszewską-Ziemięcką 1974) melaniny mogą też powstawać z kwasów uronowych poprzez ich reakcje z aminokwasami.

Zdaniem wielu autorów związki humusowe mogą tworzyć się również z garbników, flawonów, terpenów, barwników oraz metabolitów drobnoustrojów. Są one syntetyzowane, szczególnie przez grzyby glebowe z rodzajów *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusarium* oraz przez promieniowce z rodzaju *Streptomyces*.

W oparciu o dotychczasowe rozważania, można stwierdzić że drogi powstawania substancji humusowych w glebie są różne, a o kierunku procesów towarzyszących humifikacji materii organicznej decydują w głównej mierze czynniki kształtujące środowisko glebowe.

2.4. Struktura i właściwości substancji humusowych

Strukturą substancji humusowych zainteresowani są badacze od ponad 200 lat. W początkowym okresie, głównie za sprawą badań Berzeliusa, Hoppe–Seylera, Odena, Springera (cyt. za Gonetem 1993a), zajmowano się separacją substancji humusowych z gleb oraz klasyfikacją wydzielonych frakcji. Zastosowanie różnych rozpuszczalników nieorganicznych i organicznych, które bardziej lub mniej drastycznie oddziałują na glebę (NaOH, KOH, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaF, szczawian sodu, kwas mrówkowy i inne) pozwoliło na wyodrębnienie grup (frakcji) substancji humusowych. Kononowa (1968) w oparciu o badania własne oraz Tiurina, Scheffera, Springera i innych, dzieli próchnicę glebową na swoiste i nieswoiste substancje próchniczne. Swoiste substancje próchniczne, które są wysokocząsteczkowymi związkami i stanowią 25-90% próchnicy gleb, podzielono na frakcje, które nazwano: kwasy fulwowe, kwasy huminowe (a wśród nich: hymato-melanowe, szare i brunatne) oraz huminy. Do nieswoistych substancji próchnicznych należą związki o zdefiniowanej budowie i właściwościach (węglowodany, tłuszczoce, aminokwasy, garbniki i inne), które stanowią 10-15% próchnicy. Są one łatwo „atakowane” przez drobnoustroje glebowe i ulegają na ogół szybkim przemianom lub mineralizacji.

Według Goneta (1993a) trudności z określeniem struktury i własności substancji humusowych są powodowane głównie:

- komplikacjami związanymi z separacją substancji humusowych z gleb. Są one determinowane głównie charakterem ekstrahenta oraz przekonaniem, że materiał już wyizolowany z gleby i oczyszczony, nie jest w pełni tym samym, który występował w glebie przed jego ekstrakcją,
- charakterem chemicznym, który wiąże się z tym, że substancje humusowe powstają w skomplikowanym procesie humifikacji związanym z biochemiczną kondensacją i polimeryzacją produktów rozkładu resztek pochodzenia roślinnego, zwierzęcego oraz produktów przemian materii mikroorganizmów. Jest to mieszanina amorficznych, ciemno zabarwionych substancji o charakterze koloidalnym.

Wydzielenie w stanie „czystym” frakcji humusowych z gleb jest utrudnione, gdyż rzadko występują w stanie wolnym, zwykle w formie kompleksów mineralno-organicznych.

Spośród różnych właściwości jakie wykazują substancje humusowe, najbardziej charakterystyczne cechy to: barwa, charakter kwaśny oraz rozpuszczalność. Barwa ekstraktów humusowych pogłębia się w szeregu od kwasów fulwowych, przez kwasy huminowe do humin. Kwasy fulwowe posiadają barwę żółtawą lub czerwionawą, kwasy

huminowe brunatną, szarą i ciemnobrązową, a huminy zdecydowanie czarną. Wraz z zmieniającą się barwą obserwujemy zmiany właściwości chemicznych. Kwasy fulwowe wykazują właściwości silnie kwaśne, kwasy huminowe słabo kwaśne, natomiast huminy pozbawione są zupełnie charakteru kwaśnego. Zmiany kwasowości wiążą się ściśle z ich rozpuszczalnością. Kwasy fulwowe stanowią frakcję rozpuszczalną w wodzie, zasadach i kwasach mineralnych. Kwasy huminowe są rozpuszczalne w alkaliach, natomiast są nierozpuszczalne w warunkach kwaśnych ($\text{pH} < 2$), dlatego ulegają strąceniu po zakwaszeniu ekstraktu alkalicznego. Huminy należą do najmniej zbadanych substancji próchnicznych i stanowią frakcję nierozpuszczalną w alkaliach, kwasach, alkoholach oraz bromku acetylu.

Podział substancji humusowych na frakcje jest raczej umowny i opiera się na „surowej” technice laboratoryjnej. Istotną rolę odgrywa metoda jaka została użyta do poznania budowy i właściwości substancji humusowych. Komisarow i Łoginow (1967), Dubach i inni (1964), Mehta i inni (1963) uważają, że poszczególne frakcje składają się z cząsteczek o podobnej strukturze i różnią się tylko jej uporządkowaniem oraz masą cząsteczkową. Kwasy fulwowe są najmniej uporządkowane i mają stosunkowo najmniejszą masę cząsteczkową. Huminy mają największą masę cząsteczkową spośród substancji humusowych. Obecnie powszechnym staje się stwierdzenie, iż poszczególne frakcje stanowią układ heterogenicznych pokrewnych sobie związków organicznych. Różnią się one między sobą: masą cząsteczkową, liczbą grup funkcyjnych, stopniem dyspersji, kondensacji, polimeryzacji i innymi cechami.

Według Kononowej (1968) podstawową część substancji humusowych w glebie stanowią kwasy fulwowe i huminowe. Głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład kwasów humusowych są węgiel, wodór, tlen, azot oraz niewielka ilość siarki (0-2%). Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (w % masowych absolutnie suchej masy bezpopielnej) przedstawia się następująco: zawartość węgla waha się w granicach 50-60%, wodoru 3-6%, tlenu 30-35% oraz azotu 3,5-5,0%. W kwasach fulwowych węgiel stanowi 45-50%, wodór 3,5-5,0%, tlen 45-50%, azot 2,0-4,0%. Całkowita kwasowość kwasów fulwowych wynosi 900-1400 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ i jest znacznie wyższa niż kwasów huminowych (400-870 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$) (Stevenson 1982).

Zgodnie z powszechnie przyjętymi koncepcjami „typowa” cząsteczka kwasów humusowych, a w zasadzie „system substancji humusowych” (Bannick i Ziechmann 1991) zbudowana jest z miceli o charakterze polimerycznym, w skład której wchodzi:

- jądro strukturalne, którego rdzeń stanowi szkielet alkiloarylowy, zbudowany ze związków aromatycznych typu fenoli oraz związków zawierających azot w postaci cyklicznej (indol, pirymidyna, puryna i inne) jak i aminokwasów aromatycznych.

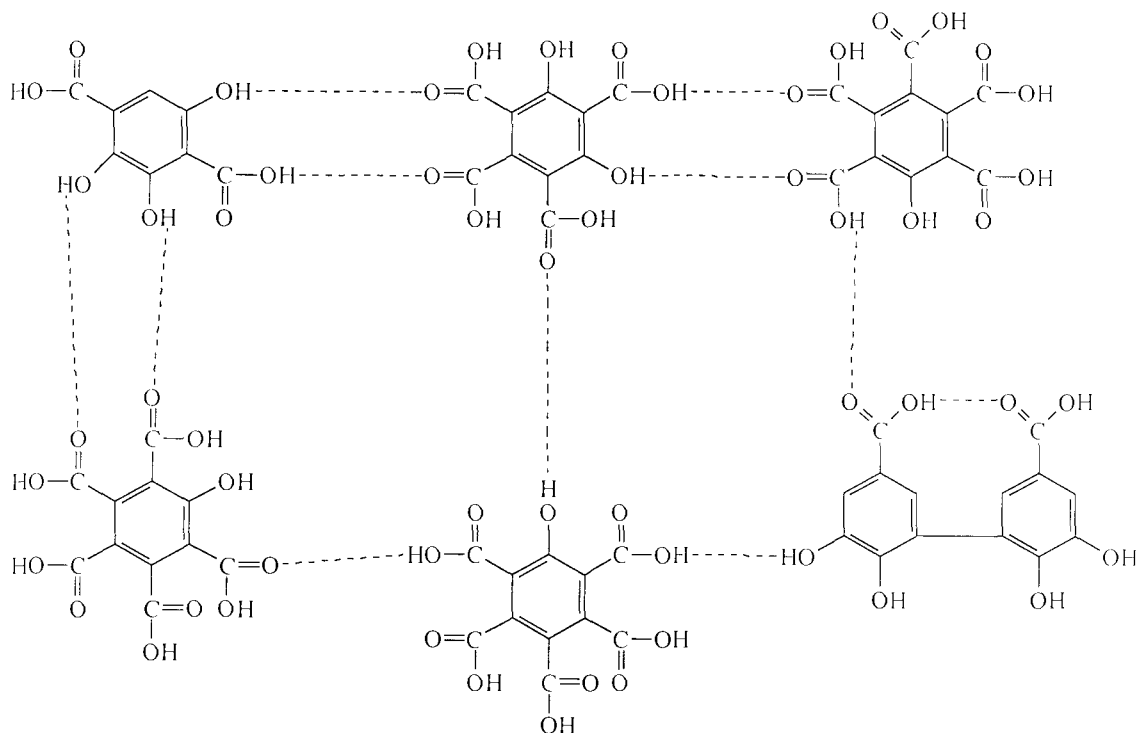
- struktury peryferyjne, zawierające grupy funkcyjne. Jako mostki służą oddzielne atomy ($-O-$, $-N=$) oraz grupy atomów ($=NH$, $=CH_2$) lub bezpośrednie wiązania między atomami węgla w pierścieniach aromatycznych typu ($C-C$). Do najczęściej obecnych grup funkcyjnych zaliczyć należy: karboksylową ($-COOH$), hydroksylową ($-OH$, fenolową i alkoholową), chinonową, metoksyłową ($-OCH_3$), karbonyłową ($=C=O$) i inne.

Według Stotta i innych (1990) oraz Flaiga i Beutelspachera (cyt. za Zawadzkiem 1999) kwasy huminowe stanowią wysokomolekularną i polidispersyjną mieszaninę związków typu polielektrolitów czyli są sferokolidami. Składają się z drobnych sferycznych cząstek kształtu kulistego o cechach, które pozwalają na łączenie się w łańcuchy, pierścienie i tworzenie agregatów przypominających kiście winogron. Średnica cząstek kwasów huminowych waha się od 8 do 10 nm. Badania Wegner (1995) dowodzą, że kształt cząstek kwasów humusowych zależy od stężenia, pH oraz siły jonowej rozpuszczalnika. Zarówno kwasy fulwowe jak i huminowe, w zależności od warunków, mogą występować w postaci cząstek o kształtach sferoidalnych lub linalnych. W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się teoria fraktalnej struktury substancji humusowych (Schnitzer i Khan 1978).

Na skutek powyższych uwarunkowań, zarówno skład oraz właściwości substancji humusowych posiadają charakter statystyczny, a modele struktury chemicznej prowadzą do konstrukcji schematów blokowych i hipotetycznych wzorów strukturalnych. Pomimo że w okresie ostatnich 50 lat zaproponowano wiele modeli budowy strukturalnej cząsteczek substancji humusowych, to dopiero wykorzystanie najnowszych metod fizycznych i chemicznych pozwoliło na przedstawienie schematów możliwie w pełni odzwierciedlających ich właściwości. Wszystkie proponowane schematy buduje trójczłonowa struktura: „jądro” aromatyczne, łańcuchy boczne (lub mostki) – głównie alifatyczne oraz grupy funkcyjne.

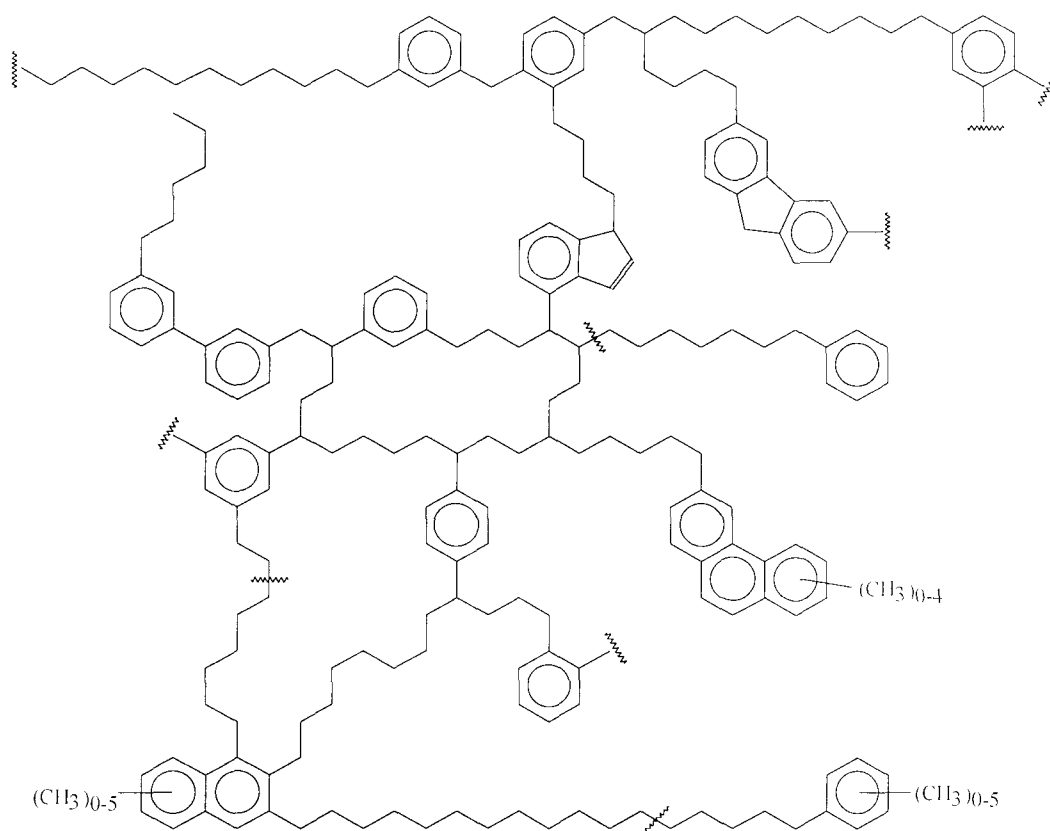
Obecnie za najbardziej prawdopodobny wzór strukturalny kwasów fulwowych przyjmuje się schemat opracowany przez Schnitzera i Khana w 1972 roku (Rys. 5).

Składa się on z osobnych, podstawionych pierścieni benzenowych połączonych w układ polimeryczny za pomocą wiązań wodorowych z grupami karboksylowymi i fenolowymi. W schemacie tym nie uwzględniono udziału azotu oraz reszt peptydowych, ale jednocześnie podkreślono istotną rolę grup $-COOH$ w strukturze cząsteczek.



Rys. 5. Model struktury kwasów fulwowych wg Schnitzera i Khana (1972)

Zastosowanie metody spektroskopii NMR umożliwiło zaproponowanie nowej struktury kwasów huminowych. Schemat struktury kwasów huminowych przedstawiony przez Schultena i innych w 1991 roku (Rys. 6) potwierdza ich strukturę sieciową. Podstawowy szkielet cząsteczki stanowią elementy alkilo – benzenowe, fenantrenowe i naftalenowe. Mogą się one łączyć wiązaniami z aminokwasami. Struktura taka jest giętka, a w wyniku degradacji wyodrębnione są kwasy benzenokarboksylowe jako główne produkty utleniania kwasów humusowych. Istotnym założeniem struktury kwasów huminowych w modelu Schultena i innych (1991) jest obecność licznych wolnych przestrzeni, które mogą pełnić funkcje ochronne np. dla enzymów, węglowodanów i innych biologicznie czynnych związków organicznych.



Rys. 6. Model struktury kwasów huminowych według Schultena i innych (1991)

Zapewne stosowanie coraz powszechniej nowoczesnych metod analitycznych jak: metody jądrowego rezonansu paramagnetycznego, techniki ^{13}C – CP/MAS, chromatografii i pirolizy sprzężonej z spektrometrią masową oraz innych, pozwoli na tworzenie kolejnych przybliżeń wzorów strukturalnych substancji humusowych.

2.5. Wpływ nawożenia na właściwości próchnicy

Na obszarze Polski występują głównie gleby mineralne o niewielkiej zawartości próchnicy (w 20 cm warstwie gleb 6-60 g/kg lub 18-180 t/ha) oraz gleby organiczne z dużymi zapasami substancji organicznej. O bilansie próchniczym oraz właściwościach substancji humusowych profilu glebowego, które zależą głównie od charakteru skały macierzystej i warunków bioekologicznych, decyduje produkcja masy roślinnej oraz aktywność biologiczna gleby. Badania Drozda (1978) oraz Goneta (1989b, 1997) i Dziadowiec (1990) jednoznacznie wykazują, że każdy typ gleb ma swoistą próchnicę różniącą się nie tylko składem jakościowym i ilościowym substancji próchnicznych, ale i formą wiązania ich z mineralną częścią gleby. Podobne zależności stwierdziła również Kononowa (1968) w swej rozległej charakterystyce próchnicy gleb Europy w ujęciu geograficznym i w różnych warunkach przebiegu procesu glebotwórczego.

Z licznych zestawień porównawczych cytowanych przez Kononową (1968), Schnitzera i Khana (1978), Orłowa (1974 i 1990) wynika, że różne warunki klimatyczne podczas procesu tworzenia się gleby powodują istotne różnice w budowie substancji próchnicznych.

O wpływie warunków klimatycznych na właściwości próchnicy najlepiej świadczą badania Orłowa i Birjukowej (1984). Wprowadzili oni pojęcie „okresu aktywności biologicznej” (OAB), który definiują jako okres roku najbardziej sprzyjający wegetacji roślin i aktywności mikrobiologicznej w glebie. Dla różnych rejonów i typów gleb Europy, autorzy stwierdzili dodatnią korelację między wartościami OAB a zawartością węgla organicznego w glebach (C), stopniem humifikacji próchnicy ($H = C_{kh}:C_{kf}$ stosunek zawartości węgla kwasów huminowych do węgla frakcji kwasów fulwowych) i absorbancją właściwą kwasów humusowych (E). Ujemna korelacja występuje pomiędzy wartościami OAB a zawartością lipidów w glebie. Najwyższe wartości C, H, E stwierdzono dla próchnicy gleb czarnoziemnych w strefie klimatu umiarkowanego o dostatecznej ilości opadów i stosunkowo wysokiej średniorocznej temperaturze. Do głównych czynników ograniczających tworzenie i kumulację próchnicy w glebie autorzy zaliczyli niskie temperatury (warunki gleb tundrowych i bielcowych) oraz niedostateczne opady (warunki gleb kasztanowych, buroziemów i szaroziemów).

Interesującą analizę zmian ilości ogólnego węgla organicznego (C_{org}) w glebach na skutek wprowadzenia na nich gospodarki rolnej, przedstawił Gonet (1997). Wyróżnił on trzy historycznie udokumentowane okresy kumulacji i przemian materii organicznej w profilu glebowym. Okres pierwszy tzw. ekologiczny jest kształtowany pod wpływem naturalnej szaty roślinnej, w określonych warunkach klimatycznych, tworząc głównie ekosystemy leśne i trawiaste. Efektem końcowym tego okresu jest osiągnięcie zawartości

próchnicy w glebie odpowiadającej stanowi równowagi dynamicznej. Okres drugi cechuje ekstensywna gospodarka rolnicza, co prowadzi do drastycznego obniżenia zawartości materii organicznej w glebie wskutek zniszczenia roślinności naturalnej, często za sprawą bezpośredniej działalności człowieka (pożary, brak stosowania nawożenia). W etapie tym ustala się nowy, zazwyczaj znacznie niższy, poziom zawartości próchnicy w glebie. Prowadzić on może do zaniechania opłacalnej produkcji rolniczej i wprowadzania planowej (ponowne zalesienia) lub naturalnej innej sukcesji roślinnej. Okres trzeci jest charakterystyczny dla intensywnej produkcji rolniczej. Wzrost lub spadek zawartości próchnicy, który generalnie nie przekracza 1% wartości średniej, powodowany jest głównie jednostronnym rodzajem produkcji w gospodarstwie (roślinna, zwierzęca), różnym poziomem zabiegów agrotechnicznych (np. nawożenie mineralne, organiczne, mieszane), rodzajem zmianowań oraz występowaniem czynników degradujących gleby (np. erozje).

Jak wynika z powyższych rozważań o zawartości próchnicy w glebie, jej właściwościach oraz o żyzności gleby decyduje dostarczana do gleby materia organiczna oraz warunki siedliska, w którym przebiega proces humifikacji. Śledzenie wpływu nawożenia na zmiany ilościowe i jakościowe próchnicy gleb jest możliwe jedynie w oparciu o materiał badawczy pochodzący z wieloletnich doświadczeń nawozowych (Myśków i Zięba 1982, Wiśniewski i Gonet 1986, Adamus i inni 1988, Gonet 1989b, Gonet i Wegner 1990). Wskaźnikami powszechnie stosowanymi w określaniu współdziałania nawożenia organicznego i mineralnego na właściwości gleb oraz układ gleba – roślina uprawna są:

- zawartości kwasów huminowych i fulwowych oraz ich stosunek ilościowy,
- skład pierwiastkowy kwasów humusowych,
- właściwości fizykochemiczne (gęstość optyczna, widma w podczerwieni itp.) kwasów humusowych.

Wyniki wielu statycznych doświadczeń nawozowych (Górski i Kuszelewski 1963, Myśków i Zięba 1982, Adamus i inni 1988, Gonet 1989b) jednoznacznie wykazały, że systematyczne wieloletnie nawożenie nawozami organicznymi (obornik, słoma, nawozy zielone, poplony ścierniskowe, komposty) zwiększa w glebie zawartość materii organicznej oraz wpływa istotnie na jej właściwości fizykochemiczne. Uwzględniając stosowane w wielu doświadczeniach rodzaje i dawki nawozów organicznych oraz mineralnych, zmianowanie roślin, najbardziej korzystne dla uzyskania właściwej „jakości” materii gleb użytkowych rolniczo jest stosowanie nawożenia gleby obornikiem i nawozami mineralnymi. Analiza wyników składu związków próchnicznych wskazuje, że próchnica gleb nawożonych obornikiem, w porównaniu z próchnicą gleb nawożonych wyłącznie

nawozami mineralnymi, ma wyższy udział frakcji kwasów huminowych oraz wyższą wartość stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych (Gonet i inni 1986, Gonet 1989b, Gonet i Wegner 1990). Zmianom tym towarzyszy również trwała tendencja do obniżenia zawartości frakcji humin oraz wzrostu wartości pH gleb.

Interesującym wskaźnikiem określającym jakość związków próchnicznych w glebie jest jej podatność na utlenianie w środowisku obojętnym. Zdaniem wielu autorów (Wiśniewski i Gonet 1986, Gonet 1989a, Gonet i Wegner 1990, Flis-Bujak i inni 1993 i 1995, Janowiak 1995) można stwierdzić, że próchnica gleb trwale nawożonych organicznie jest bardziej podatna na utlenianie. Należy sądzić, że poprzez dostarczanie do gleby świeżej masy organicznej (obornik, słoma, gnojowica) stwarzane są w glebie warunki do wyższej podatności próchnicy na procesy mineralizacji i zwiększoną ilość frakcji utleniających.

Z badań porównawczych prowadzonych przez Goneta (1989b), Goneta i Wegner (1990) Flis-Bujak i innych (1993 i 1995) nad wpływem zróżnicowanego nawożenia organicznego na właściwości kwasów huminowych wynika, że kwasy huminowe gleb trwale nie nawożonych, w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych obornikiem czy słomą, charakteryzują się wyższą zawartością węgla i niższą zawartością tlenu. Konsekwencją tych różnic są różnice wartości stosunku atomowego H:C. Oznaczone wartości stosunku atomowego H:C z gleb nawożonych obornikiem (w granicach 1,19-1,26) wyraźnie przewyższały wartości uzyskiwane dla kwasów huminowych z gleb trwale nienawożonych (1,11-1,23). Wykorzystując tezę Van Krevelena (1950), która mówi, że wartość stosunku atomowego H:C jest odwrotnie proporcjonalna do „aromatyczności” związków próchnicznych można wnioskować, że nawożenie obornikiem przyczynia się do wzrostu udziału struktur alifatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych i obniżenia stopnia skondensowania ich jądra. Jednocześnie nie stwierdza się istotnych różnic lub jednoznacznych tendencji zmian zawartości azotu, tlenu oraz wzajemnych stosunków atomowych N:C i O:C. Nieznaczna różnica wartości stosunku N:C czy O:C może być spowodowana składem chemicznym materiału organicznego dostarczonego do gleby, gatunkiem uprawianej rośliny oraz rodzajem użytkowania (monokultura – zmianowanie) (Gonet 1989b). Choć różnokierunkowe badania nad przemianami obornika w glebie i jego wpływ na jakość oraz budowę próchnicy są dość dobrze poznane, to rola innych nawozów organicznych jak: słoma, wermikomposty, nawozy zielone, resztki pozbiorowe jest w wielu kwestiach w literaturze przedmiotowej odmiennie interpretowana. Jako przykład można wymienić różnice opinii na temat roli słomy w kształtowaniu jakości próchnicy gleb. Według badań Oberlandera i Rotha (1975) ilość wbudowanego węgla w struktury kwasów huminowych i fulwowych w procesie humifikacji słomy jest równomierna. Wójcik-Wojtkowiak (1976) stwierdza, że humi-

fikacja słomy prowadzi do powstania głównie kwasów fulwowych, a w obecności nawożenia azotem w formie amonowej obserwowany jest przyrost zawartości kwasów huminowych. O złożoności i charakterze przemian węgla, wodoru, tlenu i azotu w cząsteczkach kwasów huminowych świadczą również badania Sotákovej (1981, 1982, 1983). W przeprowadzonym doświadczeniu inkubacyjnym nad rozkładem resztek poźniwnych pszenicy, jęczmienia, kukurydzy i lucerny w oparciu o wyniki składu pierwiastkowego, zawartości grup funkcyjnych i właściwości optycznych kwasów huminowych, autorka stwierdziła, że zawartość grup metoksylowych i wodorotlenowych była niższa w końcowym etapie humifikacji w porównaniu z próbkami kwasów huminowych z fazy początkowej. Ponadto stopień zmian i kierunek transformacji procesu humifikacji zależy przede wszystkim od składu chemicznego inkubowanych materiałów organicznych.

Zawartość grup metoksylowych w cząsteczkach kwasów huminowych jest o tyle istotna, że może być wskaźnikiem ich „dojrzałości”. Wysoka zawartość grup – OCH_3 jest charakterystyczna dla „niedojrzałych” nowo wytworzonych kwasów huminowych (Žigunow i Simakow 1977). Gomach i inni 1978, Kumada 1987, Imbar i inni 1990, Ramunni i inni 1994 uważają, że obecność wysokiej zawartości grup metoksylowych nowo powstałych kwasów huminowych wyróżnia również wysoka zawartość grup alkoholowych oraz niższa grup karboksylowych, fenolowych i ketonowych.

Z uwagi na to, że próchnica jest źródłem energii dla wielu procesów biologicznych zachodzących w glebach, istotnym jest ustalenie zmian jej stanu energetycznego. Do metod pozwalających określić zasoby energetyczne próchnicy oraz zmiany jej stanu energetycznego pod wpływem różnych czynników należą kalorymetria i derywatografia. Najważniejszymi doniesieniami z tego zakresu badań są prace: Dziadowiec (1979) na temat energetyki procesu humifikacji ściółek leśnych oraz Goneta (1989b) dotycząca wpływu nawożenia gleb na właściwości kwasów huminowych. Dziadowiec (1979) otrzymała wyższe wartości ciepła spalania dla kwasów huminowych pochodzących z materiałów słabiej zhumifikowanych sugerując, że bardziej prawdopodobny jest proces obniżenia się ciepła spalania substancji humusowych wraz ze wzrostem ich stopnia humifikacji. Autorka stwierdza ponadto, że kwasy fulwowe charakteryzują się niższymi wartościami ciepła spalania niż kwasy huminowe oraz to, że związki próchnicze w glebie powstają w procesach egzoergicznym a proces humifikacji związany jest ze wzrostem kaloryczności materiału humifikowanego. Wyniki uzyskane przez Goneta (1989b) oraz Goneta i Wegner (1993a i 1993b) wskazują, że najwyższymi wartościami ciepła spalania (20,2 - 22,5 kJ/g) charakteryzowały się próbki kwasów huminowych z gleb trwale nienawożonych. Kwasy huminowe gleb nawożonych obornikiem wyróżnia nie tylko niższa zawartość węgla, wyższa wartość stosunku H:C, ale również zdecydowanie niższa

wartość ciepła spalania oraz energii aktywacji termicznego rozkładu zarówno części alifatycznej jak i aromatycznej. Część aromatyczna kwasów huminowych z gleb nawożonych obornikiem posiadała wyraźnie dwuczęściową budowę, co było rejestrowane na krzywych DTA i DTG. Wskazuje to zdaniem autorów, na to, że nawożenie obornikiem sprzyja tworzeniu w kwasach huminowych specyficznych struktur aromatycznych.

Kwasom huminowym pochodzącym z obiektów nawożonych obornikiem odpowiadały przeważnie większe straty masy w zakresie niskotemperaturowym (do około 350°C) niż w wysokotemperaturowym (około 500°C), w porównaniu z kwasami huminowymi z obiektów bez nawożenia i nawożonymi mineralnie. Jeżeli przyjąć, że stosunek strat masy w zakresie niskotemperaturowym do strat masy w zakresie wysokotemperaturowym, tzw. wskaźnik Z, może świadczyć o „alifatyczności” kwasów huminowych (Babarina i inni 1978) to można wnioskować, że nawożenie obornikiem przyczynia się do alifatyzacji kwasów huminowych gleb nawożonych organicznie.

Preparaty kwasów huminowych z gleb nawożonych (obornik, obornik + słoma) w porównaniu z kwasami huminowymi innych wariantów doświadczeń wyróżnia nieco wyższa wartość stosunku O:C oraz wartość stopnia utleniania wewnętrznego ω .

Ponieważ kwasy humusowe są mieszaniną związków o budowie chemicznej i właściwościach zmieniających się w szerokim zakresie, podstawową metodą ich poznania jest spektrometria. Widma w podczerwieni kwasów huminowych charakteryzują się występowaniem wielu pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych 400-4000 cm^{-1} . Ich występowanie uwarunkowane jest obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych różnych jednostek strukturalnych i grup funkcyjnych (Kononowa 1968, Orłow 1970). Charakterystyka widm w podczerwieni kwasów huminowych z próbek gleb wieloletnich doświadczeń nawozowych, badanych przez Goneta (1989b), Goneta i Wegner (1990), Goneta i innych (1986) wskazuje, że zasadnicze różnice występują z zakresie pasm absorpcyjnych: 2920-2960 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} (grupy metylowe i metylenowe), 1460 cm^{-1} (obecność estrów i kwasów karboksylowych), 1230-1280 cm^{-1} (obecność fenoli, kwasów i estrów) oraz 1030-1080 cm^{-1} (obecność polisacharydów). Analiza widm pozwala wnioskować, że widma kwasów z gleb nawożonych obornikiem w porównaniu z innymi pozostałymi wariantami nawożenia posiadają silniej zaznaczony charakter alifatyczny (1030-1080 cm^{-1}). Według Flis-Bujak (1978) i Drozda (1978) absorpcja w tym zakresie jest spowodowana obecnością grup $-\text{OCH}_3$ i alkoholi. Orłow (1974 i 1990) i Stevenson i Goh (1971) przypisują ją obecności polisacharydów. Niezależnie od szczegółowej interpretacji można przyjąć, że występowanie zwiększonej intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie 1030-1080 cm^{-1} związane jest z dopływem świeżej masy organicznej do gleby. W miarę postępowania procesu rozkładu materiału organicznego intensywność tych pasm zmniejsza się aż do ich całkowitego zaniku. Widma kwasów

huminowych wyseparowanych z kompostowanych materiałów roślinnych charakteryzują się większą różnorodnością grup funkcyjnych (Kononowa 1968, Aleksandrowa i Nowickij 1978) jak i również większym udziałem struktur alifatycznych w porównaniu z kwasami huminowymi gleb (Gomach i inni 1978, Kalembasa i inni 1994). Kalembasa i inni (1994) analizując widma kwasów huminowych wydzielonych z wermikompostów różnego pochodzenia wskazali, że ich właściwości są zbliżone do właściwości kwasów wydzielonych z gleb brunatnych.

Do metod uzupełniających charakterystykę substancji humusowych należą badania absorpcji ich roztworów w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-VIS). Widma UV-VIS typowych kwasów huminowych charakteryzuje kształt linii monotonicznej malejącej. Porównując chemiczną budowę i właściwości optyczne kwasów huminowych różnego pochodzenia liczni badacze cytowani przez Kononową (1968) stwierdzili, że bardziej „młode” pod względem chemicznym kwasy huminowe odznaczają się mniejszą gęstością optyczną w porównaniu z kwasami „dojrzałymi”. Przyczyną tych prawidłowości jest duża kondensacja jądra aromatycznego w „dojrzałych” kwasach huminowych i przewaga łańcuchów bocznych w kwasach bardziej „młodych”. W widmach UV-VIS kwasów huminowych pochodzących z humifikowanego materiału roślinnego Kononowa i Aleksandrowa (1973) stwierdziły obecność maksimów w zakresie 275-280 nm oraz 400 nm, których intensywność malała w miarę postępu procesu humifikacji, przy czym maksimum występujące w zakresie 400 nm autorki uzależniły od zawartości chlorofili. Dobrym kryterium określającym właściwości optyczne kwasów huminowych jest stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 465 i 665 nm (stosunek $A_{4/6}$). Jak podkreślają autorzy wielu opracowań, różnice wartości $A_{4/6}$ wywołane są różnym stopniem kondensacji aromatycznego jądra kwasów huminowych lub średnią masą cząsteczkową (Chen i inni 1977, Kumada 1985). Jak donoszą Schnitzer i Khan (1972) wysoka absorpcja roztworów kwasów huminowych gleb w świetle widzialnym jest wynikiem zwiększenia ilości węgla w jądrze kwasów huminowych, w stosunku do węgla w połączeniach alifatycznych, ogólnej ilości węgla w kwasach huminowych oraz ich masy molowej. Z badań przeprowadzonych przez Schnitzera (Chen i inni 1977 oraz Schnitzer i Khan 1978) wynika, że wartość stosunku $A_{4/6}$ maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej, procentowej zawartości węgla oraz ilości kwasów karboksylowych w badanych kwasach huminowych. Kononowa (1968) przyjmuje, że im mniejsza jest wartość stosunku $A_{4/6}$, tym większy jest stopień kondensacji pierścieni aromatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych. Stąd powszechnie przyjmuje się, że ze wzrostem stopnia skondensowania jądra aromatycznego i wzrostem ich masy cząsteczkowej wzrasta gęstość optyczna, a maleje wartość $A_{4/6}$. Kononowa (1968) dowodzi, że niskie wartości tego stosunku, poniżej pięciu, wskazują na wysoki stopień kondensacji kwasów huminowych, natomiast

wartość wyższa niż pięć świadczy o niskim stopniu kondensacji o przewodze struktur alifatycznych nad cyklicznymi w ich budowie. Aleksandrowa (1980) badając masy cząsteczkowe kwasów huminowych powstałych w wyniku rozkładu resztek roślinnych uzyskała wartość średnich mas cząsteczkowych odpowiadające takim jakie charakteryzują kwasy huminowe z gleb darniowo-bielicowych. Dotychczasowe badania wskazują, że „młode” kwasy huminowe, związane między innymi z wprowadzeniem do gleby świeżej masy organicznej (obornik, słoma, resztki pozbiorowe, wermikomposty), charakteryzują się niższymi wartościami absorpcji A_{465} oraz wyższymi wartościami stosunku $A_{4/6}$ w porównaniu z kwasami humusowymi gleby (Gomah i inni 1978, Aleksandrowa 1980, Sotáková 1983, Gonet i Dębska 1993, Dębska 1996, Kalembasa i inni 1994, Ramunni i inni 1994). Otrzymane prawidłowości odnoszą się również do kwasów huminowych z gleb nawożonych obornikiem, które cechują się „chemiczną młodością”, niską aromatycznością oraz niską masą cząsteczkową w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych mineralnie lub nienawożonych. (Gonet 1989b, Gonet i Wegner 1993a i 1993b). Dębska (1996), poddając inkubacji różne resztki roślinne zmieszane z glebą brunatną przez okres 360 dni, otrzymała następujące wartości $A_{4/6}$ alkalicznych roztworów kwasów huminowych: z gleby brunatnej (bez dodatków) – 3,80, gleby zmieszanej z resztkami z lucerny – 3,95, z kukurydzy – 4,17, z pszenicy – 4,46. Biorąc pod uwagę różne parametry kwasów huminowych autorka uszeregowala resztki roślinne według szybkości z jaką ulegały procesom humifikacji następująco: lucerna > kukurydza > pszenica.

Kumada (1985 i 1987) zaawansowanie procesu humifikacji wiąże z wartością współczynnika $\Delta \log K$. Jeżeli wartość ta maleje, to zwiększa się stopień humifikacji kwasów huminowych. Autor na podstawie przebiegu widm kwasów huminowych w zakresie UV-VIS wydziela trzy podstawowe typy współczynnika $\Delta \log K$: typ A – do którego zalicza kwasy huminowe o wysokim stopniu humifikacji, dla których $\Delta \log K$ wynosi do 0,6, typ B – o wartościach $\Delta \log K$ od 0,6 do 0,8 oraz typ Rp – do którego zalicza kwasy o wartościach współczynnika od 0,8 do 1,1.

Reasumując można stwierdzić, że właściwości oraz stopień i kierunek przemian w cząsteczkach kwasów huminowych zależy przede wszystkim od składu chemicznego materii organicznej wprowadzonej do gleby i warunków w jakich przebiega proces humifikacji, tak w warunkach polowych jak i laboratoryjnych (temperatura, wilgotność). Główną przyczyną różnic jest zapewne wzajemne oddziaływanie nawożenia, zasobności obecnej w glebie materii organicznej i jej aktywności mikrobiologicznej (Myśków i Zięba 1982, Myśków i inni 1986).

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Materiał i metody badań

Doświadczenie inkubacyjne wykonano w wazonach z tworzywa sztucznego o pojemności 30 dm³ i średnicy 30 cm, wypełnionych materiałem glebowym, zagłębionych na polu równo z powierzchnią gruntu. Wazonny napełniono dwoma warstwami materiału glebowego. Warstwę 0-20 cm sporządzono przez zmieszanie materiału glebowego z nawozami organicznymi w dawkach zwiększających zawartość węgla organicznego o około 10 g/kg gleby według schematu:

Wariant	Materiał inkubowany
0	gleba bez dodatków (wariant kontrolny)
1O	gleba + obornik (100 kg + 10 kg)
2S	gleba + słoma + NH ₄ NO ₃ (100 kg + 2 kg + 0,014 kg N)
3E	gleba + wermikompost (100 kg + 8,3 kg)
4OS	gleba + obornik + słoma + NH ₄ NO ₃ (100 kg + 5 kg + 1 kg + 0,007 kgN)
5ES	gleba + wermikompost + słoma + NH ₄ NO ₃ (100 kg + 4,15 kg + 1 kg + 0,007 kgN)

Warstwę 20-35 cm stanowił materiał jak w wariancie „0”. Wazonny były napowietrzane przy użyciu perforowanych rurek plastikowych. Do inkubacji zastosowano: materiał glebowy pobrany z warstwy ornej gleby płowej (o uziarnieniu piasku gliniastego lekkiego), obornik bydłowy, słomę pszenicy jarej oraz wermikompost wyprodukowany z obornika i torfu przetworzonego przez dżdżownicę kalifornijską *Eisenia fetida* (Sav.). W wariantach ze słomą zastosowano dodatek nawozów azotowych w celu korelacji wartości stosunku C:N. Skład chemiczny substratów, które posłużyły do sporządzenia materiałów do inkubacji przedstawiono w tabeli 5.

Doświadczenie założono jesienią 1991 r., w 3 powtórzeniach dla każdego terminu pobrania próbek. W ciągu trwania doświadczenia glebę w wazonach utrzymywano w formie czarnego ugoru. Próbkę do analiz pobrano jesienią 1992 i 1994 roku, każdorazowo likwidując jeden zestaw wazonów.

Tabela 5.

Podstawowe właściwości chemiczne gleby i nawozów organicznych

Materiał inkubowany	Corg	Nt	P	C:N	C:P	PH w H ₂ O	PH w KCl
	g/kg s.m.						
gleba	5,8	0,53	0,10	10,9	71,3	6,2	5,7
obornik bydlęcy	312	31	12,5	10,1	24,8	7,8	7,4
słoma pszenicy	412	5,1	2,2	80,8	187,3	n.o.	n.o.
wermikompost	212	14,9	9,9	14,2	22,4	6,6	6,4

n.o. – nie oznaczono

Pojemniki z glebą wymieszaną z nawozami organicznymi umieszczono w miejscowości Trzszczyn oddalonej o 3 km od stacji meteorologicznej Mochelek. z której dane meteorologiczne za okres badań październik 1991 – październik 1994 są następujące:

Okres badań	Miesiące												Średnio rocznie
	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
Temperatura °C													
1991/1992	8.2	3.9	0.0	-0.2	2.0	3.6	7.8	14.1	19.1	20.4	20.9	13.5	9.4
1992/1993	5.4	3.9	-0.2	0.2	-0.7	1.7	9.4	17.3	15.5	16.7	16.4	11.7	8.1
1993/1994	8.0	-2.0	1.8	1.8	-3.5	3.9	9.2	12.6	15.9	22.7	19.2	14.2	8.6
Opady mm													
1991/1992	18	22	35	8	10	57	13	41	25	27	12	21	289
1992/1993	19	41	28	38	16	16	9	19	64	71	50	95	466
1993/1994	3	28	66	54	13	57	16	67	44	7	28	68	451

Materiał glebowy z wazonów rozdzielono na dwie warstwy (0-20 cm i 20-35 cm), wysuszono na powietrzu, roztarto i przesiano przez sита o średnicy oczek 1 mm i 0.1 mm w celu podziału na dwie frakcje: gruboziarnistą (0.1-1.0 mm) i drobnoziarnistą (<0.1 mm). W dalszej części pracy próbki frakcji gruboziarnistej oznaczono "φ>0.1 mm", a drobnoziarnistej "φ<0,1 mm".

W analizowanym materiale oznaczono:

- **zawartość węgla organicznego (Corg)** metodą Alena (Gonet 1990),
- **zawartość azotu ogółem (Nt)** metodą Kjeldahla (Mocek i inni 1997),
- **podatność na utlenianie** (Łoginow i inni 1993),
- **skład grupowy materii organicznej oraz ekstrakcję kwasów huminowych** zmodyfikowaną metodą Schnitzera (Schnitzer i Skinner 1968). Kolejne etapy ekstrakcji kwasów huminowych z jednoczesnym oznaczaniem składu grupowego wykonano następująco:
 - *dekalcytacja* 0,05M H₂SO₄. Stosunek próbki do roztworu kwasu wynosił jak 1:10. Po 24 godzinach roztwór odwirowano, a z roztworu po dekalcytacji pobrano próbkę, w której po uprzednim zobojętnieniu 1M NaOH oznaczono zawartość Corg metodą Tiurina (frakcja F1). Materiał glebowy przemyto wodą destylowaną do odczynu obojętnego i odwirowano.
 - *ekstrakcja kwasów humusowych*. Osad po dekalcytacji zalano 0,5M NaOH w stosunku jak przy dekalcytacji. Ekstrakcję prowadzono 24 godziny, okazjonalnie mieszając, po czym odwirowano ekstrakt kwasów humusowych. Z alkalicznego roztworu zawierającego kwasy huminowe (KH) i kwasy fulwowe (KF) pobrano próbkę, w której po zobojętnieniu 2M H₂SO₄ oznaczono zawartość węgla metodą Tiurina (frakcja KH+KF).
 - *wytrącanie kwasów huminowych*. Otrzymany ekstrakt alkaliczny zakwaszono 3M H₂SO₄ do pH=2,0 a następnie po 24 godzinach odwirowano. Z roztworu zawierającego kwasy fulwowe pobrano próbkę, w której po zobojętnieniu 2M NaOH do pH=7 oznaczono zawartość węgla metodą Tiurina (frakcja KF). Osad stanowiły kwasy huminowe. Zawartość węgla frakcji kwasów huminowych (KH) obliczono z różnicy zawartości frakcji KH+KF i frakcji KF. Zawartość węgla frakcji humin (H) obliczono z różnicy między zawartością Corg w próbce gleby i zawartością pozostałych frakcji. Skład grupowy materii organicznej przeliczono i wyrażono w procentach węgla organicznego w glebie.
 - *oczyszczanie kwasów huminowych*. Otrzymany osad kwasów huminowych zalewano trzykrotnie mieszaniną HCl-HF w plastikowych naczyniach i odwirowano. Wyekstrahowane kwasy huminowe przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na chlorki i liofilizowano.

Dla wyseparowanych kwasów huminowych wykonano analizy:

- **składu pierwiastkowego** autoanalizatorem CHN-2400 firmy Perkin-Elmer. Zawartość tlenu (a właściwie O + S) wyliczono z różnicy uzyskanej z sumowania zawartości C, H, N i wartości 100%. Wyniki składu pierwiastkowego przedstawiono w procentach atomowych w przeliczeniu na substancję bezpopielną. Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono stopień utlenienia wewnętrznego według wzoru (Żdanow 1965)

$$\omega = \frac{2O + 3N - H}{C}$$

gdzie: C, H, O, N – zawartość węgla, wodoru, tlenu i azotu w procentach atomowych.

- **widm w podczerwieni (IR)** spektrometrem IR-M80 firmy Carl Zeiss Jena. Widma kwasów huminowych w podczerwieni wykonano w zakresie 400-4000 cm⁻¹, dla tabletek 3 mg KH w 800 mg KBr. Na podstawie widm w podczerwieni, tj. szerokości, intensywności, obecności (względnie braku) określonych pasm absorpcyjnych, określono różnice w strukturze cząsteczek kwasów huminowych (Stevenson i Goh 1971, Orłow 1974 i 1990, Żigunow i Simakow 1977, Gomach i inni 1978, Gonet 1989b, Kalembasa 1994).

- **właściwości spektrometryczne w zakresie UV-VIS** spektrometrem Lambda 20 firmy Perkin Elmer. Widma w zakresie promieniowania widzialnego wykonano dla 0.02% roztworów kwasów huminowych w 0,1M NaOH. Pomiar widm w zakresie UV wykonano po rozcieńczeniu próbek wyjściowych 0,1M NaOH w stosunku 1:6.

Na podstawie wyznaczonych wartości absorbancji przy długościach fal: 280 nm (A₂₈₀), 400 nm (A₄₀₀), 465 nm (A₄₆₅), 600 nm (A₆₀₀) i 665 nm (A₆₆₅) 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 464 i 665 nm

ΔlogK = log A₄₀₀ – log A₆₀₀ (Kumada 1987).

Analizę statystyczną wyników wykonano metodą analizy wariancji, wykorzystując program komputerowy ANALWAR opracowany i udostępniony przez Prof. dr. hab. F. Rudnickiego i dr. K. Kotwicę z Katedry Ogólnej Uprawy Roli i Roślin WR ATR.

W opracowaniu statystycznym doświadczenia przyjęto jako czynnik I – warianty nawożenia (0, 1O, 2S, 3E, 4OS, 5ES), czynnik II – różnice w stopniu rozdrobnienia próbek glebowych (gruboziarnista φ>0,1 mm i drobnoziarnista φ<0,1 mm) oraz czynnik III – czas trwania inkubacji materiałów organicznych w glebie (lata 1992-1994).

3.2. Omówienie wyników

3.2.1. Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem w glebie

Zawartość węgla (Corg) i azotu (Nt) oznaczono w analizowanych w całości próbek gleby (z warstwy 0-20 cm - tabela 6, z warstwy 20-35 cm – tabela 7) oraz w próbkach rozfrakcjonowanych na frakcję grubą ($\phi > 0.1\text{mm}$) i drobną ($\phi < 0.1\text{mm}$) (z warstwy 0-20 cm – tabela 9, z warstwy 20-35 cm - tabela 10).

Zgodnie z planem doświadczenia, zawartość węgla (Corg) w próbkach gleb z dodatkami nawozów w warstwie 0-20 cm (w 1991 r.) była o około 10 g/kg wyższa, niż w próbce gleby nienawożonej. Niewielkie rozbieżności od wartości założonych zostały spowodowane procedurą techniczną mieszania gleby z nawozami podczas zakładania doświadczenia. W ciągu trzech lat zanotowano znaczne ubytki węgla organicznego w glebach, różne – w zależności od rodzaju dodanego nawozu organicznego. Po pierwszym roku doświadczenia (rok 1992, tabela 8) w glebach, gdzie zastosowano nawożenie organiczne, straty materii organicznej wyrażone w % wyjściowej zawartości Corg wyniosły 20,8-38,8%, natomiast wyrażone w % ilości dodanej materii organicznej – 31,8-62,8% (przy założeniu, że mineralizacji ulega materiał organiczny dodany w postaci nawozu). Po trzech latach doświadczenia (rok 1994, tabela 8) straty materii organicznej wyrażone w % dodanej materii organicznej (w % Corg dodanego) wahały się, w zależności od zastosowanego nawozu, od 58,1% do 83,8%. Z zastosowanych nawozów najszybciej mineralizacji ulegały: słoma (2S) i obornik (1O), a najwolniej nawóz wytworzony na bazie wermikompostu (3E). Znamiennym jest, że mieszanka słomy i obornika (4OS), uległa wolniej mineralizacji niż każdy ze składników osobno.

Straty azotu ogółem (Nt) w glebach, co do wartości bezwzględnych, były mniejsze niż straty Corg i wyniosły w pierwszym roku od 5,2% zawartości wyjściowej (wariant 3E) do 22,9% (wariant 2S), a po trzech latach doświadczenia od 16,2% (wariant 3E) do 47,5% (wariant 2S). Straty azotu były zależne od rodzaju zastosowanego nawozu organicznego i podobne do strat związków węgla. W tabeli 8 nie przedstawiono wyników obliczeń strat azotu wyrażonych w procentach azotu dodanego do gleby w momencie założenia doświadczenia, gdyż był dodawany zarówno w formie nawozów organicznych, jak i uzupełniającego nawożenia w formie mineralnej.

Analiza statystyczna wyników wykazała, że po trzech latach zawartość azotu w glebie nawożonej słomą nie różniła się istotnie od zawartości azotu ogółem w glebie obiektu kontrolnego (tabela 6). Test istotności różnic zawartości węgla organicznego i azotu ogółem wskazuje, że mineralizacja węgla organicznego następuje głównie

w pierwszym roku po zastosowaniu nawożenia organicznego, a azotu – w drugim i trzecim roku po zastosowaniu nawożenia (wyniki analizy wariancji dla II czynnika).

Opisane powyżej zmiany zawartości Corg i Nt w glebach determinowały zmiany wartości stosunku C:N. Wartość tego stosunku w glebie obiektu kontrolnego praktycznie nie zmieniła się w czasie trwania doświadczenia i wynosiła około 11. Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby spowodowało wzrost wartości stosunku C:N do 14.3-16.2 (tabela 6). Po pierwszym roku doświadczenia wartość tego stosunku znacznie zmalała (11.3 - 12.7) i była bliska wartości C:N w glebie obiektu kontrolnego. Na skutek specyficznej szybkości mineralizacji związków węgla i azotu, po trzecim roku wartość stosunku C:N w glebach nawożonych nawozami organicznymi wzrosła, z wyjątkiem gleby nawożonej wermikompostem (tabela 6). W konsekwencji, różnice wartości C:N były istotne w pierwszym etapie doświadczenia, a najbardziej zbliżone do gleby wariantu kontrolnego - dla gleby nawożonej wermikompostem (3E).

W tabeli 7 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości Corg i Nt w glebie, w warstwie 20-35 cm. Analiza statystyczna wyników nie wykazała istotnych różnic otrzymanych wyników, a więc brak wpływu wszystkich czynników doświadczenia (nawożenia i czasu trwania doświadczenia). Na tej podstawie można przyjąć, że w warunkach doświadczenia nie następowała migracja substancji humusowych do głębszych warstw gleby, ale również mineralizacja materii organicznej w tej warstwie gleby była bardzo ograniczona. Niewielkie fluktuacje wyników oznaczeń można wiązać z błędami oznaczeń analitycznych.

W tabelach 9 i 10 przedstawiono wyniki oznaczeń węgla organicznego i azotu ogółem we frakcjach granulometrycznych gleby. Zawartość Corg w glebach była determinowana wniesionymi nawozami organicznymi oraz tempem ich mineralizacji w glebie, lecz również rozkładała się w różny sposób w zależności od średniej średnicy ziaren materiału glebowego. Analiza statystyczna wykazała, że wniesiona materia organiczna przede wszystkim akumulowana jest w drobnej frakcji gleby ($\phi < 0.1$ mm). O ile zawartość Corg w grubej frakcji ($\phi > 0.1$ mm) wynosiła średnio 6.4 g/kg, to w drobnej frakcji ($\phi < 0.1$ mm) zawartość Corg wynosiła średnio 13.7 g/kg.

Podobne zależności stwierdzono dla zawartości azotu ogółem (Nt). Frakcja drobna ($\phi < 0.1$ mm) była prawie dwukrotnie bogatsza w azot niż frakcja gruba (odpowiednio 1.08 g/kg i 0.55 g/kg). Należy podkreślić, że nie stwierdzono istotnych różnic zawartości Nt w zależności od stosowanego nawożenia. Zawartość Nt była wprawdzie średnio wyższa w próbkach gleb z wariantów gdzie zastosowano nawozy organiczne, ale analizę statystyczną przeprowadzono w układzie porównawczym: rok 1992 (pierwszy rok po zastosowaniu nawozów) – rok 1994 (trzeci rok). Wyniki uwzględniające rok założenia doświadczenia omówiono wcześniej.

Ekstremalnie wysokie wartości stosunku C:N zanotowano dla materii organicznej frakcji drobnej gleby nawożonej słomą: po pierwszym roku – 15.7, po trzecim roku – 16.4. Średnia wartość stosunku C:N w glebie nawożonej słomą (14,3) była istotnie wyższa w porównaniu z wartością tego stosunku w glebie obiektu kontrolnego (11,3) i nawożonego obornikiem (11,9).

W tabeli 10 zestawiono wyniki oznaczeń zawartości Corg i Nt we frakcjach granulometrycznych gleb w warstwie 20-35 cm. Jak omówiono wcześniej, zarówno nawożenie, jak i czas trwania doświadczenia nie wpływały istotnie na zmiany zawartości węgla organicznego i azotu ogółem w głębszej warstwie gleby. Czynnikiem różnicującym zawartość Corg i Nt okazała się wielkość frakcji ziarnowych. Zarówno materia organiczna wyrażona zawartością Corg jak i zawartość Nt rozkładała się nierównomiernie we frakcjach grubszej i drobnej. Frakcja drobna ($\phi < 0,1$ mm) była bogatsza w węgiel i azot niż frakcja gruba ($\phi > 0,1$ mm), i to prawie trzykrotnie. Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic wartości stosunku C:N omawianych frakcji.

Tabela 6.

Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem w warstwie gleby 0-20 cm

Wariant	1991 rok			1992 rok			1994 rok		
	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N
	g/kg			g/kg			g/kg		
0	5,8	0,53	10,9	5,7	0,53	10,8	5,8	0,52	11,1
1O	14,5	0,91	15,9	9,2	0,81	11,3	8,0	0,65	12,3
2S	14,6	0,90	16,2	8,9	0,70	12,7	7,2	0,47	15,2
3E	15,5	1,08	14,3	12,2	1,03	11,9	9,8	0,91	10,8
4OS	14,6	0,91	16,0	9,3	0,81	11,5	9,0	0,63	14,4
5ES	15,1	0,98	15,4	10,3	0,87	11,8	8,6	0,66	13,0

I czynnik - wartości średnie			
Wariant	Corg	Nt	C:N
0	5,8	0,53	10,9
1O	10,5	0,79	13,3
2S	10,3	0,69	14,9
3E	12,5	1,01	12,4
4OS	11,0	0,78	14,1
5ES	11,3	0,82	13,8
NUR	4,07	0,200	3,00

II czynnik - wartości średnie			
Rok	Corg	Nt	C:N
1991	13,3	0,88	15,1
1992	9,3	0,79	11,7
1994	8,1	0,64	12,6
NUR	2,27	0,112	1,70

Tabela 7.

Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem w warstwie 20-35 cm.

Wariant	1991 rok			1992 rok			1994 rok		
	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N
	g/kg			g/kg			g/kg		
0	5,8	0,53	10,9	5,6	0,53	10,7	5,8	0,53	10,9
1O	5,8	0,53	10,9	5,6	0,51	11,0	5,8	0,54	10,7
2S	5,8	0,53	10,9	5,7	0,54	10,5	5,7	0,53	10,7
3E	5,8	0,53	10,9	5,5	0,53	10,2	5,7	0,48	11,8
4OS	5,8	0,53	10,9	5,7	0,52	10,9	6,0	0,53	11,3
5ES	5,8	0,53	10,9	5,7	0,53	10,9	5,7	0,53	10,8

Analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic wyników dla wszystkich czynników doświadczenia.

Tabela 8.

Straty węgla organicznego i azotu ogółem w warstwie gleby 0-20 cm

Wariant	1992 r.			1994 r.		
	w % Corg w 1991r.	w % Corg dodanego	w % Nt w 1991r.	w % Corg w 1991r.	w % Corg dodanego	w % Nt w 1991r.
0	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
1O	36,6	60,4	11,1	45,0	75,5	29,0
2S	38,8	62,8	22,9	50,7	83,8	47,5
3E	20,8	31,8	5,2	36,5	58,1	16,2
4OS	35,9	58,2	10,7	37,7	62,7	30,8
5ES	32,3	50,9	11,9	43,3	70,0	33,0

n.o. – nie oznaczono

Tabela 9.

Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem we frakcjach granulometrycznych
(warstwa gleby 0-20 cm)

Wariant	Frakcja ϕ mm	1991 rok			1992 rok			1994 rok		
		Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N
		g/kg			g/kg			g/kg		
0	>0,1	3,6	0,34	10,6	3,5	0,33	10,6	3,5	0,32	11,0
	<0,1	10,7	0,96	11,1	10,5	0,94	11,2	10,4	0,84	12,4
1O	>0,1	nie oznaczano			5,3	0,49	10,9	5,1	0,38	13,3
	<0,1	nie oznaczano			17,6	1,51	11,7	14,3	1,23	11,6
2S	>0,1	nie oznaczano			6,9	0,64	10,8	4,9	0,35	14,1
	<0,1	nie oznaczano			13,4	0,85	15,7	12,2	0,74	16,4
3E	>0,1	nie oznaczano			10,9	1,06	10,3	8,4	0,81	10,4
	<0,1	nie oznaczano			15,2	0,97	15,7	13,9	1,12	12,4
4OS	>0,1	nie oznaczano			6,3	0,53	11,8	7,0	0,46	15,2
	<0,1	nie oznaczano			16,0	1,43	11,2	13,5	0,99	13,6
5ES	>0,1	nie oznaczano			8,4	0,71	11,8	6,4	0,46	14,0
	<0,1	nie oznaczano			14,3	1,20	11,9	13,5	1,11	12,2

I czynnik – wartości średnie			
Wariant	Corg	Nt	C:N
0	7,0	0,61	11,5
1O	10,6	0,90	11,8
2S	9,4	0,65	14,5
3E	12,1	0,99	12,2
4OS	10,7	0,85	12,6
5ES	10,6	0,87	12,2
NUR	2,96	n.i.	2,30

II czynnik – wartości średnie			
Frakcja	Corg	Nt	C:N
>0,1 mm	6,4	0,55	11,6
<0,1 mm	13,7	1,08	12,7
NUR	1,03	0,145	0,80
III czynnik – wartości średnie			
Rok	Corg	Nt	C:N
1992	10,7	0,89	12,0
1994	9,4	0,73	12,9
NUR	1,03	0,145	0,80

Tabela 10.

Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem we frakcjach granulometrycznych
(warstwa gleby 20-35 cm)

Wariant	Frakcja ϕ mm	1991 rok			1992 rok			1994 rok		
		Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N	Corg	Nt	C:N
		g/kg			g/kg			g/kg		
0	>0,1	3,6	0,34	10,6	3,6	0,35	10,3	3,7	0,32	11,4
	<0,1	10,7	0,96	11,1	10,8	1,00	10,8	10,5	0,96	10,9
1O	>0,1	jak w wariancie „0”			3,6	0,38	9,4	3,5	0,34	10,3
	<0,1	jak w wariancie „0”			11,3	1,00	11,3	10,9	0,99	11,0
2S	>0,1	jak w wariancie „0”			3,8	0,32	11,9	3,7	0,34	10,8
	<0,1	jak w wariancie „0”			10,4	1,09	9,6	10,6	1,01	10,6
3E	>0,1	jak w wariancie „0”			3,8	0,40	9,6	3,7	0,32	11,6
	<0,1	jak w wariancie „0”			10,9	1,00	10,9	10,5	0,88	12,0
4OS	>0,1	jak w wariancie „0”			3,7	0,32	11,6	3,8	0,30	12,7
	<0,1	jak w wariancie „0”			10,0	0,97	10,4	11,0	1,05	10,5
5ES	>0,1	jak w wariancie „0”			3,7	0,38	9,7	3,7	0,35	10,7
	<0,1	jak w wariancie „0”			11,3	0,95	11,9	9,8	0,90	10,9

I czynnik – wartości średnie			
Wariant	Corg	Nt	C:N
0	7,1	0,66	10,7
1O	7,3	0,68	10,7
2S	7,1	0,69	10,3
3E	7,2	0,65	11,1
4OS	7,1	0,66	10,7
5ES	7,1	0,64	11,1
NUR	n.i.	n.i.	n.i.

II czynnik – wartości średnie			
Frakcja	Corg	Nt	C:N
>0,1mm	3,7	0,34	10,9
<0,1mm	10,7	0,98	10,9
NUR	0,44	0,038	n.i.
III czynnik – wartości średnie			
Rok	Corg	Nt	C:N
1992	7,3	0,68	10,7
1994	7,1	0,65	10,9
NUR	n.i.	n.i.	n.i.

3.2.2. Podatność materii organicznej na utlenienie

Stosunkowo prostą metodą oznaczenia podatności materii organicznej gleb na utlenienie, a pośrednio na mineralizację, jest poddanie próbki gleby na utlenianie roztworem manganianu (VII) potasu w środowisku kwaśnym (Loginow i inni 1993). Zawartość tzw. węgla utlenionego w warunkach stosowanej metody (wyrażoną w % Corg) przedstawiono w tabeli 11.

Badania wykazały, że materia organiczna gleby do której wprowadzono nawozy organiczne, bez względu na wielkość frakcji ziarnowej, posiadała wyższe wartości określające podatność na utlenianie niż materia organiczna gleby wariantu kontrolnego. Należy zaznaczyć, że między podatnością na utlenianie materii organicznej gleb z dodatkiem nawozów organicznych nie stwierdzono istotnych różnic: średnio 15.7% Corg gleby wariantu kontrolnego oraz 18,6-21.6% Corg gleb z nawozami organicznymi było podatne na utlenienie.

Istotnie zróżnicowana była podatność na utlenianie materii organicznej akumulowanej we frakcjach ziarnowych: grubej i drobnej. Wraz ze wzrostem rozdrobnienia materiału glebowego podatność materii organicznej na utlenianie była mniejsza. Generalnie taką zależność stwierdzono niezależnie od materiału organicznego wprowadzonego do gleby. Średnio 21.5% Corg zawartego we frakcji ziarnowej ($\phi > 0.1$ mm) było podatne na utlenianie w warunkach metody, a tylko 17.2% Corg zawartego we frakcji drobnej ($\phi < 0.1$ mm).

W ciągu trzech lat trwania doświadczenia, w miarę przebiegu procesów transformacji wprowadzonych do gleby materiałów organicznych, zanotowano zmniejszenie podatności materii organicznej na chemiczne utlenianie, i to zarówno tej zawartej we frakcji ziarnowej grubej ($\phi > 0.1$ mm), jak i we frakcji drobnej ($\phi < 0.1$ mm). Średnio, w 1992 r. podatność materii organicznej gleb na utlenianie wynosiła 21.8% Corg, a w 1994 r. 16,9% Corg. Największy spadek wartości tego parametru stwierdzono w glebie, w której zastosowano wermikompost ze słomą (frakcja $\phi > 0.1$ mm, z 31.2% do 15.5% Corg) oraz słomę (frakcja $\phi > 0.1$ mm, z 29.5% do 20.8% Corg). Stosunkowo stabilna w okresie trwania doświadczenia była materia organiczna gleby obiektu bez nawożenia organicznego.

Jak wcześniej przedstawiono w rozdziale 3.2.1. (tabela 6) zasoby Corg (wyrażone w g/kg gleby) nie były równo zgromadzone w różnych frakcjach uziarnienia. Próchnica w większym stopniu była akumulowana we frakcji drobniejszej niż grubszej gleb. Biorąc pod uwagę rozmieszczenie Corg (w g/kg) w glebie można stwierdzić, że zasoby materii organicznej podatnej na utlenianie zgromadzone we frakcji drobnej były większe niż we frakcji grubej oraz większe w glebach nawożonych materiałem organicznym, niż w glebie

nie nawożonej. Jest to konsekwencją zarówno większych zasobów Corg we frakcji drobnej niż grubej, jak również większej zawartości Corg w glebie po zastosowaniu nawozów organicznych. Porównując zawartość węgla organicznego w glebie z zawartością jego frakcji podatnej na utlenienie można stwierdzić, że średnio około 20% związków węgla była podatna na utlenienie.

Tabela 11.

Podatność materii organicznej gleby (warstwa 0-20 cm) na utlenienie

Wariant	Fracja (ϕ – mm)	1992		1994	
		Zawartość węgla utlenionego w % Corg	Ilość węgla utlenionego w g/kg gleby	Zawartość węgla utlenionego w % Corg	Ilość węgla utlenionego w g/kg gleby
O	>0,1	18,2	0,64	14,9	0,52
	<0,1	15,6	1,64	14,1	1,46
1O	>0,1	23,8	1,27	21,1	0,62
	<0,1	21,4	3,37	15,7	2,24
2S	>0,1	29,5	1,40	20,8	1,03
	<0,1	18,2	2,45	18,0	2,19
3E	>0,1	23,9	2,61	18,6	1,56
	<0,1	19,3	2,93	15,8	2,19
4OS	>0,1	20,8	1,37	19,3	1,35
	<0,1	20,5	3,27	13,6	1,85
5ES	>0,1	31,2	2,62	15,5	0,99
	<0,1	19,1	2,73	15,6	2,10

I czynnik – wartości średnie	
Wariant	% Corg
0	15,7
1O	20,5
2S	21,6
3E	19,4
4OS	18,6
5ES	20,4
NUR	3,27

II czynnik – wartości średnie	
Fracja	% Corg
>0,1 mm	21,5
<0,1 mm	17,2
NUR	1,47
III czynnik – wartości średnie	
Rok	% Corg
1992	21,8
1994	16,9
NUR	1,47

3.2.3. Skład frakcyjny materii organicznej

Skład frakcyjny materii organicznej: zawartość frakcji rozpuszczalnej w 0,05M H_2SO_4 (F1), kwasów huminowych (KH), kwasów fulwowych (KF) oraz humin (H), wyrażony w % Corg przedstawiono w tabelach 12-13, a wyniki analizy statycznej w tabeli 14.

Wprowadzenie nawozów organicznych do wierzchniej warstwy gleby (0-20 cm) spowodowało niewielki wzrost udziału (w puli Corg) frakcji humin oraz istotne zmniejszenie udziału frakcji kwasów fulwowych. Jednak udowodnione statystycznie różnice stwierdzono jedynie między udziałem frakcji kwasów fulwowych w próbkach gleby nawozonej obornikiem (1O, średnio 16,6% Corg), wermikompostem (3E, 17,2%) oraz wermikompostem i słomą (5ES, 17,5%), a udziałem tej frakcji w próbkach gleb obiektu kontrolnego (0, 25,2% Corg). Wartości stosunku zawartości kwasów huminowych do kwasów fulwowych w próbkach gleb nawożonych były średnio wyższe niż w glebie wariantu kontrolnego, lecz udowodnione różnice statystyczne stwierdzono jedynie dla próbek gleb nawożonych obornikiem oraz wermikompostem i słomą. Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby spowodowało wzrost wartości stosunku KH:KF, co było skutkiem obniżenia udziału frakcji kwasów fulwowych, przy praktycznie nie zmienionym udziale frakcji kwasów huminowych.

Decydującym czynnikiem różnicującym skład frakcyjny próchnicy było uziarnienie. Niezależnie od wariantu doświadczenia, próchnica frakcji grubszej ($\phi > 0,1$ mm), charakteryzowała się większym udziałem kwasów huminowych oraz frakcji kwasów fulwowych, niż próchnica frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm). We frakcji $< 0,1$ mm kumulowana była materia organiczna, w której przeważała frakcja humin (H). Analiza statystyczna wykazała również istotność interakcji II i III czynnika doświadczenia (frakcji ziarnowej i czasu trwania doświadczenia, wyniki nie zostały ujęte w tabeli 14). Zawartość kwasów fulwowych w frakcji grubej była wyższa w próbkach w 1992 r. niż w 1994 r., odwrotną zależność zanotowano dla zawartości kwasów fulwowych we frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm) – tabela 12.

Skład frakcyjny materii organicznej gleb nie zmieniał się istotnie w czasie trwania doświadczenia (tabela 14, brak istotnych różnic dla III czynnika), z wyjątkiem najbardziej labilnej frakcji (F1) ekstrahowanej z próbek gleb 0,05M H_2SO_4 . Zawartość tej frakcji była istotnie niższa w próbkach pobranych w 1994 r. (średnio 2,7% Corg) niż w próbkach pobranych na początku doświadczenia (średnio 3,5% Corg).

W ciągu trzech lat po wniesieniu nawozów organicznych do gleby nie stwierdzono istotnych zmian składu frakcyjnego próchnicy w warstwie 20-35 cm (tabela 13 i 14 – brak istotnego wpływu nawożenia – I czynnik i terminu pobrania próbek – III czynnik). Skład frakcyjny próchnicy warstwy 20-35 cm, podobnie jak w wierzchniej warstwie gleby (0-20 cm), uzależniony był istotnie od uziarnienia. Próchnica frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm) charakteryzowała się istotnie wyższym udziałem frakcji kwasów fulwowych, niższym humin oraz niższą wartością stosunku KH:KF, niż próchnica frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm).

Skład frakcyjny materii organicznej (warstwa gleby 0-20 cm)

Wariant	Frakcja ϕ mm	1992 rok										1994 rok			
		F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF		
		% Corg										% Corg			
0	>0,1	5,7	24,1	30,5	54,6	39,7	0,79	2,6	26,3	28,1	54,4	43,0	0,94		
	<0,1	3,2	22,7	21,0	43,7	53,1	1,08	2,6	24,3	21,2	45,5	51,9	1,15		
10	>0,1	4,1	27,3	19,5	46,8	49,1	1,40	2,9	26,1	17,3	43,4	53,7	1,51		
	<0,1	2,7	22,7	14,4	37,1	60,2	1,55	2,1	21,4	15,3	36,7	61,2	1,40		
2S	>0,1	3,8	27,0	20,6	47,6	48,6	1,31	4,0	32,8	19,2	52,0	44,0	1,71		
	<0,1	3,4	23,1	19,1	42,2	54,4	1,21	3,3	24,8	19,5	44,3	52,4	1,27		
3E	>0,1	3,1	19,7	18,6	38,3	58,6	1,06	2,7	34,0	18,0	52,0	45,3	1,89		
	<0,1	3,3	18,7	15,1	33,8	62,9	1,23	1,7	19,6	17,1	36,7	61,6	1,15		
40S	>0,1	4,3	34,9	29,2	64,1	31,6	1,20	2,4	20,5	19,1	39,6	58,0	1,07		
	<0,1	3,2	21,3	17,4	38,7	58,1	1,24	2,5	14,8	19,8	34,6	62,9	0,75		
5ES	>0,1	2,6	32,7	17,9	50,6	46,8	1,83	3,0	34,1	15,4	49,5	47,5	2,21		
	<0,1	2,8	31,3	17,8	49,1	48,1	1,78	2,2	29,1	19,0	48,1	49,7	1,54		

Skład frakcyjny materii organicznej (warstwa gleby 20-35 cm)

Wariant	Frakcja ϕ mm	1992 rok										1994 rok										
		% Corg					KH:KF					% Corg					KH:KF					
		F1	KH	KF	KH+KF	H	F1	KH	KF	KH+KF	H	F1	KH	KF	KH+KF	H	F1	KH	KF	KH+KF	H	
0	>0.1	5,6	23,6	29,7	53,3	41,1	0,79	4,2	24,6	30,8	55,4	40,4	0,80									
	<0.1	3,2	22,1	20,5	42,6	54,2	1,08	3,3	22,8	20,1	42,9	53,8	1,13									
10	>0.1	2,7	24,5	31,2	55,7	41,6	0,78	4,0	22,3	28,9	51,2	44,8	0,77									
	<0.1	2,0	24,0	20,3	44,3	53,7	1,18	2,8	20,3	19,3	39,6	57,6	1,05									
2S	>0.1	3,6	22,8	31,3	54,1	42,3	0,73	3,5	21,8	32,3	54,1	42,4	0,67									
	<0.1	2,4	21,4	22,7	44,1	53,5	0,94	2,8	23,0	20,2	43,2	54,0	1,14									
3E	>0.1	2,4	24,3	31,8	56,1	41,5	0,76	3,3	23,2	34,2	57,4	39,3	0,68									
	<0.1	2,2	25,1	24,3	49,4	48,4	1,03	2,9	22,4	19,1	41,5	55,6	1,17									
40S	>0.1	2,7	26,2	35,1	61,3	36,0	0,73	3,4	23,5	30,7	54,2	42,4	0,77									
	<0.1	3,5	24,5	24,5	50,0	46,5	1,00	2,4	21,4	19,7	41,1	56,5	1,09									
5ES	>0.1	4,9	22,8	33,6	56,4	38,7	0,68	4,6	22,8	29,6	52,7	42,7	0,77									
	<0.1	3,0	21,4	20,9	42,3	54,7	1,02	2,8	26,6	21,3	47,9	49,3	1,25									

Wyniki analizy wariacji składu frakcyjnego materii organicznej

Warstwa 0-20 cm										Warstwa 20-35 cm										
I czynnik - wartości średnie										I czynnik - wartości średnie										
Wariant	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	Wariant	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	Wariant	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF
0	3,5	24,4	25,2	49,6	46,7	0,99	0	4,1	23,3	25,3	48,6	47,4	0,95	10	2,9	22,8	25,0	47,7	49,4	0,95
10	3,0	24,4	16,6	41,0	56,1	1,47	2S	3,1	22,3	26,6	48,9	48,1	0,87	3E	2,7	23,8	27,4	51,1	46,2	0,91
2S	3,6	26,9	19,6	46,5	49,9	1,38	4OS	3,0	23,9	27,5	51,7	45,4	0,90	5ES	3,8	23,4	26,4	49,8	46,4	0,93
3E	2,7	23,0	17,2	40,2	57,1	1,33	NUR	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.							
4OS	3,1	22,9	21,4	44,3	52,7	1,07														
5ES	2,7	31,8	17,5	49,3	48,0	1,84														
NUR	n.i.	n.i.	6,18	n.i.	n.i.	0,407														
II czynnik - wartości średnie										II czynnik - wartości średnie										
Frakcja	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	Frakcja	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	Termin	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF
>0,1mm	3,4	28,3	21,1	49,4	47,1	1,41	>0,1 mm	3,7	23,5	31,6	55,2	41,1	0,74	1992r.	3,2	23,6	27,2	50,8	46,0	0,89
<0,1mm	2,8	22,8	18,1	40,9	56,4	1,28	<0,1mm	2,8	22,9	21,1	44,1	53,2	1,09	1994r.	3,3	22,9	25,5	48,4	48,2	0,94
NUR	n.i.	3,64	2,15	5,49	6,00	n.i.	NUR	0,57	n.i.	2,28	3,20	3,42	0,081	NUR	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
III czynnik - wartości średnie										III czynnik - wartości średnie										
Termin	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF	Termin	F1	KH	KF	KH+KF	H	KH:KF							
1992r.	3,5	25,5	20,1	45,6	50,9	1,31	1992r.	3,2	23,6	27,2	50,8	46,0	0,89							
1994r.	2,7	25,7	19,1	44,8	52,5	1,38	1994r.	3,3	22,9	25,5	48,4	48,2	0,94							
NUR	0,74	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	NUR	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.							

3.2.4. Skład pierwiastkowy kwasów huminowych

Podstawową cechą związków humusowych jest ich skład pierwiastkowy (Kononowa 1968, Orłow 1970, Schnitzer i Khan 1978). Wyniki analiz składu pierwiastkowego KH wyseparowanych z próbek gleb wierzchniej warstwy (0-20 cm), wartości stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego przedstawiono w tabelach 15-17. Z próbek gleb warstwy 20-35 cm nie ekstrahowano kwasów huminowych, ponieważ w czasie trwania doświadczenia nie stwierdzono w nich istotnych zmian zawartości węgla organicznego (rozdział 3.2.1).

Wprowadzanie do gleby nawozów organicznych nie spowodowało udowodnionych statystycznie zmian zawartości węgla, azotu i tlenu w kwasach huminowych (tabela 17, wartości średnie dla I czynnika). Najniższą zawartość węgla i wodoru, a najwyższą tlenu i azotu stwierdzono w KH z gleby obiektu kontrolnego. Stwierdzono również brak istotnych różnic między wartościami stosunków atomów H:C, O:C i N:C. Statystycznie udowodnione różnice stwierdzono tylko dla zawartości wodoru w kwasach huminowych (między zawartością w próbkach kwasów huminowych z gleb z dodatkiem obornika i/lub słomy a zawartością w próbce gleby bez dodatku nawozów) oraz dla wartości stosunku atomowego O:H (między zawartością w próbkach kwasów huminowych z gleb wariantów 1O i 2S oraz 0). Brak istotnych statystycznie różnic wynika najprawdopodobniej z zastosowanej metody analizy wariancji (dla doświadczeń bezpowtórzeniowych). Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby istotnie zróżnicowało jednak wartości stopnia utleniania (ω) obliczonego według wzoru Żdanowa (1965). Kwasy huminowe z gleb nawożonych, niezależnie od rodzaju zastosowanego nawozu organicznego, charakteryzowały się istotnie niższymi wartościami ω , w porównaniu z KH gleb obiektu kontrolnego. Najniższe wartości (średnio) tego parametru posiadały KH z gleby nawożonej obornikiem (0,028), a najwyższe z gleby nienawożonej (0,138).

Wyniki analiz zamieszczone w tabelach 15-17 wykazują, że kwasy huminowe wchodzące w skład materii organicznej frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm) istotnie różnią się od kwasów huminowych frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm). Kwasy huminowe frakcji ziarnowej $> 0,1$ mm posiadały istotnie wyższą zawartość węgla i wodoru, a niższą tlenu i azotu, w porównaniu z KH frakcji $\phi < 0,1$ mm (tabela 17). Różnice te były szczególnie widoczne w przypadku kwasów huminowych wyekstrahowanych z gleby nawożonej obornikiem (1O – tabela 15). Konsekwencją zróżnicowania zawartości węgla, azotu, wodoru i tlenu w kwasach huminowych było zróżnicowanie wartości stosunków atomowych O:C, O:H i N:C. Generalnie KH wyekstrahowane z frakcji drobnej, w porównaniu z KH wyekstrahowanym z frakcji grubej gleby charakteryzowały się wyższymi wartościami

parametrów N:C oraz O:C, O:H i ω , a więc tych, które wyrażają stopień utlenienia cząsteczek kwasów huminowych.

Parametrem, którego wartości najwyraźniej różnicują kwasy huminowe, jest stopień utlenienia wewnętrznego (ω). Średnio, wartość ω dla KH z frakcji $<0,1$ mm wynosiła 0,132, natomiast dla KH z frakcji gleby $>0,1$ mm – 0,014. Szczególnie niskimi wartościami ω charakteryzowały się kwasy huminowe wyekstrahowane z gleb nawożonych materiałem organicznym, z frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm) w 1992 r., a więc z gleb zawierających materiał organiczny słabo zhumifikowany (tabela 16). Niezależnie od wyseparowanego materiału organicznego, KH wyekstrahowane w 1992 r. z tej frakcji ziarnowej posiadały również niskie wartości stosunków atomowych O:C (0,44) oraz O:H (0,37).

Kwasy huminowe frakcji drobnej były relatywnie bogatsze w azot, niż kwasy huminowe zawarte we frakcji grubej, odpowiednio zawartość N w kwasach huminowych wynosi średnio 2,97% i 2,73%, a wartości stosunku atomowego N:C 0,084 i 0,076 (tabela 17).

Trzecim czynnikiem doświadczenia był czas rozkładu materiału organicznego w glebie. Kwasy huminowe wyekstrahowane z gleb po 3 latach doświadczenia (w 1994 r.) charakteryzowały się, w porównaniu z KH wyekstrahowanymi z gleb w 1992 r., niższą zawartością wodoru, a wyższą zawartością tlenu. Wartości stosunków atomowych O:C i O:H były w związku z tym istotnie wyższe (tabela 17). Wyniki sugerują, że w procesie transformacji materiału organicznego świeżo wprowadzonego do gleby powstają kwasy huminowe o wyższym stopniu utlenienia, o czym świadczą wartości ω . Wartości tego parametru były istotnie wyższe dla kwasów huminowych wyekstrahowanych z gleb w 1994 r., niż w 1992 r. Różnice te były większe dla kwasów huminowych z frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm) niż drobnej ($\phi < 0,1$ mm). Sugeruje to, że w początkowym stadium rozkładu, słabo rozdrobniony materiał organiczny zawiera kwasy huminowe o niskim stopniu utlenienia wewnętrznego.

Tabela 15.

Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (warstwa 0-20 cm) [w % atomowych]

Wariant	Frakcja ϕ (mm)	1992 rok					1994 rok				
		C	H	O	N		C	H	O	N	
0	>0,1	35,42	42,48	19,99	2,92		35,16	42,59	19,42	2,83	
	<0,1	35,18	42,39	19,42	3,02		35,09	42,99	18,83	3,09	
10	>0,1	36,51	44,43	16,37	2,69		35,75	43,84	17,63	2,78	
	<0,1	34,90	42,59	19,73	2,77		35,10	42,86	19,09	2,95	
2S	>0,1	35,78	44,46	17,03	2,72		35,53	43,08	18,56	2,84	
	<0,1	35,28	43,47	18,03	3,13		35,11	42,54	19,41	2,94	
3E	>0,1	36,98	44,16	16,20	2,66		35,44	42,81	19,28	2,47	
	<0,1	35,29	43,12	18,60	2,98		35,55	41,99	19,42	3,03	
4OS	>0,1	35,84	44,44	17,01	2,72		35,45	42,85	19,08	2,61	
	<0,1	35,43	43,94	17,94	2,69		34,73	42,58	19,69	3,01	
5ES	>0,1	35,84	43,96	17,43	2,76		35,48	43,47	18,32	2,73	
	<0,1	36,10	41,98	18,85	3,07		35,08	43,06	18,90	2,96	

Tabela 16.

Wartości stosunków atomowych oraz stopnie wewnętrzznego utlenienia kwasów huminowych obliczonych ze składu pierwiastkowego (warstwa 0-20 cm)

Wariant	Frakcja ϕ (mm)	1992 rok					1994 rok				
		H:C	O:C	O:H	N:C	ω	H:C	O:C	O:H	N:C	ω
0	>0,1	1,20	0,54	0,45	0,083	0,132	1,21	0,53	0,47	0,083	0,135
	<0,1	1,21	0,55	0,46	0,086	0,156	1,19	0,56	0,46	0,087	0,112
10	>0,1	1,22	0,45	0,37	0,074	-0,099	1,23	0,49	0,40	0,078	-0,007
	<0,1	1,22	0,57	0,46	0,079	0,149	1,22	0,54	0,45	0,084	0,119
2S	>0,1	1,24	0,48	0,38	0,076	-0,062	1,21	0,52	0,43	0,080	0,072
	<0,1	1,23	0,51	0,41	0,089	0,124	1,21	0,55	0,46	0,084	0,145
3E	>0,1	1,19	0,44	0,37	0,072	-0,102	1,21	0,54	0,45	0,070	0,089
	<0,1	1,22	0,53	0,43	0,084	0,086	1,18	0,55	0,46	0,085	0,167
40S	>0,1	1,24	0,47	0,38	0,076	-0,063	1,21	0,54	0,50	0,074	0,089
	<0,1	1,24	0,51	0,41	0,076	0,120	1,23	0,57	0,46	0,087	0,168
5ES	>0,1	1,23	0,49	0,40	0,077	-0,023	1,23	0,52	0,42	0,077	0,067
	<0,1	1,16	0,52	0,45	0,085	0,137	1,23	0,54	0,44	0,084	0,102

Wyniki analizy statystycznej składu pierwiastkowego kwasów huminowych

I czynnik - wartości średnie									
Wariant	C	H	O	N	H:C	O:C	O:H	N:C	ω
0	35,21	42,61	19,42	2,97	1,20	0,55	0,46	0,084	0,138
1O	35,56	43,43	18,21	2,80	1,22	0,51	0,42	0,079	0,028
2S	35,43	43,39	18,26	2,91	1,22	0,52	0,42	0,082	0,070
3E	35,82	43,02	18,38	2,79	1,20	0,52	0,43	0,078	0,060
4OS	35,36	43,45	18,43	2,76	1,23	0,52	0,44	0,078	0,079
5ES	35,63	43,12	18,38	2,88	1,21	0,52	0,43	0,081	0,071
NUR	n.i.	0,777	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,037	n.i.	0,054
II czynnik -- wartości średnie									
Frakcja	C	H	O	N	H:C	O:C	O:H	N:C	ω
>0,1mm	35,77	43,55	18,03	2,73	1,22	0,50	0,42	0,076	0,014
<0,1mm	35,24	42,80	18,98	2,97	1,21	0,54	0,45	0,084	0,132
NUR	0,173	0,271	0,528	0,135	n.i.	0,021	0,013	0,004	0,021
III czynnik -- wartości średnie									
Termin	C	H	O	N	H:C	O:C	O:H	N:C	ω
1992 r.	35,71	43,45	18,05	2,84	1,21	0,51	0,42	0,080	0,046
1994 r.	35,29	42,88	18,95	2,85	1,21	0,54	0,45	0,081	0,100
NUR	n.i.	0,271	0,528	n.i.	n.i.	0,021	0,013	n.i.	0,021

3.2.5. Spektrometria w zakresie UV-VIS kwasów huminowych

W tabelach 18, 19 i 20 przedstawiono wyniki oznaczeń spektrofotometrycznych roztworów kwasów huminowych (faktycznie – humianów sodu), wyekstrahowanych z warstwy gleby 0-20 cm, wyrażonych wartościami absorbancji przy długościach fal 280, 400, 465, 600 i 665 nm (odpowiednio A_{280} , A_{400} , A_{465} , A_{600} , A_{665}) oraz wartościami stosunków absorbancji $A_{280}:A_{465}$, $A_{280}:A_{665}$ i $A_{465}:A_{665}$ (odpowiednio $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$) i wartościami $\Delta\log K$ (różnica logarytmów absorbancji oznaczonych przy długościach fal 400 i 600 nm).

Wyniki analiz wykazały, że wartości absorbancji roztworów kwasów huminowych gleb nawożonych są zbliżone lub nieco niższe od wartości absorbancji kwasów humianowych gleby obiektu kontrolnego. Porównując wartości średnie absorbancji, istotnie niższymi charakteryzowały się kwasy huminowe z gleby, do której dodano obornik (1O) lub obornik z dodatkiem słomy (4OS) w porównaniu z kwasami huminowymi gleby bez dodatków. Wprowadzenie do gleby pozostałych nawozów nie skutkowało istotnymi zmianami absorbancji kwasów huminowych.

Kwasy huminowe wyizolowane po zakończeniu doświadczenia charakteryzowały się wyższymi wartościami absorbancji, istotnymi dla wartości A_{400} , A_{465} i A_{600} (tabela 20). Największy wzrost wartości absorbancji zanotowano dla kwasów huminowych wyekstrahowanych z gleb nawożonych słomą (2S) i wermikopostem (3E). Niewielkie obniżenie wartości absorbancji w ciągu dwóch lat stwierdzono w przypadku kwasów huminowych gleby z dodatkiem wermikompostu i słomy (5ES).

Powszechnie przyjmuje się, że absorbancja roztworów substancji humusowych zależy od ich budowy chemicznej. Wartość A_{280} zależy od udziału w cząsteczkach KH substancji typu lignin, wartość A_{465} od zawartości substancji słabo przetworzonych, a A_{665} od zawartości substancji o wysokim stopniu humifikacji.

Analiza wyników parametrów spektrometrycznych wskazuje na istotne różnice właściwości substancji humusowych akumulowanych w różnych frakcjach ziarnowych gleby. Kwasy huminowe wyekstrahowane z frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm) posiadały istotnie wyższe wartości absorbancji oznaczonej przy długości fali w zakresie 400-665 nm, niż kwasy huminowe wyekstrahowane z frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm) (tabela 18 i 20), co jest prawdopodobnie konsekwencją większego ich stopnia humifikacji.

Zmianom gęstości optycznej towarzyszyły również zmiany wartości stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz wartość $\Delta\log K$. Wartości tych parametrów nie zależą od stężenia (w szerokim zakresie) kwasów w roztworze, ale wiążą się ze strukturą chemiczną cząsteczek.

Uzyskane wartości współczynnika $A_{2/4}$, który wyraża stosunek zawartości pochodnych związków typu lignin – odpornych na humifikację do zawartości substancji słabo przetworzonych; mieściły się w granicach 5,70-8,44 w początkowym okresie doświadczenia a w bardziej zaawansowanym 5,99-8,16 (tabela 19). Zróżnicowanie wartości stosunku $A_{2/4}$ zależne jest od wariantu doświadczenia i stopnia rozdrobnienia próbek glebowych i niezależne od czasu trwania doświadczenia (czynnik III) (tabela 20).

Najniższymi wartościami stosunku $A_{2/4}$, bez względu na pochodzenie próbek, charakteryzowały się kwasy huminowe gleb bez dodatków oraz kwasy huminowe wariantów ze słomą (2S) oraz wermikompostu i słomy (5ES). Kwasy huminowe gleby wyizolowane z frakcji drobniejszej ($\phi < 0,1$ mm) posiadały niższe wartości stosunku $A_{2/4}$ niż frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm).

Na podstawie wartości współczynnika $A_{2/6}$, który wyraża stosunek zawartości odpornych na rozkład związków typu lignin do silnie zhumifikowanego materiału organicznego, można stwierdzić, że najwięcej tego typu substancji w porównaniu z innymi wariantami doświadczenia, zawierały w swej budowie kwasy huminowe wariantów z obornikiem (1O), wermikompostem (3E) oraz kombinacji obornika i słomy (4OS) (tabela 19). Podobnymi zależnościami charakteryzują się wartości współczynnika $A_{2/6}$ po zakończeniu doświadczenia. Kwasy huminowe wariantu ze słomą (2S) wykazują wartości zdecydowanie niższe, zarówno w początkowym jak i końcowym okresie inkubacji. Stosunkowo niskie wartości $A_{2/6}$ stwierdzono również zarówno przed jak i po zakończeniu inkubacji dla wariantu wermikompost i słoma (5ES).

Wartość współczynnika $A_{4/6}$, który powszechnie uznawany jest za najlepszy wskaźnik stopnia humifikacji materii organicznej, określa również stopień kondensacji i aromatyzacji cząstek kwasów huminowych. Ze wzrostem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek oraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej wzrasta absorbancja, a maleje wartość stosunku $A_{4/6}$. Otrzymane wyniki wskazują, że wprowadzenie do gleby nawozów organicznych powoduje generalnie obniżenie wartości współczynnika $A_{4/6}$ w porównaniu z wartościami dla kwasów huminowych z gleby wariantu kontrolnego (tabela 20). Wartości $A_{4/6}$ najwyższe były dla kwasów huminowych gleb nawożonych obornikiem (1O) i wermikompostem (3E), a najniższe dla wariantu ze słomą (2S). Okres inkubacji nawozów organicznych w glebie spowodował niewielki wzrost wartości wskaźnika $A_{4/6}$, zwłaszcza KH frakcji grubszej ($\phi > 0,1$ mm) – tabela 19.

Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby skutkowało wzrostem wartości współczynnika $\Delta \log K$ kwasów huminowych gleby głównie frakcji gruboziarnistej (wyjątek kwasy huminowe wariantu ze słomą 2S). Najwyższą wartością tego współczynnika charakteryzowały się kwasy huminowe wariantu z obornikiem (1O) i wermikompostem (3E), najniższą – wariantu ze słomą (2S). Analiza statystyczna

wykazała istotne różnice, podobnie jak dla pozostałych współczynników, między wartościami $\Delta\log K$ frakcji drobno- i gruboziarnistej. Kwasy huminowe frakcji drobnoziarnistej ($\phi < 0,1$ mm) charakteryzowały się istotnie niższymi wartościami współczynnika $\Delta\log K$ w porównaniu z frakcją gruboziarnistą ($\phi > 0,1$ mm). Nie stwierdzono natomiast istotnych statystycznie zmian tego parametru w czasie trwania doświadczenia.

Na rysunkach 7-10 przedstawiono widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby bez nawozów i z nawozami organicznymi.

Widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby inkubowanych z materiałem organicznym różniły się od widm samej gleby. Stwierdzono w nich obecność wyraźnie zaznaczonego pasma z maksimum przy około 280 nm (Rys. 7 i 8). Wyższą intensywnością tego pasma charakteryzowały się kwasy huminowe wyizolowane z próbek frakcji gruboziarnistej ($\phi > 0,1$ mm), w porównaniu z widmami kwasów huminowych frakcji drobnoziarnistej ($\phi < 0,1$ mm) (Rys. 7 i 8).

W miarę postępu procesów rozkładu nawozów organicznych intensywność pasma 280 nm, szczególnie w cząsteczkach kwasów huminowych frakcji gruboziarnistej ($\phi > 0,1$ mm) malała. Po trzech latach inkubacji najwyższą intensywnością tego pasma charakteryzowały się kwasy huminowe próbek gleby z wariantów 4OS i 5FS dla obu frakcji (Rys. 9 i 10). Przebieg widm UV kwasów huminowych pozostałych wariantów był zbliżony do widma kwasów huminowych bez dodatków.

Tabela 18.

Absorbancja roztworów kwasów huminowych (warstwa 0-20 cm)

Wariant	Frakcja ϕ (mm)	1992 rok					1994 rok				
		A ₂₈₀	A ₄₀₀	A ₄₆₅	A ₆₀₀	A ₆₆₅	A ₂₈₀	A ₄₀₀	A ₄₆₅	A ₆₀₀	A ₆₆₅
0	>0,1	4,25	1,19	0,674	0,206	0,111	4,33	1,21	0,682	0,212	0,110
	<0,1	4,25	1,23	0,701	0,220	0,120	4,26	1,25	0,711	0,235	0,130
10	>0,1	3,77	0,98	0,492	0,149	0,083	3,83	1,02	0,520	0,159	0,087
	<0,1	4,35	1,17	0,625	0,202	0,114	4,45	1,23	0,664	0,209	0,116
2S	>0,1	3,83	1,09	0,591	0,194	0,110	4,44	1,23	0,665	0,218	0,121
	<0,1	3,90	1,22	0,684	0,228	0,130	4,65	1,32	0,732	0,237	0,131
3E	>0,1	4,08	1,08	0,530	0,157	0,088	4,65	1,20	0,570	0,166	0,092
	<0,1	4,04	1,23	0,677	0,219	0,125	4,72	1,34	0,734	0,240	0,135
40S	>0,1	4,27	1,01	0,506	0,155	0,087	4,20	1,13	0,559	0,167	0,092
	<0,1	3,98	1,17	0,649	0,214	0,122	4,18	1,19	0,659	0,218	0,124
5ES	>0,1	4,25	1,17	0,612	0,193	0,109	4,29	1,15	0,580	0,180	0,100
	<0,1	4,09	1,26	0,708	0,237	0,135	4,13	1,20	0,648	0,215	0,123

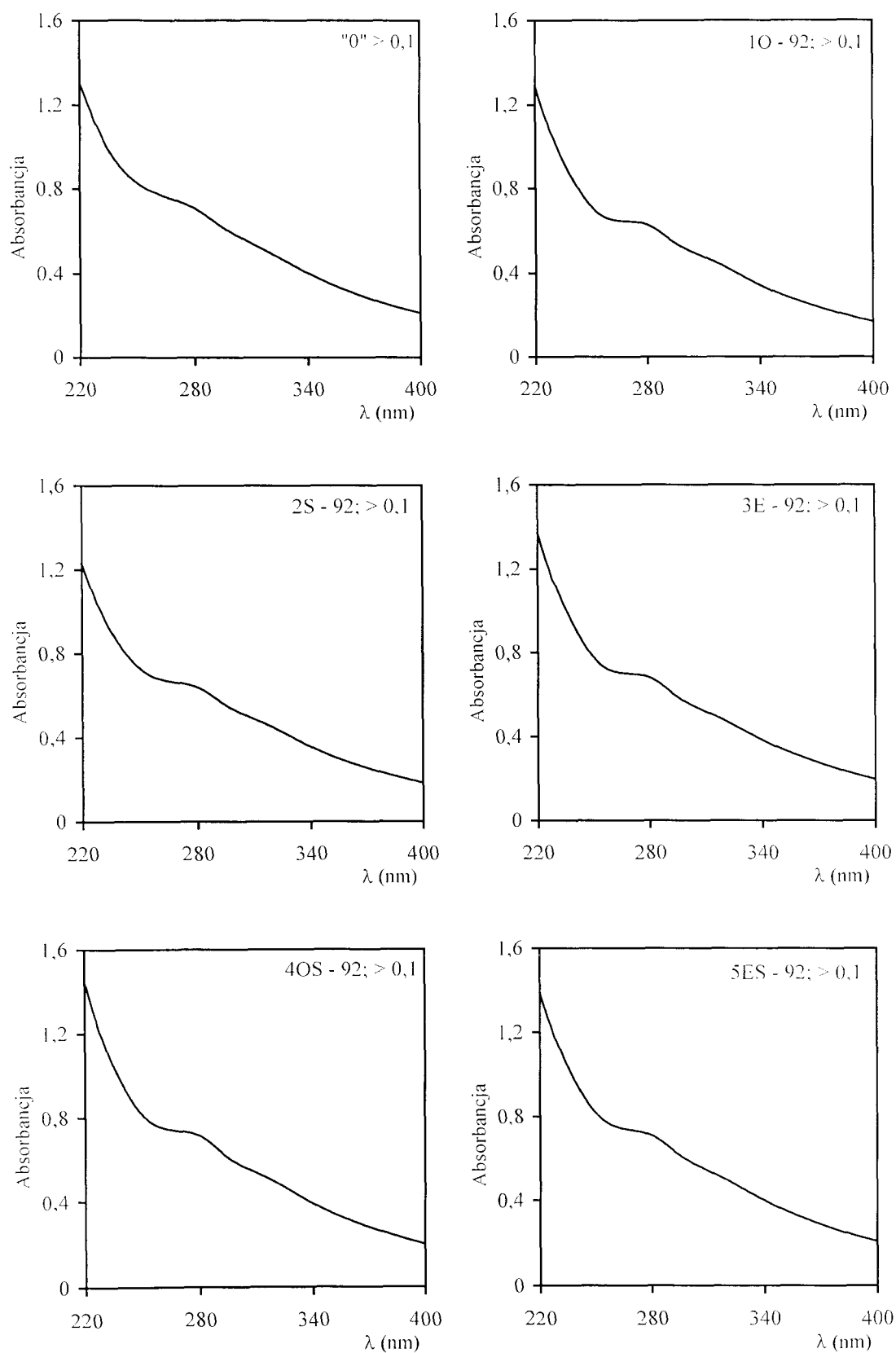
Tabela 19.

Wartości stosunków absorbancji roztworów kwasów huminowych (warstwa 0-20 cm)

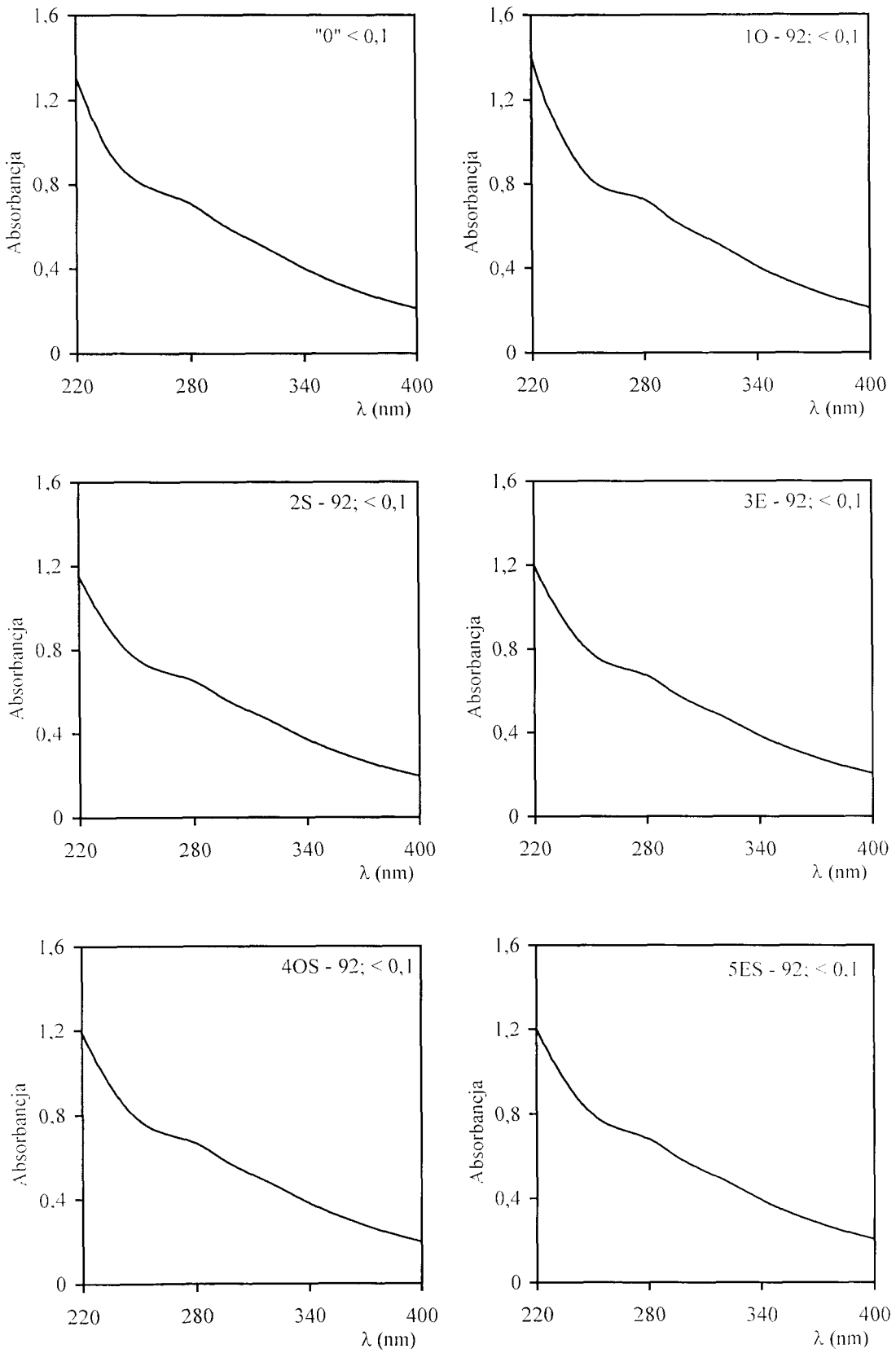
Wariant	Frakcja ϕ (mm)	1992 rok				1994 rok			
		$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	$\Delta \log K$	$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	$\Delta \log K$
0	>0.1	6,31	38,3	6,07	0,762	6,35	39,4	6,10	0,768
	<0.1	6,06	35,4	5,84	0,747	5,99	32,8	5,78	0,740
10	>0.1	7,66	45,4	5,93	0,836	7,36	44,0	5,98	0,807
	<0.1	6,96	38,2	5,48	0,764	6,70	38,4	5,72	0,769
2S	>0.1	6,48	34,8	5,37	0,748	6,68	36,7	5,49	0,751
	<0.1	5,70	30,0	5,26	0,728	6,35	35,5	5,58	0,746
3E	>0.1	7,70	46,4	6,02	0,838	8,16	50,5	6,13	0,859
	<0.1	5,97	32,3	5,42	0,750	6,43	35,0	5,48	0,746
40S	>0.1	8,44	49,1	5,82	0,815	7,51	45,7	6,08	0,830
	<0.1	6,13	32,6	5,32	0,739	6,34	33,7	5,31	0,737
5ES	>0.1	6,94	39,0	5,61	0,783	7,40	42,9	5,80	0,805
	<0.1	5,78	30,3	5,24	0,727	6,37	33,6	5,27	0,747

Wyniki analizy statystycznej parametrów spektrometrycznych kwasów huminowych

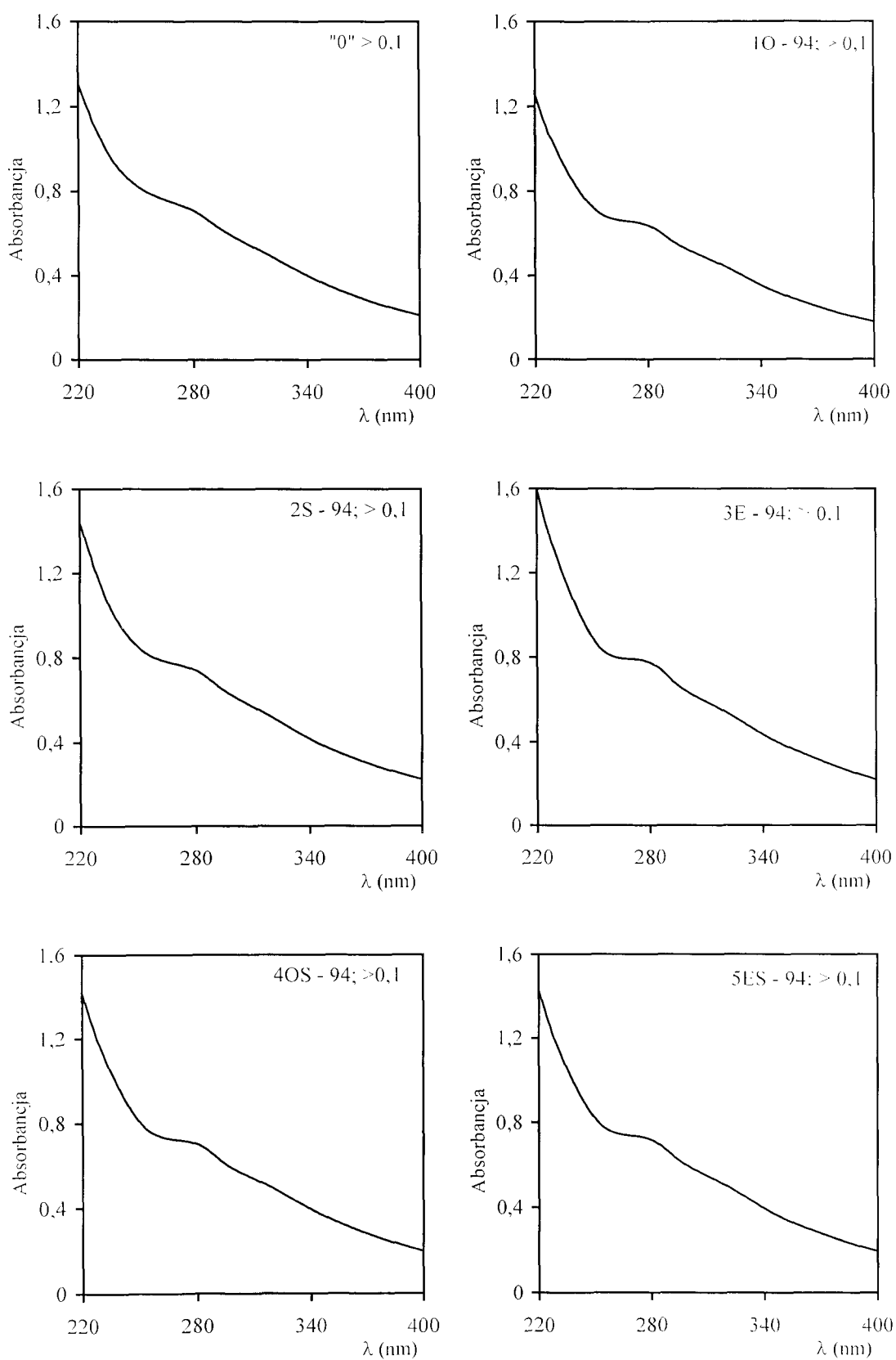
I czynnik - wartości średnie										
Wariant	A ₂₈₀	A ₄₀₀	A ₄₆₅	A ₆₀₀	A ₆₆₅	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	ΔlogK	
0	4,27	1,22	0,692	0,218	0,118	6,18	36,3	5,93	0,754	
10	4,10	1,10	0,575	0,180	0,100	7,16	41,5	5,78	0,794	
2S	4,20	1,21	0,668	0,219	0,124	6,30	34,3	5,43	0,743	
3E	4,37	1,21	0,628	0,195	0,110	7,06	40,9	5,76	0,798	
40S	4,16	1,13	0,594	0,188	0,106	7,11	40,3	5,63	0,780	
5ES	4,19	1,20	0,641	0,206	0,117	7,62	36,6	5,48	0,765	
NUR	n.i.	0,068	0,035	0,016	0,010	0,69	3,57	0,30	0,033	
II czynnik – wartości średnie										
Frakcja	A ₂₈₀	A ₄₀₀	A ₄₆₅	A ₆₀₀	A ₆₆₅	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	ΔlogK	
>0.1 mm	4,18	1,12	0,528	0,180	0,100	7,24	42,5	5,88	0,800	
<0.1 mm	4,17	1,24	0,684	0,223	0,125	6,23	34,1	5,47	0,745	
NUR	n.i.	0,02	0,012	0,006	0,003	0,24	1,2	0,10	0,012	
III czynnik – wartości średnie										
Termin	A ₂₈₀	A ₄₀₀	A ₄₆₅	A ₆₀₀	A ₆₆₅	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	ΔlogK	
1992 r.	4,09	1,15	0,621	0,198	0,112	6,68	37,7	5,61	0,770	
1994 r.	4,26	1,21	0,645	0,205	0,114	6,80	38,9	5,72	0,775	
NUR	n.i.	0,03	0,012	0,006	n.i.	n.i.	1,2	0,10	n.i.	



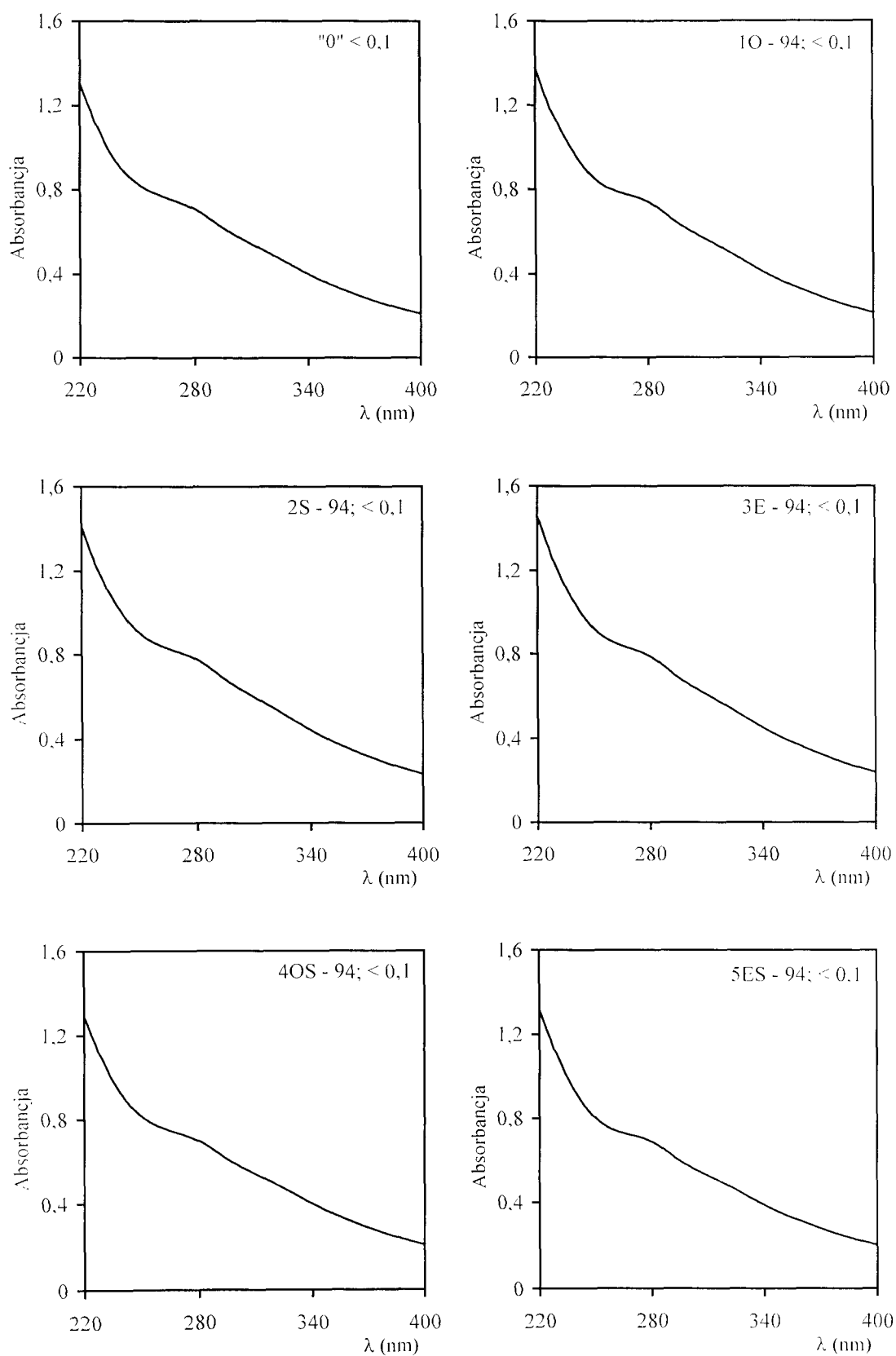
Rys. 7. Widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1992 roku z wariantów doświadczenia (frakcja gruboziarnista)



Rys. 8. Widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1992 roku z wariantów doświadczenia (frakcja drobnoziarnista)



Rys. 9. Widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1994 roku z wariantów doświadczenia (frakcja gruboziarnista)



Rys. 10. Widma UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1994 roku z wariantów doświadczenia (frakcja drobnoziarnista)

3.2.6. Spektrometria w zakresie IR kwasów huminowych

Analiza spektrometryczna w podczerwieni (IR) jest jedną z podstawowych analiz instrumentalnych stosowanych w analizie jakościowej, przede wszystkim związków organicznych. Pozwala ona ustalić obecność bądź nieobecność określonych grup atomów oraz scharakteryzować pośrednio stopień zaromatyzowania cząstek kwasów huminowych. Podczas interpretacji widm w podczerwieni kwasów huminowych należy jednak pamiętać, że ze względu na dużą ilość różnych grup funkcyjnych i ich możliwość wzajemnego oddziaływania może następować nakładanie się pasm absorpcyjnych różnych grup funkcyjnych. Zjawisko to w znacznym stopniu utrudnia interpretację widm oraz możliwość jednoznacznego określenia typu grup funkcyjnych odpowiadającym danemu pasmu. Graficznie widma humianów w oparciu o analizę spektrometryczną w podczerwieni (IR) przedstawiono na rysunkach 11-14.

W widmach badanych kwasów huminowych stwierdzono obecność następujących pasm absorpcyjnych:

- pasmo w zakresie liczb falowych $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym grup -OH w alkoholach, fenolach i kwasach, w zakresie tym mogą również występować drgania rozciągające NH . Należy również uwzględnić, że w zakresie $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ występują pasma absorpcyjne związane z obecnością wody krystalizacyjnej.
- pasma w zakresie liczb falowych $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością wiązań CH (drgania walencyjne) związków aromatycznych i alicyklicznych.
- pasmo $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ wskazujące na obecność grup karbonylowych C=O (drgania rozciągające) w kwasach i ketonach,
- złożone pasmo $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ związane z występowaniem drgań rozciągających C=O ($1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), deformacyjnych NH ($1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) 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 również występować pasma pochodzące od drgań grup C=N oraz C=C sprzężonych z grupą karbonylową,
- pasmo 1550 cm^{-1} determinowane jest obecnością grup aminowych (drgania deformacyjne).
- pasmo $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla związków aromatycznych (C=C).
- trzy pasma o stosunkowo niskiej intensywności w zakresie liczb falowych $1400\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym grup -CH_3 i =CH_2 , wskazujące również na obecność grup -O-C-O- w estrach i C=O w kwasach karboksylowych oraz -OH ,

- szerokie pasmo 1200-1280 cm^{-1} determinowane obecnością grup C–O fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów,
- dwa pasma w zakresie 1060-1140 cm^{-1} związane z obecnością polisacharydów. Można je również wiązać z obecnością grup $-\text{OCH}_3$ występujących w ligninach i $-\text{OH}$ w alkoholach.

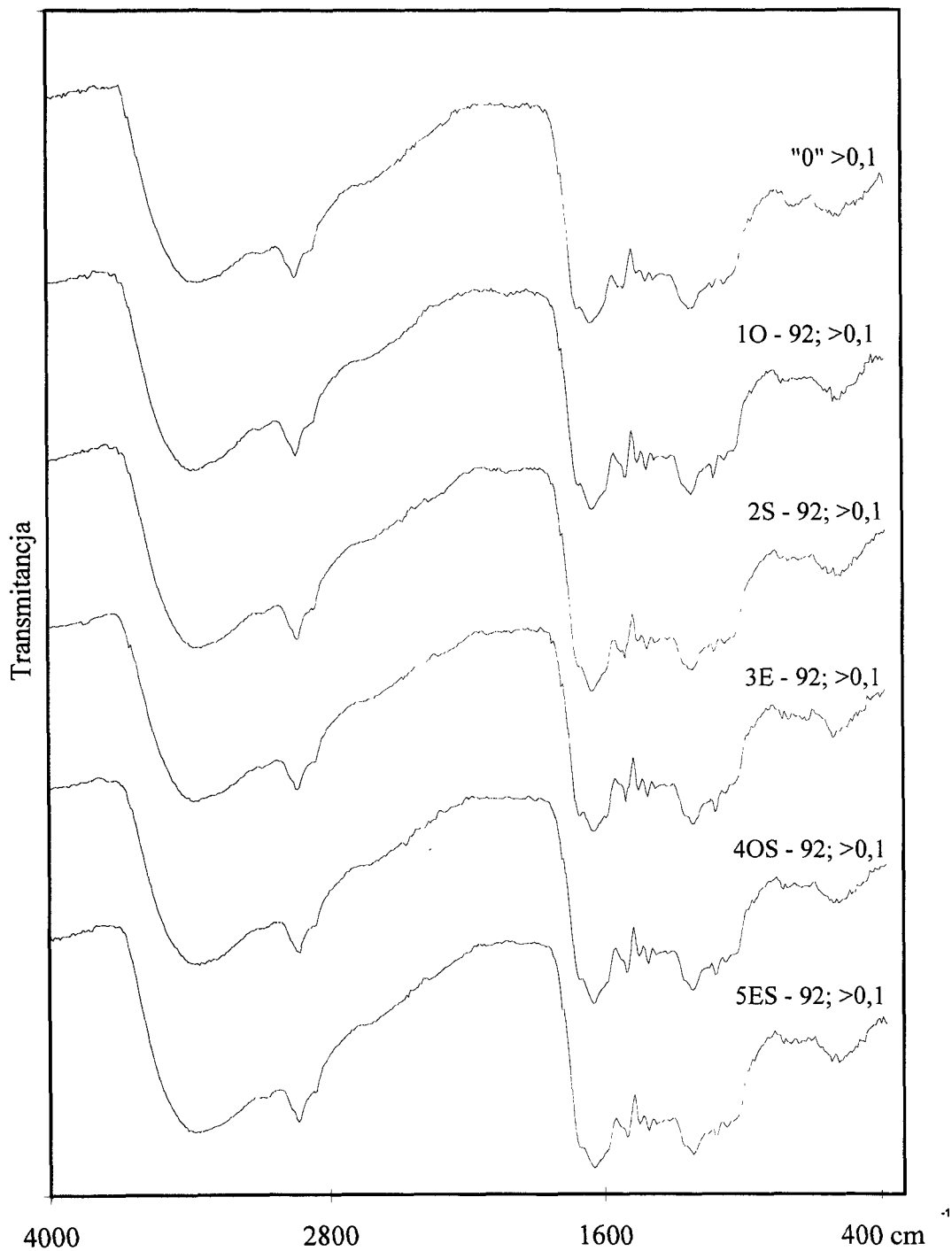
Kwasy huminowe wyizolowane z frakcji grubej ($\phi > 0.1$ mm) gleby charakteryzowały się wyższą intensywnością pasma 2920-2960 cm^{-1} związanego z obecnością grup alifatycznych oraz większą intensywnością pasm 1080 i 1140 cm^{-1} związanych z obecnością struktur polisacharydowych, niż kwasy huminowe z frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm). Kwasy huminowe frakcji grubej wyizolowane z próbek gleby z nawozami organicznymi, w porównaniu z KH gleby z obiektu kontrolnego, posiadały większą intensywność pasm w zakresie liczb falowych 1440 i 1460 cm^{-1} , co jest charakterystyczne dla kwasów huminowych pochodzących ze słabo zhumifikowanych materiałów organicznych wprowadzonych do gleby. Największą intensywność wyżej wymienionych pasm stwierdzono dla kwasów huminowych z gleby nawożonej obornikiem, a najniższą dla KH z gleby nawożonej słomą (2S). Po wprowadzeniu do gleby obornika nastąpił również nieznaczny spadek intensywności pasma 1720 cm^{-1} związanego z obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych grup karboksylowych. Widma IR wskazują, że najbogatsze w grupy karboksylowe były kwasy huminowe wyseparowane z gleby nawożonej wermikompostem (3E).

W miarę postępu procesu rozkładu nawozów organicznych intensywność pasm w zakresie liczb falowych 1460, 1440, 1180 i 1080 cm^{-1} zmniejszyła się. W konsekwencji przebieg widm IR kwasów huminowych wyizolowanych z frakcji gruboziarnistej był zbliżony do przebiegu widm w podczerwieni kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb frakcji drobnoziarnistej po roku inkubacji. Po trzech latach rozkładu najwyższą intensywnością pasma 1440 i 1140 cm^{-1} charakteryzowały się kwasy huminowe wariantów 4OS i 5ES.

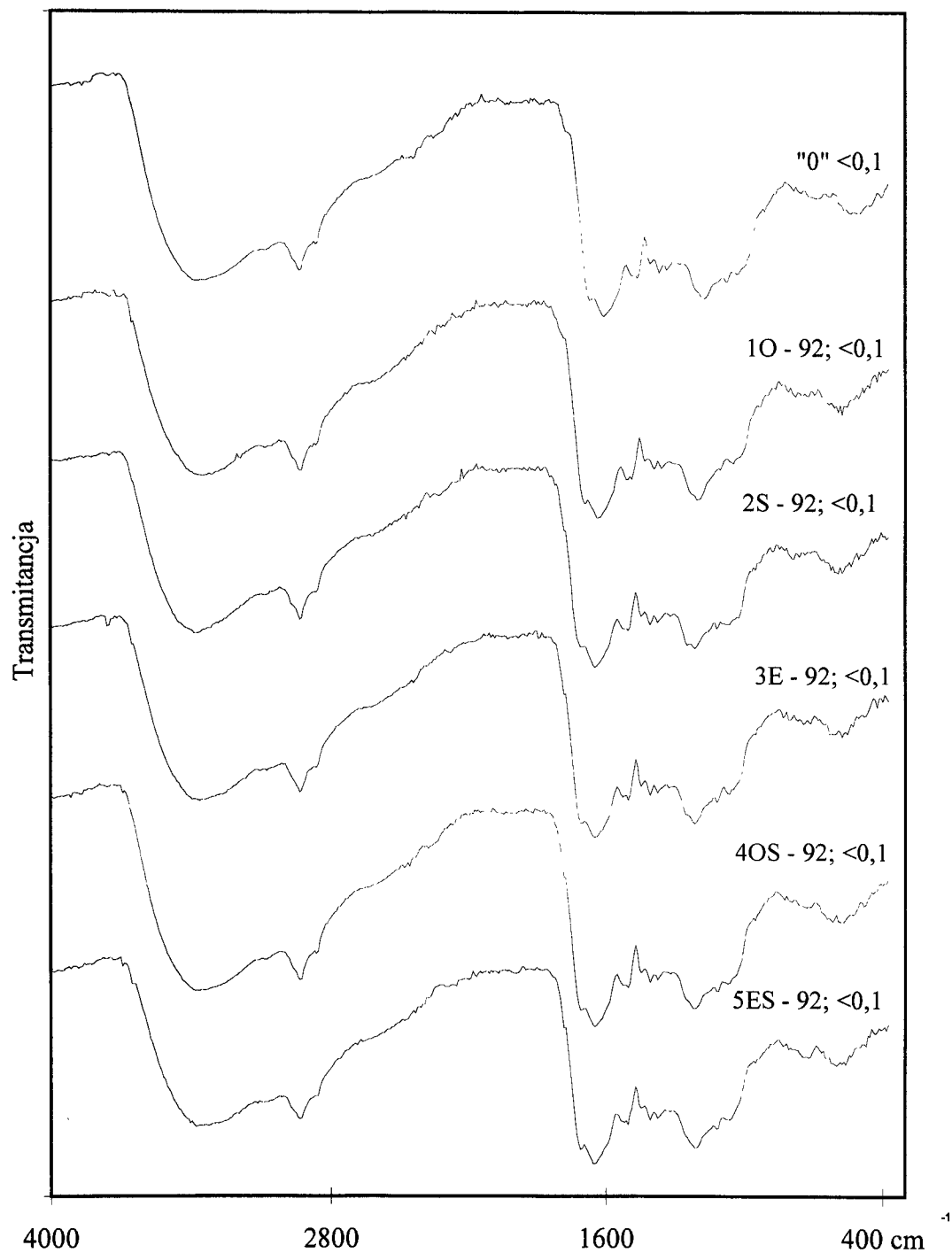
Wprowadzone do gleby nawozy organiczne nie miały większego wpływu na przebieg widm w podczerwieni kwasów huminowych z frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm). Jedynie dla KH z gleby obiektu 1O (z obornikiem) stwierdzono wzrost intensywności pasm 1460, 1440 i 1140 cm^{-1} (Rys. 12). Intensywność tych pasm była wyższa w wariantach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1992 roku w porównaniu z widmami kwasów huminowych próbek gleby zmieszanej z obornikiem – pobranych w 1994 roku. W widmach KH z pozostałych obiektów zaobserwowano tylko nieznaczny wzrost intensywności pasma 1140 cm^{-1} , związanego

z obecnością struktur polisacharydów, którego intensywność zmniejszyła się po trzech latach trwania doświadczenia.

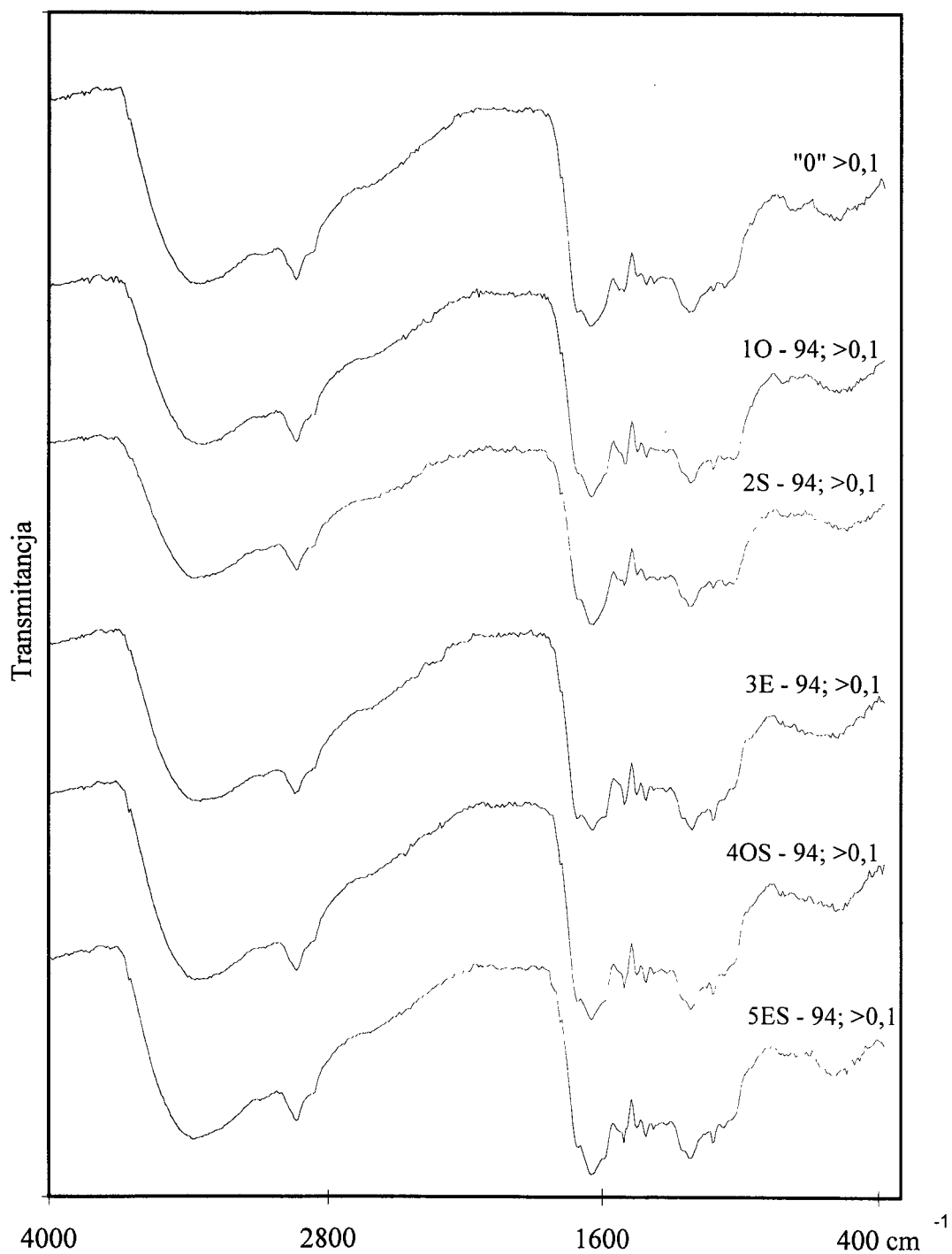
Przebieg widm KH wyizolowanych z próbek gleb frakcji drobnej ($\phi < 0.1$ mm) po trzech latach od wprowadzenia nawozów organicznych był bardzo zbliżony do przebiegu widm KH prób gleby nienawożonej.



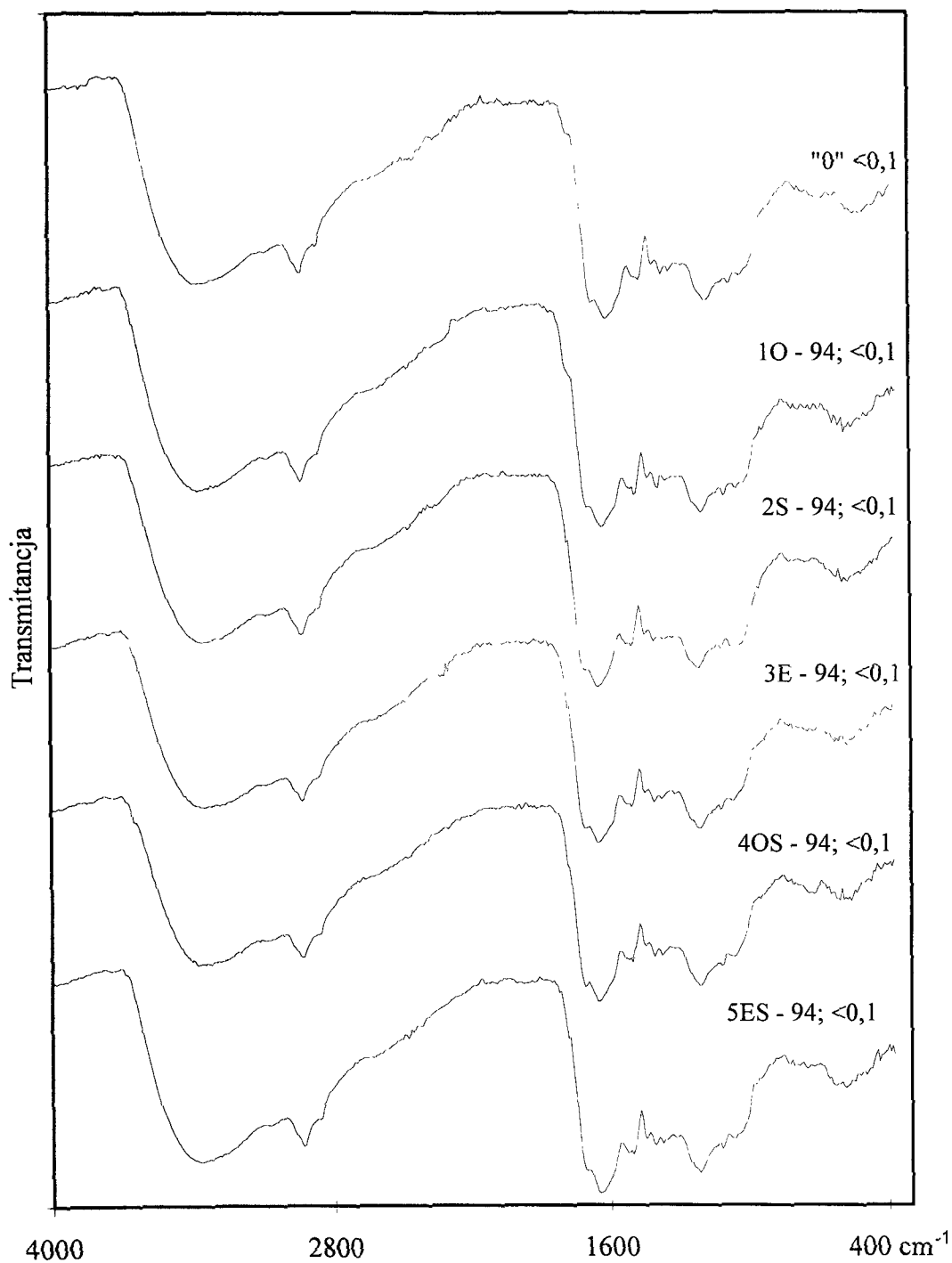
Rys. 11. Widma IR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1992 roku z wariantów doświadczenia (frakcja gruboziarnista)



Rys. 12. Widma IR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1992 roku z wariantów doświadczenia (frakcja drobnoziarnista)



Rys. 13. Widma IR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1994 roku z wariantów doświadczenia (frakcja gruboziarnista)



Rys. 14. Widma IR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1994 roku z wariantów doświadczenia (frakcja drobnoziarnista)

4. Dyskusja

4.1. Wpływ nawożenia na stan próchnicy

Wprowadzany do gleby materiał organiczny, który ulega procesowi mineralizacji i humifikacji wywiera określony wpływ na ilość i jakość próchnicy w glebie. Przemiany jakie dokonują się w glebie w związku z wprowadzeniem do niej nawozów organicznych mogą prowadzić do utrzymania równowagi bilansowej materii organicznej, bądź jej naruszenia. Decyduje o tym przede wszystkim nasilenie procesów mineralizacji organicznych połączeń węgla, które uzależnione są od wartości stosunku C:N oraz ilościowego udziału związków łatwo ulegających rozkładowi (cukry proste, proteiny, skrobia, hemiceluloza). Zastosowane w pracy nawozy organiczne różniły się nie tylko składem chemicznym (tabela 5 rozdz. 3.3.1.), ale również stopniem rozdrobnienia, wstępnego przetworzenia i dostępnością dla drobnoustrojów glebowych. W przeprowadzonym doświadczeniu modelowym zastosowano ten sam materiał glebowy, powierzchnię utrzymywano w formie czarnego ugoru, prowadzono je w warunkach „naturalnych”, a zatem na zmiany ilościowe i jakościowe materii organicznej wpływ miały warunki klimatyczne, zwłaszcza temperatura i opady, w latach 1991-1994.

Wybór ugorowania gleby uzasadniają wyniki licznych badań cytowanych między innymi w pracy Prusinkiewicza i innych (1990), które wskazują, że mineralizacja materii organicznej najszybciej przebiega w warunkach pozbawienie jej roślinności okrywowej. Zjawisko to wiąże się z eliminowaniem wpływu rośliny poprzedzającej jak i następczej na fizyczne i chemiczne właściwości gleby.

Przy zakładaniu doświadczenia, a następnie pobieraniu próbek do badań wyróżniono dwie warstwy: wierzchnią (0-20 cm), odpowiadającą warstwie ornej oraz tzw. „podglebie” (20-35 cm) odpowiadające warstwie podornej. Celem takiego założenia było zbadanie, czy w trakcie trwania doświadczenia nastąpiły zmiany właściwości fizycznych i chemicznych materii organicznej w ujęciu ich pionowego przemieszczenia w „profilu glebowym”.

W badaniach zróżnicowano również próbki pod względem granulometrycznym, wyróżniając dwie frakcje grubości ziaren gleby: >0.1 mm i <0.1 mm. Głównym zadaniem takiego podziału było zwrócenie uwagi na polidispersyjną rolę fazy stałej gleby, która wskazuje, że poszczególne cząstki różnią się nie tylko wielkością, ale składem mineralogicznym i właściwościami chemicznymi.

Przemiany nawozów organicznych wprowadzonych do gleby należy rozpatrywać w dwóch płaszczyznach: zmian ilościowych, w tym głównie strat węgla organicznego w procesie mineralizacji oraz zmian jakościowych zachodzących w organicznej części

gleby pod wpływem sumy czynników biologicznych i chemicznych gleby (Łoginow i inni 1991).

Zakładając doświadczenie, do materiału glebowego (w warstwie 0-20 cm) dodano takie ilości nawozów organicznych, aby zwiększyć w nim zawartość Corg o około 10 g/kg (zawartość Corg dla próbek gleb z dodatkiem nawozów obliczono na podstawie jego zawartości w glebie i w nawozach) (tabela 6). Należy zwrócić uwagę, że ilości dodanych nawozów były drastycznie duże, niewspółmierne z dawkami stosowanymi w praktyce rolniczej. W ciągu 3 lat trwania doświadczenia zawartość Corg znacznie zmalała i to nierównomiernie, zależnie od rodzaju zastosowanego nawozu organicznego, osiągając po trzech latach zawartość wyższą niż w glebie wariantu kontrolnego od około 24% (wariant ze słomą) do około 69% (wariant z wermikompostem).

Podobne zależności stwierdzono w wielu badaniach dotyczących nawożenia organicznego, zarówno w warunkach polowych jak i laboratoryjnych (Myśków 1961, Andrzejewski 1962, Czuba 1962, Lakomic 1966, Kuszelewski 1972, Kolbe i Stumpe 1975, Łoginow 1977, Tichow 1980, Zaujec 1980, Łoginow i inni 1981, 1987, 1988, Sotáková 1983, Adamus i inni 1988, Gonet 1989b i 1993b, Gołębiowska i inni 1990, Gonet i Wegner 1990, Gonet i inni 1992, Kalembsa i inni 1993a i 1993b, Mazur 1993, Murawska i inni 1993, Szewczyk 1993, Janowiak 1992 i 1995).

Tempo mineralizacji ocenianych nawozów organicznych w miarę inkubacji ich w glebie, wyrażone w procentowym ujęciu strat węgla organicznego można przedstawić następującą zależnością: $2S > 1O > 4OS > 5ES > 3E$ – po pierwszym roku inkubacji i $2S > 1O > 5ES > 4OS > 3E$ po jej zakończeniu (tabela 8). Jak stwierdzono wcześniej, mieszanka słomy i obornika (4OS) ulegała wolniejszej mineralizacji niż każdy ze składników osobno (słoma i obornik). Wiśniewski i Gonet (1986) takie zależności tłumaczą zmianą warunków dla procesów mikrobiologicznych, które mogą powodować przyśpieszenie procesów mineralizacji, zwiększając straty materii organicznej pochodzącej z obornika, a zawierające związki łatwo dostępne dla mikroflory. Specyficzna mineralizacja mieszanek organicznych słomy z obornikiem lub wermikompostem mogła być również spowodowana czynnikami mikrobiologicznymi. Dokładna interpretacja tych procesów nie jest możliwa w oparciu o uzyskane wyniki.

Porównanie intensywności mineralizacji i składu chemicznego nawozów organicznych wskazuje, że duże znaczenie dla przebiegu tego procesu ma zawartość węgla, azotu oraz wartość stosunku węgla do azotu. Odmienna mineralizacja słomy (2S) w porównaniu z obornikiem (1O) i wermikompostem (3E), powodowana jest głównie jej składem chemicznym. Słoma, która charakteryzuje się niską zawartością azotu (5,1 g/kg), szerokim stosunkiem C:N (80,8), posiada znaczne ilości celulozy (około 34%), hemiceluloz (około 22%) oraz lignin (około 21%) jako źródeł dostępnego węgla, który

stymuluje rozwój mikroflory (Strzelec i Kobus 1979). Ponieważ w doświadczeniu dodano uzupełniającą dawkę azotu w formie nawozu mineralnego, mineralizacja słomy, zwłaszcza w pierwszym roku inkubacji, zachodziła z dużą intensywnością.

Zmiany zawartości azotu ogółem (Nt) w glebie nie zawsze przebiegały zgodnie ze zmianami zawartości (Corg), były one uwarunkowane przede wszystkim jego zawartością w nawozach organicznych oraz wartością stosunku C:N. Po pierwszym roku inkubacji, zawartość Nt w próbkach gleby z dodatkiem nawozów była średnio o 58% wyższa niż w glebie bez dodatku nawozów organicznych, a po 3 latach o 28% wyższa (zakładając doświadczenie z nawozami organicznymi i mineralnymi dodano do gleby ilość azotu zwiększającą jego zawartość w glebie średnio o około 80%). Mineralizacja (a raczej ubytki) azotu z gleb wariantów z nawozami organicznymi, odwrotnie niż straty węgla, były mniejsze w pierwszym roku doświadczenia niż później (tabele 6 i 8).

Najmniejsze straty azotu odnotowano w wariacie inkubacji wermikompostu (3E) z glebą. Po trzech latach dla tego wariantu straty azotu wyniosły zaledwie 16,2% zawartości wyjściowej. Można to tłumaczyć specyficznym składem tego nawozu wytworzonego przez zmieszanie wermikompostu obornikowego oraz torfu. Prawie cała ilość azotu wprowadzona do gleby z tym nawozem była w formie związków organicznych, relatywnie odpornych na mineralizację i utlenianie. Wartość stosunku C:N w glebie tego wariantu na koniec doświadczenia była najbliższa wartości C:N gleby wariantu kontrolnego (bez nawozów).

Bardzo intensywny proces mineralizacji materii organicznej w wariacie ze słomą, zrównoważony dla obornika i jego kombinacji nawozowych, oraz stosunkowo powolny dla wermikompostu, świadczy o nierównomiernym stopniu uwalniania się azotu z ich struktur oraz o znacznej roli mikroorganizmów w rozkładzie badanych nawozów. Największe straty Nt wystąpiły w glebach, do których dodano słomę czystą (2S) lub w mieszankach z obornikiem (4OS) lub wermikompostem (5ES), i wyniosły 30,8 - 47,5% zawartości początkowej. W wariantach tych, dla poprawy wartości stosunku C:N, dodano azot w formie nawozu mineralnego – saletry amonowej. Wyniki strat azotu wskazują, że większe straty azotu występują z nawozów mineralnych, niż z organicznych. Należy przyjąć, że straty te odbywały się drogą ulatniania gazowych związków azotu, a nie wymywania jonów i związków organicznych. Świadczą o tym rezultaty przedstawione w tabeli 7, z których wynika, że w ciągu trzech lat trwania doświadczenia nie stwierdzono wzbogacenia warstwy 20-35 cm w związki azotu i węgla. W tej warstwie nie nastąpiły również istotne zmiany w rozkładzie Corg i Nt w obrębie frakcji grubej i drobnej (tabela 10). Niewielkie różnice nie były istotne statystycznie i były konsekwencją dokładności oznaczeń analitycznych. Stabilność zawartości Corg i Nt w warstwie gleby 20-35 cm potwierdza tezę, że w warunkach czarnego ugoru nie należy obawiać się możliwości

wymywania związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu glebowego. Oczywiście należy mieć na uwadze, że doświadczenie było przeprowadzone w określonych warunkach pogodowych (strona 46), które charakteryzowały się niskimi średnimi sumami opadów (289-466 mm rocznie) oraz wyższymi średnimi temperaturami powietrza (8,1-9,4 °C) od średnich z wielolecia dla tego terenu.

Ponieważ głównym celem założonego doświadczenia inkubacyjnego było określenie właściwości substancji humusowych powstałych w procesie rozkładu nawozów organicznych, nie badano ubytku masy substratów. Z tego względu niemożliwe jest pełne przeprowadzenie bilansu materii organicznej jak i dynamiki jej rozkładu. Niemniej w oparciu o zawartość węgla organicznego i azotu ogółem oraz wartości stosunku C:N można ocenić, że czas całkowitej mineralizacji nawozów organicznych jest zbliżony z wynikami badań prowadzonych przez Janssen (1984). Według tego autora czas całkowitej mineralizacji ustalono dla słomy na 1,4 roku, dla obornika 2,4 roku, a dla materiałów bardziej bogatych w materię organiczną na 4 i więcej lat.

Powyższe spostrzeżenia potwierdzają również wyniki oznaczeń węgla organicznego, azotu ogółem oraz wartość stosunku C:N w ujęciu frakcji ziarnowych gleby (tabele 9 i 10). Analiza statystyczna wykazała, że materia organiczna akumulowana jest głównie w drobnej frakcji gleby (<0,1 mm). Szczegółowa analiza wyników wskazała, że w wyniku trzyletniej inkubacji największe spadki zawartości węgla organicznego i azotu ogółem występują jednak we frakcji grubej (>0,1 mm). Węgla organicznego ubyło średnio o około 17% we frakcji grubej i około 12% we frakcji drobnej. Azotu ogółem odpowiednio 26 i 23%. Potwierdza to tezę, że istotny wpływ na tempo mineralizacji i przemian materii organicznej w glebie mogą mieć proporcje między jej komponentem organicznym a mineralnym (Dziadowiec 1990, Prusinkiewicz i inni 1990, Socha i Andrzejewski 1992) oraz, że próchnica o większym stopniu humifikacji jest kumulowana w drobniejszych frakcjach ziarnowych (Dębska i inni 1999).

Zmiany ogólnej zawartości węgla w glebie nie mają wyłącznie charakteru ilościowego, lecz są powiązane również ze zmianą podatności na utlenianie substancji organicznej oznaczonej metodą utleniania manganianem (VII) potasu w środowisku kwaśnym (Łoginow i inni 1993). Określenie podatności na rozkład może sugerować również potencjalną możliwość zgromadzonej w glebie materii organicznej do szybkiego uruchamiania z niej składników pokarmowych (Gonet i Wegner 1994, Janowiak 1995).

Pod wpływem zastosowanego nawożenia organicznego, stwierdzono w glebie zdecydowanie zwiększoną zawartość tzw. węgla utlenionego (w % C_{org}) w porównaniu ze stanem wyjściowym i to niezależnie od stopnia rozdrobnienia próbek glebowych. Potwierdza to wyniki wcześniejszych badań prowadzonych w tym zakresie (Łoginow i inni 1981, Flis-Bujak i inni 1993, Janowiak 1995). Wzrost ten w pierwszym roku

inkubacji był bardziej znaczący we frakcji grubszej (średnio około 42%) niż we frakcji drobnoziarnistej (średnio około 26%). Tendencje te utrzymały się do końca prowadzenia doświadczenia i po trzech latach wynosiły odpowiednio dla frakcji grubej średnio o około 28% i frakcji drobnej średnio o około 11%. Tak więc w procesie humifikacji materiału organicznego powstaje próchnica, której podatność na utlenianie jest mniejsza, niż substratu. Przeliczając jednak zawartość procentową węgla utlenionego na ilość węgla utlenionego wyrażone w g/kg gleby można stwierdzić, że większe ilości zgromadzone są we frakcji drobnej (<0,1 mm) zwłaszcza dla gleb nawożonych obornikiem (1O) i słomą (2S) oraz w kombinacjach nawozowych obornika i słomy (4OS) oraz wermikompostu i słomy (5ES). Wynika to nie tylko z większej zasobności w węgiel organiczny frakcji drobnoziarnistej gleby, ale świadczy o prawdopodobnie silniejszym rozkładzie związków próchnicznych, wolnych i słabo związanych z mineralną częścią gleby, w tym prostych węglowodanów, co sugerują badania Kononowej (1968) i Łoginowa (1977).

Zróznicowanie procentowej zawartości węgla utlenionego świadczy również o zmiennej aktywności biologicznej gleby, w wyniku zastosowania nawozów organicznych (Łoginow i inni 1981, Adamus i inni 1988, Nowak i Sadowski 1992, Nowak i inni 1995b). Z badań tych wynika, że największy wpływ nawożenia organicznego na zawartość biomasy i aktywność biologiczną stwierdzono w glebach nawożonych organicznie z uzupełniającymi dawkami nawozów mineralnych (Adamus i inni 1988, Nowak i Sadowski 1992). Stosowanie biohumusu powodowało nieco mniejszy przyrost ilości biomasy mikroorganizmów niż w przypadku obornika, zwłaszcza w kombinacjach małych dawek (3 t/ha) i braku stosowania dodatkowego nawożenia mineralnego (Nowak i Sadowski 1992). Powyższe dane były jeszcze bardziej wyraziste, jeśli nawozy organiczne stosowano w okresie wiosennym. Porównanie przytoczonych powyżej wyników badań z wynikami określającymi podatność na utlenianie materii organicznej w wyniku stosowania podobnych nawozów organicznych badanych w niniejszej pracy (tabela 11) można sądzić, że zwiększona ilość materii organicznej pod wpływem nawożenia obornikiem, słomą, wermikompostem i nawożenia kombinowanego powoduje wzrost aktywności biologicznej prowadzącej do kumulacji i zmian jakościowych tworzących się związków próchnicznych.

Procesom mineralizacji nawozów organicznych towarzyszy proces humifikacji. Zdaniem wielu autorów (Wójcik-Wojtkowiak 1976, Žigunow i Simakow 1977, Sotáková 1981, 1982, 1983, Dziadowiec 1990) początkowe etapy humifikacji charakteryzują się zawsze przewagą kwasów fulwowych nad huminowymi. Nie mniej słuszna wydaje się teza Dziadowiec (1990), że wzajemne ilościowe relacje między tymi grupami związków humusowych zależą głównie od rodzaju humifikowanego materiału. Ważnym czynnikiem determinującym przebieg tego procesu jest również środowisko w jakim przebiega proces

humifikacji. Przewaga kwasów huminowych nad pozostałymi frakcjami próchnicy wpływa korzystnie na kulturę gleby i z punktu widzenia rolniczego jest pożądana. Wiąże się to również z właściwościami kwasów huminowych, które sorbując na swojej powierzchni składniki pokarmowe jednocześnie nie wymywają się z gleby tak łatwo jak na przykład kwasy fulwowe (Łakomicz i inni 1984). Analiza wyników oznaczeń składu frakcyjnego wskazała, że nawożenie znacznie modyfikuje udział poszczególnych związków próchnicznych, zwłaszcza jeśli jest on rozpatrywany w różnych frakcjach granulometrycznych. Niezależnie od wariantu doświadczenia, próchnica frakcji grubszej (>0.1 mm) charakteryzowała się większym udziałem kwasów huminowych i frakcji kwasów fulwowych, niż próchnica frakcji drobnej (<0.1 mm). Natomiast w przypadku frakcji nierozpuszczalnej w alkaliach (huminy) stwierdzono zależność odwrotną. Z oceny wyników potwierdzonych analizą statystyczną (tabela 14) wynika, że prawdopodobnie największy wpływ na skład frakcyjny materii organicznej tworzonej w procesach transformacji nawozów organicznych wymieszanych z glebą ma ich skład chemiczny. Dotyczy to zwłaszcza nawozów takich jak obornik (1O), wermikompost (3E) i kombinacja wermikompostu i słomy (5ES), w których wyraźnie zaznacza się stosunkowo niski udział frakcji kwasów fulwowych.

Korzystny wpływ nawozów organicznych na właściwości gleb i materii organicznej wyraża się wzrostem wartości stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych (KH:KF). Powszechnie przyjmuje się, że im ilościowy udział kwasów huminowych w składzie związków próchnicznych jest większy tym jakość próchnicy jest lepsza i jest ona tym lepsza im wartość tego stosunku jest większa od jedności. Gdyby przyjąć takie założenie należy stwierdzić, że wprowadzenie nawozów organicznych do gleby skutkuje wzrostem wartości stosunku KH:KF oraz że po zakończeniu inkubacji wskaźnik ten uległ zdecydowanemu zwiększeniu, bez względu na różnice w rozdrobnieniu, jedynie dla próbek ze słomą (2S) i kombinacji wermikompostu i słomy (5ES). Wzrostowi uległa również wartość tego wskaźnika dla kombinacji z obornikiem (1O) i wermikompostem (3E), ale tylko dla frakcji grubej (>0.1 mm). W pozostałych wariantach doświadczenia, wskaźnik ten uległ zmniejszeniu, zwłaszcza dla wariantu kombinacji obornika i słomy (4OS), nawet o 11-40%. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnym stopniem nasilenia procesów mineralizacji w czasie trwania inkubacji oraz utrzymaniem się pomimo upływu lat wysokiego poziomu frakcji kwasów fulwowych w badanych próbkach gleb. Czynnikiem, który w największym stopniu różnicował skład frakcyjny materii organicznej okazało się być uziarnienie. Frakcja $\phi > 0.1$ mm charakteryzowała się większym udziałem frakcji kwasów huminowych i fulwowych oraz mniejszym udziałem humin niż frakcja $\phi < 0.1$ mm. Różnice składu frakcyjnego materii organicznej w zależności od czasu rozkładu materiału wyjściowego są trudne w interpretacji. Dla różnych

materiałów organicznych otrzymano różne wyniki składu frakcyjnego, bez wyraźnych tendencji. Dlatego też test statystyczny wykazał istotną statystycznie różnicę wyłącznie dla zawartości frakcji najbardziej labilnej, ekstrahowanej kwasem podczas dekalcytacji próbki. Zawartość tej frakcji uległa zmniejszeniu w czasie inkubacji. Analizy składu frakcyjnego materii organicznej gleby z warstwy 20-35 cm nie wykazały różnic ani w zależności od wariantu, ani od czasu trwania doświadczenia. Potwierdza to brak migracji związków węgla z warstwy powierzchniowej – do głębszej.

4.2. Wpływ nawożenia na właściwości kwasów huminowych

Większość autorów badających rozkład materii organicznej w glebie stwierdza, że skład pierwiastkowy kwasów huminowych (KH) jest jedną z cech świadczących o budowie podstawowych związków próchnicznych w znacznym stopniu zależnym od typu gleby (Kononowa 1968, Kononowa i Aleksandrowa 1973, Orłow 1974, Žigunow i Simakow 1977, Gomach i inni 1978, Schnitzer i Khan 1978, Aleksandrowa 1980, Sotáková 1982, Ramunni i inni 1994). Badacze ci stwierdzili również, że tzw. „młode” kwasy huminowe charakteryzują się wyższą zawartością wodoru i niższą węgla oraz tlenu w porównaniu z „dojrzałymi” kwasami huminowymi oraz, że w miarę postępu procesu humifikacji następuje spadek zawartości wodoru i wzrost zawartości tlenu.

Analiza badanych próbek kwasów huminowych wykazała zróżnicowanie ich składu pierwiastkowego (tabele 15 i 17). Kwasy huminowe frakcji gruboziarnistej ekstrahowane z gleb obiektów nawożonych nawozami organicznymi charakteryzowały się generalnie większą zawartością węgla i wodoru oraz niższą tlenu i azotu niż kwasy huminowe gleby obiektu kontrolnego. Należy jednak zaznaczyć, że największy wzrost zawartości węgla (w % atomowych) spowodowało nawożenie wermikompostem (3E), wermikompostem i słomą (5ES) oraz obornikiem (1O), a znacznie mniejszy słomą (2S) oraz obornikiem i słomą (4OS). Wzrost zawartości wodoru w kwasach huminowych stwierdzono w warunkach nawożenia obornikiem i słomą (4OS), obornikiem (1O) i słomą (2S), i w mniejszym stopniu kombinacją wermikompostu i słomy (5ES). Zawartość tlenu w cząsteczkach kwasów huminowych próbek gleby z nawozami organicznymi frakcji gruboziarnistej wahała się w granicach od 16,20% (wariant 3E) do 17,43% (wariant 5ES), podczas gdy w cząsteczkach kwasów huminowych gleby bez dodatków wynosiła 19,99%. Zróżnicowanie zawartości azotu w cząsteczkach kwasów huminowych było mniejsze (tabela 15). Brak istotnych statystycznie różnic zawartości węgla, tlenu i azotu w cząsteczkach kwasów huminowych dla I czynnika (tabela 17) wynika prawdopodobnie z zastosowanej metody analizy wariancji (dla doświadczeń bezpowtórzeniowych) oraz z podobieństwa budowy związków próchnicznych, których prekursorami są badane nawozy organiczne.

Podana wcześniej teza, że proces humifikacji materiałów roślinnych jest ściśle powiązany ze wzrostem zawartości tlenu i spadkiem zawartości wodoru, została potwierdzona statystycznie (tabele 15 i 17). W ciągu dwóch lat inkubacji zawartość tlenu w cząsteczkach kwasów huminowych wzrosła średnio o 0,90%, a zawartość wodoru spadła średnio o 0,57%. Zmiany składu pierwiastkowego kwasów huminowych zależały nie tylko od postępującego w glebie procesu humifikacji nawozów organicznych, ale również od uziarnienia badanych próbek. Wyniki analizy wariancji wskazują, że kwasy

huminowe frakcji ziarnowej grubej ($\phi > 0.1$ mm) w porównaniu z frakcją kwasów huminowych frakcji drobnej ($\phi < 0.1$ mm) wyróżniała istotnie wyższa zawartość węgla i wodoru oraz niższa tlenu i azotu. Jedynie kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby bez dodatków z frakcji gruboziarnistej i drobnoziarnistej charakteryzowały się bardzo zbliżonym składem pierwiastkowych zarówno po roku jak i po trzech latach inkubacji. Proces rozkładu nawozów organicznych był powiązany ze zmianami składu pierwiastkowego. Przede wszystkim w cząsteczkach kwasów huminowych frakcji gruboziarnistej ($\phi > 0.1$ mm) nastąpił spadek zawartości wodoru i wzrost zawartości tlenu. W konsekwencji zmian składu pierwiastkowego po trzech latach rozkładu materiałów organicznych, otrzymuje się kwasy huminowe, których skład pierwiastkowy w mniejszym stopniu determinowany jest stopniem rozdrobnienia próbek. Prawdopodobnie różnice w składzie pierwiastkowym ocenianych kwasów huminowych wynikają z różnic w dynamice przemian użytych w doświadczeniu nawozów organicznych oraz od stopnia wstępnego ich przetworzenia i wymieszania z glebą.

Zmianom składu pierwiastkowego towarzyszą zazwyczaj zmiany stosunków atomowych. Obliczone wartości stosunku H:C kwasów huminowych wyseparowanych z próbek glebowych nie były istotnie zróżnicowane i wynosiły 1.16-1.24. Van Krevelen (1950) podaje, że wartość H:C między 0.7 a 1.5 odpowiada układom aromatycznym sprzężonym z alifatycznym łańcuchem zawierającym do 10 atomów węgla. Według interpretacji Kononowej (1968), zmniejszanie wartości współczynnika H:C wraz z postępowaniem humifikacji świadczy o wzrastającej aromatyzacji substancji humusowych. Ponieważ wartość stosunku atomowego H:C jest odwrotnie proporcjonalna do aromatyczności związków organicznych, stąd można wnioskować, że wprowadzenie do gleby nawozów organicznych spowoduje wzrost udziału struktur alifatycznych w cząsteczkach kwasów huminowych lub obniży stopień skondensowania ich „jądra”. W doświadczeniu będącym przedmiotem niniejszej pracy nie potwierdzono powyższych zależności. Wartość stosunku atomowego H:C istotnie nie różnicował żaden czynnik doświadczenia: ani nawozy organiczne, ani frakcja ziarnowa gleby, ani czas trwania doświadczenia. Niższą wartość stosunku H:C w KH gleb nawożonych obornikiem, niż bez nawożenia stwierdził Gonet (1989b), a Dębska (1996) wykazała, że wprowadzenie do gleby resztek pozbiorowych powoduje wzrost wartości H:C w kwasach huminowych. Należy jednak podkreślić, że w warunkach przeprowadzonego doświadczenia, materiał glebowy z dodatkiem nawozów organicznych nie był mieszany („przeorywany”) co roku. Można więc przypuszczać, że przemiany materii organicznej będą przebiegały inaczej w warunkach ciągłego, rolniczego, użytkowania gleby, a inaczej w warunkach jej ugorowania. W warunkach przeprowadzonego doświadczenia na wartość H:C w kwasach huminowych może

wpływać również typ gleby, z której pobrano materiał do doświadczenia, a gleby różnych typów charakteryzują się swoistą wartością tego parametru (Drozd 1978).

Badane kwasy huminowe różniły się wartościami stosunków atomowych O:H i O:C. Jak podają Gomach i wsp. (1978) oraz Orłow (1974), im wyższa jest wartość stosunku O:H, tym większy jest stopień humifikacji cząsteczek kwasów huminowych, natomiast wartość stosunku O:C świadczy o ich stopniu utleniania. Między wartościami stosunków O:H i O:C stwierdzono istotne różnice związane ze stopniem rozdrobnienia próbek gleb oraz z czasem procesu inkubacji. Nie uzyskano natomiast istotnych różnic lub jednoznacznych tendencji zmian stosunku O:C w wyniku stosowanego nawożenia organicznego. Dlatego słuszną wydaje się być teza Orłowa (1974), że najbardziej obiektywnym wskaźnikiem wyrażającym stopień utlenienia cząsteczek kwasów huminowych może być wartość ω .

Stopień utlenienia wewnętrznego ω kwasów huminowych obliczony na podstawie wzoru Żdanowa (1965) uwzględnia zarówno połączenia węgla z tlenem i wodorem oraz z azotem. Określenie właściwości i zmian w budowie kwasów huminowych w oparciu tylko o skład pierwiastkowy jak sugeruje wiele autorów (Kononowa 1968, Orłow 1974, Flaig i inni 1975, Adamus i inni 1989, Gonet 1989b, Gonet i Wegner 1990) jest niewystarczające, ponieważ zależy nie tylko od warunków w jakich przebiega proces humifikacji różnych materiałów organicznych, ale również od rodzaju nawożenia organicznego i metod oznaczania składu frakcyjnego próchnicy. Jednak pomimo wielu zastrzeżeń jednoznacznie można stwierdzić, że w procesie humifikacji nawozów organicznych następuje wzrost stopnia utlenienia wewnętrznego kwasów huminowych. Niskie (ujemne) wartości ω w początkowym okresie inkubacji dla kwasów huminowych frakcji gleby gruboziarnistej ($\phi > 0,1$ mm) potwierdzają wcześniej sugerowane spostrzeżenia, że mamy do czynienia z materiałem organicznym słabo zhumifikowanym. Wzrost wartości stopnia utlenienia wewnętrznego ω , zwłaszcza kwasów huminowych frakcji grubej ($\phi > 0,1$ mm), w procesie inkubacji potwierdza pogląd, że proces humifikacji wiąże się głównie z utlenianiem węgla substancji humusowych (Dziadowiec 1979) i jest w dużej mierze związany z jego dostępnością dla mikroorganizmów glebowych. Otrzymane wyniki wskazują również, że indeksem stopnia transformacji materiału organicznego wprowadzonego do gleby nie musi być zawartość jakiegoś pierwiastka w kwasach huminowych, lecz wskaźnik uwzględniający cały skład pierwiastkowy, jakim jest stopień utlenienia wewnętrznego (ω). Jak stwierdzono wcześniej, wartość ω kwasów huminowych różnicuje pochodzenie środowiskowe materiału organicznego (Cieśliewicz i inni 1997) oraz jego pochodzenie w glebach (Orłow 1990, Dębska 1996, Dębska i inni 1996).

Kompleksowa ocena wartości stosunków atomowych i współczynnika ω świadczy, że proces rozkładu badanych nawozów organicznych związany jest ze wzrostem wartości stosunków O:C, O:H i parametru ω , głównie kwasów huminowych frakcji gruboziarnistej.

O różnicach w budowie substancji humusowych gleb świadczą wyniki analiz spektrofotometrycznych. Widma kwasów huminowych w zakresie światła widzialnego charakteryzują się monotonicznym spadkiem wartości absorbancji ich roztworów. Wykonane oznaczenia wykazały, że absorbancje kwasów huminowych z próbek gleb z nawozami organicznymi miały wartości zbliżone lub niższe do absorbancji gleby nienawożonej. Mimo braku wyraźnych rozbieżności wartości absorbancji kwasów huminowych są one w zakresie widzialnym uwarunkowane nie tylko nawożeniem organicznym ale i stopniem rozdrobnienia próbek glebowych oraz czasem ich rozkładu (tabele 18 i 20). Na uwagę zasługują wyraźnie niższa, w porównaniu z kwasami huminowymi wariantu kontrolnego, absorbancja roztworów kwasów huminowych z gleby nawożonej obornikiem (1O) oraz obornikiem i słomą (4OS). Otrzymane wyniki wskazują również, że kwasy huminowe wyseparowane z frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm) wykazują istotnie wyższe wartości absorbancji dla długości fal A_{400} , A_{465} , A_{600} , A_{665} niż kwasy huminowe otrzymane z gleby frakcji grubszej ($\phi > 0,1$ mm) (tabela 20). Interpretacja wartości absorbancji jest jednak trudna, przede wszystkim ze względu na dużą różnorodność stosowanych nawozów organicznych.

Wiele ciekawych informacji, które wiążą się ze strukturą chemiczną cząsteczek kwasów huminowych dostarczają wyniki obliczeń współczynników absorbancji ($A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, $\Delta \log K$ – tabele 19 i 20). Przyjmuje się że wartości stosunku $A_{2/4}$ są wskaźnikiem ilości substancji organicznej w początkowym stadium rozkładu. Za wyjątkiem kwasów huminowych gleby wariantów z słomą 2S (gleba + słoma) i 5ES (gleba + wermikompost i słoma) po wprowadzeniu nawozów organicznych do gleby nastąpiło zwiększenie wartości współczynnika $A_{2/4}$ przede wszystkim kwasów huminowych frakcji gruboziarnistej. Największe podobieństwo do kwasów huminowych samej gleby stwierdzono dla kwasów huminowych z gleb nawożonych słomą (2S) oraz słomą i wermikompostem (5ES), a najmniejsze dla kwasów huminowych wariantu z wermikompostem (3E), następnie obornikiem i słomą (4OS) oraz obornikiem (1O). Pomimo braku istotnych różnic w wartości stosunku $A_{2/4}$ w czasie trwania doświadczenia (III czynnik – tabela 20) istotny wpływ na wartość tego stosunku ma stopień rozdrobnienia próbek glebowych (II czynnik). Jak wskazują badania kwasy huminowe frakcji drobnej ($\phi < 0,1$ mm) charakteryzują mniejszą wartość współczynnika $A_{2/4}$ niż kwasy huminowe frakcji gruboziarnistej (frakcja $\phi > 0,1$ mm) – tabela 20.

Wartość współczynnika $A_{2/6}$ wyraża stosunek zawartości odpornych na humifikację związków typu lignin do silnie zhumifikowanej substancji organicznej (Sapek i Sapek

1986). Wartość stosunku $A_{2/6}$ determinowana była typem gleby użytej w doświadczeniu jak i właściwościami wprowadzonych do niej nawozów organicznych. Po wprowadzeniu do gleby obornika (1O), słomy (2S) i obornika ze słomą (4OS) otrzymano kwasy huminowe, których wartość stosunku $A_{2/6}$, głównie dla frakcji gruboziarnistej była wyższa niż kwasów huminowych gleby bez dodatków. Zdecydowanie niższe wartości współczynnika $A_{2/6}$ kwasów huminowych frakcji drobnoziarnistej wskazują, że kwasy huminowe tej frakcji charakteryzują się większym stopniem humifikacji niż kwasy huminowe frakcji gruboziarnistej. Potwierdzają to również wartości obliczonych współczynników $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$, które były wyższe dla kwasów huminowych frakcji gruboziarnistej w porównaniu z kwasami huminowymi frakcji drobnoziarnistej.

Powszechnie przyjmuje się, że wartość współczynnika $A_{4/6}$ maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej kwasów huminowych, bądź stopniem skondensowania jądra aromatycznego cząsteczek. Chen i wsp. (1977) podają, że niska wartość tego stosunku świadczy o dobrze „wykształconych” kwasach huminowych. Jak sugeruje Kononowa (1968), wartości wyższe niż 5 badanych kwasów huminowych (tabele 19 i 20) mogą świadczyć o niskim stopniu kondensacji kwasów huminowych i przewadze w nich struktur alifatycznych nad cyklicznymi. Podobne zależności stwierdzili również Schnitzer i Khan (1972) uzależniając wysoką absorbcję roztworów od wzrostu ilości węgla w jądrze kwasów huminowych w stosunku do węgla w połączeniach alifatycznych.

O stopniu zaawansowania procesu humifikacji zdaniem Kumady (1985 i 1987) świadczą wartości współczynnika $\Delta\log K$. Autor dzieli 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 Rp – do którego zalicza kwasy o wartościach współczynnika od 0.8 do 1.1. Otrzymane wartości współczynnika $\Delta\log K$ nie pozwalają w sposób jednoznaczny zakwalifikować badane kwasy huminowe do konkretnego typu. Wydaje się, że zajmują one miejsce pośrednie między typem B a typem Rp.

Uzyskane wartości współczynników absorbcji ($A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$) wszystkich analizowanych wariantów sugerują, że w procesie rozkładu nawozów organicznych w glebie następuje interakcja produktów rozkładu świeżo wprowadzonych nawozów organicznych z aktywnymi związkami próchnicznymi gleby.

W badaniach nad rozkładem materiałów organicznych w glebach ważnych informacji dostarczają widma w zakresie UV (Kononowa 1968, Aleksandrowa 1980, Dębska i Gonet 1993, Dębska 1996). W widmach UV kwasów huminowych może wystąpić pasmo w zakresie 280 nm świadczące o obecności w próchnicy glebowej ciągle „młodych” kwasów huminowych oraz struktur aromatycznych pochodzenia ligninowego (Kononowa 1968, Kumada 1987, Ramunni i inni 1994). Jak wskazują badania Dębskiej

(1996) również celuloza charakteryzuje się obecnością pasma w zakresie 270-285 nm. Autorka sugeruje, że pasmo to (A_{280}) jest raczej wskaźnikiem zawartości związków odpornych na rozkład. Potwierdzeniem tych spostrzeżeń są badania nad rozkładem resztek roślinnych o różnej zawartości lignin i celulozy (Zaujec 1980, Sotáková 1981 i 1983, Gonet i inni 1992, Gonet i Dębska 1993a, Dębska i inni 1996), które jednocześnie wskazują na bardzo powolny przebieg procesu humifikacji materiałów roślinnych o wysokiej ich zawartości.

Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby zmieszanej z nawozami organicznymi po roku ich rozkładu, charakteryzowały się obecnością wyraźnie zaznaczonego pasma z maksimum przy około 280 nm. Wyższą intensywność tego pasma stwierdzono dla kwasów huminowych wyseparowanych z frakcji gruboziarnistej niż z frakcji drobnoziarnistej. Proces rozkładu nawozów organicznych był związany ze spadkiem intensywności pasma przy około 280 nm, głównie dla frakcji gruboziarnistej.

Proces rozkładu nawozów organicznych jest procesem długotrwałym, o czym świadczy przebieg widm IR badanych kwasów huminowych. Po roku inkubacji nawozów organicznych w glebie, przebieg widm w podczerwieni wskazuje na wyraźną obecność związków słabo rozłożonych. W widmach IR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby frakcji gruboziarnistej zawierającej nawozy organiczne w porównaniu z widmami kwasów huminowych gleby nienawożonej, stwierdzono wyraźny wzrost intensywności pasm w zakresie liczb falowych 1460, 1440, 1130 i 1080 cm^{-1} . Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby zmieszanej z nawozami organicznymi frakcji drobnoziarnistej ($\phi < 0,1$ mm) w porównaniu z kwasami huminowymi gleby bez dodatków charakteryzowały się obecnością wyraźnie zaznaczonego pasma przy 1130 cm^{-1} . Wyższa intensywność wyżej wymienionych pasm w widmach IR frakcji gruboziarnistej, w porównaniu z widmami frakcji drobnoziarnistej, świadczy o większej zawartości w nich grup metylowych i reszt węglowodanowych a więc tym samym substancji będących w początkowej fazie rozkładu (tzw. prekursorów kwasów huminowych).

Po trzech latach rozkładu nawozów organicznych w glebie przebieg widm IR kwasów huminowych obu frakcji jest bardzo zbliżony. Jedynie kwasy huminowe wariantów 4OS i 5ES frakcji gruboziarnistej charakteryzowały się wyraźnie wyższą w porównaniu z pozostałymi wariantami intensywnością pasm 1440 i 1130 cm^{-1} . Jak wynika z szeregu doniesień literaturowych (Kononowa 1968, Žigunow i Simakow 1977, Niemeyer i inni 1992, Dębska 1996) wzrost intensywności lub pojawienie się dodatkowych pasm w zakresie 1460-1100 cm^{-1} jest charakterystyczne dla „młodych” nowo powstałych kwasów huminowych i wiąże się z obecnością struktur ligninowych i polisacharydów.

5. WNIOSKI

1. Spośród badanych nawozów organicznych, w ciągu trzech lat od wniesienia do gleby, najszybciej mineralizacji ulegała słoma, następnie obornik, a najwolniej – wermikompost, co należy uwzględnić w praktyce rolniczej w celu racjonalnej gospodarki nawozami organicznymi.
2. W ciągu trzech lat od wprowadzenia nawozów organicznych do wierzchniej warstwy gleby nie stwierdzono, w warunkach przeprowadzonego eksperymentu, przemieszczania materiału organicznego do jej głębszych warstw (poniżej 25 cm).
3. Frakcje ziarnowe $\phi < 0,1$ mm kumulują prawie trzykrotnie więcej materii organicznej niż frakcje grubsze – $\phi > 0,1$ mm. Materia organiczna frakcji grubszych jest bardziej podatna na utlenianie oraz zawiera większy udział kwasów fulwowych i mniej humin, niż materia organiczna kumulowana w frakcjach drobniejszych.
4. Materia organiczna kumulowana w drobniejszych frakcjach ziarnowych gleby jest bardziej zhumifikowana, niż materia organiczna grubszych frakcji ziarnowych. Świadczą o tym parametry składu pierwiastkowego oraz spektrofotometryczne kwasów humusowych.
5. Otrzymane wyniki badań potwierdziły w sposób jednoznaczny, że proces humifikacji jest procesem utleniania. W wyniku procesów humifikacji powstaje materiał organiczny bardziej odporny na utlenianie niż materiał wyjściowy, a w miarę postępu humifikacji wzrasta stopień utlenienia wewnętrznego kwasów huminowych oraz wartość absorbancji w zakresie UV-VIS.
6. Jako wskaźniki stopnia transformacji nawozów organicznych w glebie mogą służyć: wartości absorbancji roztworów kwasów huminowych (szczególnie oznaczone przy długości fali 280 nm) oraz stopień utleniania kwasów huminowych.

6. LITERATURA

- Adamus M., Drozd J., Stanisławska E.** (1988). Współdziałanie nawozów organicznych i mineralnych w kształtowaniu przemian materii organicznej i właściwości fizykochemicznych gleb lekkich. W: Nawozy organiczne. AR Szczecin, 1, 118.
- Adamus M., Drozd J., Stanisławska E.** (1989). Wpływ zróżnicowanego nawożenia organicznego i mineralnego na niektóre elementy żyzności gleby. Roczn. Glebozn., 1, 101-110.
- Aleksandrowa L.N., Nowickij M.W.** (1978). O procesach transformacji i gumifikacji organicznych pozostałości w podłożu. *Chimia Poczwy*, 33-37.
- Aleksandrowa L.N.** (1980). Organiczne składniki podłoża i procesy jego transformacji. Nauka, Leningrad.
- Andrzejewski M.** (1962). Wpływ nawożenia organicznego na przemiany związków próchnicznych w glebie. *Prace Kom. Nauk Rol. i Leśn. PTN*, 11, 1, 3-48.
- Andrzejewski M.** (1993). Znaczenie próchnicy dla żyzności gleb. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 411, 11-21.
- Andrzejewski M., Łoginow W.** (1965). Przenikanie związków próchnicznych do głębszych warstw gleby w zależności od sposobu przechowywania i stosowania obornika. *Prace TPPN*, 3-13.
- Asmus F., Goerliz H., Koriath H.** (1979). Ermittlung des Bedarfes der Böden an organischer Substanz. *Arch. Acker - u. Pflanzenbau u. Bodenkunde*, 23, 13-20.
- Bannick C.G., Ziechmann W.** (1991). Huminstoffbildung während der Kompostierung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 154, 233-236.
- Boratyński K., Czuba R., Goralski J.** (1988). *Chemia rolnicza*. PWRiL, Warszawa.
- Bremner J.M.** (1965). Organic nitrogen in soils. In: *Soil nitrogen*. Am. Soc. Agronom. Wisconsin.
- Brzoski M.W., Makulec G.** (1994). Dżdżownice. Ich produkty w ogrodach, działkach i w tunelach. Biblioteka Ekologa, Gdańsk, 3-20.
- Buckman A.C., Brady N.C.** (1971). *Gleba i jej właściwości*. PWRiL, Warszawa s. 530.
- Bury M.** (1996). Wpływ nawożenia obornikiem i kompostem koprolitowym na przetrwanie oraz plon rzepaku ozimego. *Zesz. Nauk. AR Szczecin. Rol.* 62 (172), 43-48.
- 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.

- Cieślewicz J., Niedźwiedzki E., Protasowicki M., Gonet S.S.** (1997). Humus properties of bottom sediments from the Szczecin Lagoon (North-West Poland), Proceedings of the 8th Meeting IHSS. Wrocław 9-14.09.1996, 553-560.
- Czuba R.** (1962). Studia nad dynamiką węgla organicznego w biellicowej glebie płowej nawożonej obornikiem i nawozami mineralnymi. Roczn. Nauk Rol., A. 86, 1, 91-116.
- Dębska B.** (1996). Właściwości substancji humusowych powstałych podczas rozkładu resztek roślinnych w glebie. Rozprawa doktorska, ATR Bydgoszcz, 1-109.
- Dębska B., Gonet S.S., Dziamski A.** (1999). Properties of humic acids developed during decomposition of organic soil amendments. Humic Subst. Environ., 1, 2, 9-13.
- Dębska B., Zaujec A., Gonet S.S.** (1996). Physico-chemical characteristics of humic acids formed during decomposition of plant residues. In: Zbornik Medzinar. Ved. Konf. Environmentale problemy súčasneho poľnohospodárstva. VSP Nitra, Sekcia C. 112-116.
- Drozd J.** (1978). Studia nad właściwościami chemicznymi i fizyko-chemicznymi związków próchnicznych niektórych jednostek taksonomicznych gleb. Zesz. Nauk. AR Wrocław. Rozprawy, 13, 5-65.
- Dubach P., Mehta N.C., Johab T., Martin F., Roulet N.** (1964). Chemical investigation on soil humic substances. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1567-1578.
- Dutkiewicz J.** (1989). Chów dżdżownicy kompostowej (*Eisenia fetida*). Nowe Rolnictwo 4, 11-12.
- Dziadowiec H.** (1979). Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. Studia Soc. Sci. Toruniensis, Sectio D, 11, 1, 1-102.
- Dziadowiec H.** (1987). Przemiany w glebie słomy zbóż stosowanej jako nawóz organiczny i jej agroekologiczne działanie. Post. Nauk Rol., 4, 39-58.
- Dziadowiec H.** (1990). Rozkład ściółek w wybranych ekosystemach leśnych (mineralizacja, uwalnianie składników pokarmowych, humifikacja). Rozprawy, UMK Toruń. 1-137.
- Dziadowiec H.** (1993). Ekologiczna rola próchnicy glebowej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 269-282.
- Felbeck G.T.** (1971). Structural hypotheses of soil humic acids. Soil. Sci., 111, 42-48.
- Flaig W.** (1964). Effects of microorganisms in the transformation of lignin to humic substances. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1523-1535.
- Flaig W.** (1966). The chemistry of humic substances. In: The use of isotopes in soil organic matter studies. Pergamon Press, Oxford, 103-127.

- Flaig W.** (1968). Uptake of organic substances from soil organic matter by plant and their influence of metabolism. Pontifica Academia Scientiarum. Ex Aedibus Academics in Civitate Vaticana.
- Flaig W., Bentelspacher H., Rietz E.** (1975). Chemical composition and physical properties on humic substances. In: Soil components. J.E. Gieseking.(ed) Spinger-Verlag, New York.
- Flis-Bujak M.** (1978). Przemiany związków próchnicznych w glebach wytworzonych z lessu pod wpływem zmianowania o zróżnicowanym udziale zbóż. Rozpr. Naukowe 56. Wyd. AR Lublin.
- Flis-Bujak M., Baran S., Żukowska G.** (1995). Wpływ różnych środków użyźniających na materię organiczną gleb. Ann. UMCS Sec. E. 50, 121-127.
- Flis-Bujak M., Turski R., Baran S., Żukowska G.** (1993). Wpływ nawożenia na jakość substancji organicznej gleb. Ann. UMCS Sec. E. 48, 113-117.
- Fotyma M., Mercik S., Faber A.** (1987). Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia. PWRiL Warszawa.
- Fotyma M., Terelak H.** (1992). Rolnicze i ekologiczne skutki zmniejszonego zużycia nawozów. Mat. Symp. Nauk. „Rolnicze i ekologiczne skutki spadku zużycia nawozów mineralnych”, ART Olsztyn.
- Gołębiowska D., Giegużyńska E., Mieleczarek I., Puzyna W., Szczodrowska B., Sienkiewicz M.** (1990). Właściwości substancji humusowych gleb. W: Ekologiczne procesy w monokulturowych uprawach zbóż. UAM Poznań, 133-163.
- Gołębiowska J.** (1974). Mikrobiologia gleby i nawozów organicznych. PWRiL Warszawa.
- Gomah A.M., El-Halafawi M.H., El-Essawi T.M.** (1978). Some chemical characteristics of humic acids isolated from different sources. Alex. J. Agric. Res., 26(3), 747-754.
- Gonet S.S.** (1989a). Badania kwasów huminowych metodą termicznej analizy różnicowej. Roczn. Glebozn., 40, 1, 27-38.
- Gonet S.S.** (1989b). Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawy 33, ATR Bydgoszcz.
- Gonet S.S.** (red.) (1990). Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Prace Komisji Nauk PTG, nr 114.
- Gonet S.S.** (1993a). Struktura substancji humusowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 189-194.

- Gonet S.S.** (1993b). Stan humusu w glebach wieloletnich statycznych doświadczeń nawozowych. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 277, 37, 39-49.
- Gonet S.S.** (1997). Wpływ czynników siedliskowych i antropogenicznych na materię organiczną gleb. *Humic Subst. Environ.* 1, 17-24.
- Gonet S.S., Dębska B.** (1993). Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 411, 241-248.
- Gonet S.S., Wegner K.** (1990). Wpływ nawożenia na próchnicę gleb. *Zesz. Nauk. AR Wrocław. Rolnictwo* 53, 196, 127-135.
- Gonet S.S., Wegner K.** (1993a). Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego na właściwości kwasów huminowych. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 277, 37, 51-63.
- Gonet S.S., Wegner K.** (1993b). Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą, obornikiem i NPK na właściwości kwasów huminowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 409, 244-249.
- Gonet S.S., Wegner K.** (1994). The effect of mineral and organic fertilization on properties of soil humic acids. In: *Humic Substances in the Global Environment*. Elsevier Amsterdam, 607-612.
- Gonet S.S., Wegner K., Spychaj-Fabisiak E.** (1995). Transformations of humus and ammonia volatilization as a function of organic and mineral fertilization. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 421b, 45-50.
- Gonet S.S., Wiśniewski W., Wegner K.** (1986). Właściwości kwasów huminowych ekstrahowanych z gleb o różnym nawożeniu azotowym. *Rocz. Glebozn.*, 37, 2-3, 277-285.
- Gonet S.S., Zaujec A., Dębska B.** (1992). Chemiczna charakterystyka produktów rozkładu resztek roślinnych w glebie. W: *Nawozy Organiczne*. PAN, AR Szczecin, 1, 306-313.
- Górski M., Kuszelewski L.** (1963). Wpływ nawożenia organicznego i mineralnego na zawartość substancji organicznej i skład próchnicy glebowej w świetle 38 letnich doświadczeń w Skierniewicach. *Rocz. Glebozn.*, 13, 2, 323-341.
- Inbar Y., Chen Y., Hadar Y.** (1990). Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 13-16.
- Janowiak J.** (1992). Wpływ nawożenia obornikiem i azotem na zawartość substancji organicznej w glebie i niektóre właściwości kwasów huminowych. W: *Nawozy organiczne*, PAN, AR Szczecin, 271-276.

- Janowiak J.** (1993). Właściwości substancji humusowych czarnych ziem i gleb pływych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 182-188.
- Janowiak J.** (1995). Wpływ nawożenia obornikiem z dodatkiem słomy i zróżnicowanych dawek azotu na właściwości materii organicznej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 421a, 145-150.
- Janssen B.H.** (1984). A simple model for calculating decomposition and accumulation of „young” organic matter. Plant Soil, 76, 297-304.
- Jurčová D.** (1990). Korenowe, a pozberove zwysky rastlin ako sucast bilancie podnej organickej hmoty. W: Humusove latky – aktivni složka systemu puda-rostlina. Praha, 36-41.
- Jurčová D., Bielek P.** (1997). Zdroje a straty pôdnej organickej hmoty a ich bilancia. Humic Subst. Environ., 1, 7-12.
- Kalembasa D.** (1995a). Vermikompost – nawóz do rekultywacji gleb zdegradowanych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 591-596.
- Kalembasa D., Kalembasa S., Godlewska A.** (1993a). The content of nitrogen and carbon in different fractions of biohumus. Pol. J. Soil Sc., 26, 2, 87-95.
- Kalembasa S.** (1995b). Zastosowanie izotopów ^{15}N i ^{13}N w badaniach gleboznawczych i chemiczno-rolniczych. PWN Warszawa.
- Kalembasa S., Kalembasa D., Makowiecki K., Godlewska A.** (1994). Elemental composition and spectrophotometric characteristics of humic acids extracted from vermicomposts. Polish. J. Soil Sci., 27, 2, 93-101.
- Kalembasa S., Makowiecki K., Kalembasa D.** (1993b). Skład chemiczny oraz frakcje azotu i węgla w biohumusach uzyskanych z osadów ściekowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 409, 159-166.
- Kasprzyk K.** (1994). Stan badań nad dżdżownicami (*Oligochaeta: Lumbricidae*) Polski. Zesz. Nauk. AR Kraków, 292, 41, 25-49.
- Kin Z.** (1971). Lignina – chemia i wykorzystanie. WNT Warszawa.
- Kleszczycki A., Kozakiewicz A., Łakomiec I.** (1967). Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i obornika na substancję organiczną gleby w świetle 44-letnich doświadczeń. Roczn. Glebozn. 17, 243-251.
- Kobus J.** (1995). Biologiczne procesy a kształtowanie żyzności gleby. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 421a, 209-219.
- Kolbe G., Stumpe H.** (1975). Nawożenie słomą. PWRiL Warszawa.

- Komisarow J.D., Loginow L.F.** (1967). Molekularnaja struktura i reakcionosposobnost guminowych kislot. Mat. Konf. „Biochimja i płodorodie poczw”. Moskwa.
- Kononowa M.M.** (1968). Substancje organiczne gleby i ich budowa. właściwości i metody badań. PWRiL Warszawa.
- Kononowa M.M., Aleksandrowa J.W.** (1973). Formation of humic acids during plant residue humification their nature. *Geoderma*, 9, 157-164.
- Kostecka J.** (1994a). Poradnik hodowcy dżdżownic. AR Rzeszów, 1-40.
- Kostecka J.** (1994b). Znaczenie wermikultury w rozwiązywaniu niektórych problemów ekologicznych i gospodarczych. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 292, 41, 15-23.
- Kostecka J.** (1994c). Odciażamy środowisko i produkujemy wermikompost z odpadów organicznych. *Biuletyn Informacyjno-Handlowy ODR Boguchwała*, 5(76), 11-12.
- Kostecka J.** (1996a). Zmiany niektórych cech populacji dżdżownicy kompostowej *Eisenia fetida* (Sav.) hodowanej na osadach ściekowych i oborniku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 437, 253-258.
- Kostecka J.** (1996b). Wybrane cechy wermikompostów produkowanych z osadów ściekowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 437, 259-264.
- Kostecka J., Kołodziej M.** (1995). Niektóre cechy wermikompostu produkowanego przez dżdżownicę kompostową *Eisenia fetida* (Sav.). *Post. Nauk Roln.*, 2, 37-47.
- Kuszelewski L.** (1972). Wpływ nawożenia organicznego i mineralnego na zawartość i niektóre wskaźniki jakościowe substancji próchnicznych. *Rocz. Nauk Roln.*, A, 98, 1, 1-27.
- Kumada K.** (1985). Elementary composition and absorption spectra of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 31(3), 437-448.
- Kumada K.** (1987). Chemistry of soil organic matter. *Developments in Soil Science* 17. Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier Amsterdam.
- Lityński T.** (1971). Żyzność gleby i nawożenie. PWN Warszawa – Kraków.
- Lityński T., Jurkowska H.** (1972). Żyzność gleby i odżywianie się roślin. PWN Warszawa.
- Łakomic I.** (1966). Wpływ wieloletniego nawożenia na skład związków próchnicznych w glebach biellicowych. *Rocz. Glebozn.*, 16, 1, 131-156.

- Łakomicz I., Kusińska A., Usakiewicz T.** (1984). Stosunek wartości kwasów huminowych do fulwowych jako kryterium żyzności gleb. W: Naukowe podstawy podwyższenia żyzności i urodzajności gleb w warunkach intensywnego rolnictwa. IUNG Puławy, 181-189.
- Łoginow W.** (1977). Obornik. W: Nawozy organiczne. PWRiL Warszawa, 11-91.
- Łoginow W.** (1985). Nowoczesne podstawy nawożenia organicznego. Post. Nauk Roln., 6, 25-37.
- Łoginow W., Andrzejewski J., Janowiak J.** (1991). Rola nawożenia organicznego w utrzymaniu zasobów materii organicznej w glebie. Roczn. Glebozn. 42, 3/4, 19-25.
- Łoginow W., Janowiak J., Spychaj-Fabisiak E.** (1987). Zmienność ogólnej zawartości i poszczególnych form azotu w glebie. Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz, Rol. 23, 141, 13-24.
- Łoginow W., Klupezyński Z.** (1967). Wpływ poziomu nawożenia azotowego na działanie nawozowe słomy. Pam. Puł. 29, 75-85.
- Łoginow W., Murawska B., Janowiak J.** (1988). Wpływ równoległego nawożenia obornikiem i słomą oraz azotem na zawartość węgla organicznego w glebie. W: Nawozy organiczne, PAN, AR Szczecin, 1, 19-28.
- Łoginow W., Wiśniewski W., Gonet S.S., Cieścińska B.** (1993). Testowa metoda oceny podatności na utlenianie materii organicznej gleb. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 411, 207-212.
- Łoginow W., Wiśniewski W., Janowiak J.** (1981). Zmienność ogólnej zawartości węgla w glebie. Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz, Rol. 88, 13, 5-16.
- Łoginow W., Witaszek J.** (1964). Badania nad przemianami związków azotowych przy rozkładzie słomy z dodatkiem azotu mineralnego. Roczn. Nauk Roln. A, 89-96.
- Makulec G., Chmielewski K., Kusińska A.** (1994). Znaczenie *Lubricus rubellus* w transformacji materii organicznej i kształtowaniu składu i liczebności mikroflory gleb łąkowych. Zesz. Nauk. AR Kraków, 292, 51-60.
- Martyn W., Baran S., Flis-Bujak M.** (1995). Wybrane właściwości substancji organicznej kompostów z odpadów komunalnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 597-601.
- Marszewska-Zięmiecka J.** (1974). Mikrobiologia gleby i nawozów organicznych. Wyd. 3. PWRiL Warszawa.
- Mazur T.** (praca zbiorowa) (1991a). Azot w glebach uprawnych. PWN Warszawa.

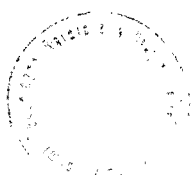
- Mazur T.** (1991b). Bilans substancji organicznej w glebach uprawnych. Mat. Symp. Nauk. „Badania nad bilansem substancji organicznej i składników pokarmowych w układzie gleba – roślina”, ATR Bydgoszcz, 7-19.
- Mazur T.** (1993). Wpływ wieloletniego nawożenia obornikiem i gnojowicą na zawartość węgla organicznego w glebach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 23-27.
- Mazur T.** (1995a). Rolnicze i ekologiczne znaczenie glebowej substancji organicznej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 422, 9-17.
- Mazur T.** (1995b). Stan i perspektywa bilansu substancji organicznej w glebach uprawnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 421a, 267-276.
- Mehta N.C., Dubach P., Denel H.** (1963). Untersuchungen über die Molekular – gewichts Verteilung von Huminstoffen durch Gelfiltration an Sephadex. Zeit. Pflanzenern. Düng. Bodenk., 102, 128-136.
- Mercik S., Stępień W.** (1992). Bilans węgla organicznego w trwałych doświadczeniach nawozowych w Skierniewicach. W: Nawozy organiczne. PAN, AR Szczecin, 2, 12-23.
- Mercik S., Stępień W., Figat E.** (1995). Dynamika zmian zawartości węgla i azotu w glebie oraz losy N z nawozów mineralnych i organicznych w statycznych doświadczeniach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 421a, 277-283.
- Mirowski Z.** (1968). Composition of humus and earthworms casting (excrements) of black earth. Roczn. Glebozn., Warszawa, 19, 163-173.
- Mocek A., Drzymala S., Maszner P.** (1997). Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wyd. AR Poznań. 191-212.
- Murawska B., Spychaj-Fabisiak E., Andrzejewski J.** (1993). Zawartość próchnicy w warunkach uproszczonego zmianowania na tle nawożenia słomą, obornikiem i azotem. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 63-68.
- Murzakow B.G.** (1973). O biogenezie guminowych wieszczeń poczw. Izw. Akad. Nauk SSSR, 4, 507-516.
- Myśków W.** (1961). Rozkład resztek poźniwnych w glebach lekkich. Pam. Puł. 4, 25-43.
- Myśków W.** (1966). Próchnica, powstawanie, natura i rozkład. Post. Nauk Rol., 3, 99, 29-40.
- Myśków W., Jaszczewska B., Stachyra A., Naglik E.** (1986). Substancje organiczne gleby, ich rolnicze i ekologiczne znaczenie. Roczn. Glebozn. 37, 2-3, 15-35.
- Myśków W., Ziomba S.** (1982). Zawartość i właściwości próchnicy w glebach w zależności od nawożenia mineralnego i organicznego. Mat. IUNG Puławy, 3-57.

- Niedźwiecki E., Protasowicki M., Czereszko W., Wojcieszczuk T.** (1996). Skład chemiczny podłoży ogrodniczych dostępnych w sieci handlowej województwa szczecińskiego. Zesz. Nauk. AR Szczecin 172, Rol. 62, 375-382.
- Niemeyer J., Chen Y., Bohuag J.M.** (1992). Characterization of humic acids, compost and peat by diffuse reflectance fourier - transform infrared spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 135-140.
- Nowak A., Michalcewicz W., Pawlak B.** (1995a). Wpływ nawożenia organicznego na drobnoustroje glebowe. Cz. 1. Porównanie liczby i aktywności drobnoustrojów biorących udział w przemianach azotu w glebie nawożonej biohumusem, obornikiem oraz słomą. Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rol. 60, 59-64.
- Nowak A., Michalcewicz W., Pawlak B.** (1995b). Wpływ nawożenia organicznego na drobnoustroje glebowe. Cz. 2. Porównanie liczby i aktywności drobnoustrojów biorących udział w przemianach węgla w glebie nawożonej biohumusem, obornikiem oraz słomą. Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rol. 60, 65-69.
- Nowak A., Sadowski W.** (1992). Wpływ nawożenia biohumusem na przemianę biomasy żywych mikroorganizmów w glebie. W: Nawozy organiczne, PAN, AR Szczecin, 210-215.
- Oberländer H.E., Roth K.** (1975). Die Umwandlung eines ^{14}C – markierten Düngers aus Gülle und Stroh im Boden. Bodenkultur, 26, 2, 139-145.
- Olfs H.W., Genieser S., Werner W.** (1995). Influence of long-term straco incorporation in combination with different N fertilizers on soil fertility criteria. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 421b, 69-77.
- Orłow D.S.** (1970). Elementnyj sostaw i stepen okinlennosti gumusowych kislot. Biologiczeskije Nauki, 1, 5-20.
- Orłow D.S.** (1974). Guminowije kisloty poczw. IMU Moskwa.
- Orłow D.S.** (1990). Gumusowije kisloty poczw i obszczaja teoria gumifikacji. Izd. MGU Moskwa.
- Orłow D.S., Birjukowa O.N.** (1984). Gumusonoje sostojanije poczw kak funkeja ich biologiczeskoj aktiwnosti. Poczwow., 2, 39-49.
- Piasecki J.** (1965). Studia nad rozkładem słomy w glebie. Szcz. Tow. Nauk., 22, 2, 3-97.
- Pisarek I.** (1993). Właściwości substancji humusowych gleb płowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 411, 177-181.

- Potorczyk-Pytlik B., Spiak Z., Rabikowska B.** (1993). Ocena wartości nawozowej obornika i osadu ściekowego przetwarzanego przez dżdżownice w drugim roku po zastosowaniu. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 409, 143-150.
- Prusinkiewicz Z.** (1988). Wielojęzyczny słownik terminów z zakresu próchnic leśnych. PWN Warszawa.
- Prusinkiewicz Z., Dziadowiec H., Józefkiewicz-Kotlarz J.** (1990). Rozkład resztek poźniwnych. W: Ekologiczne procesy w monokulturowych uprawach zbóż. UAM Poznań, 91-109.
- Rabikowska B., Piszcz U.** (1992). Wstępna ocena działania nawozowego obornika poddżdżownicowego. W: Nawozy organiczne, PAN, AR Szczecin, 1, 204-209.
- Rabikowska B., Piszcz U.** (1993). Następce działanie obornika poddżdżownicowego na plonowanie i skład chemiczny kukurydzy. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 409, 143-150.
- Ramunni A., Amalfitano C., Pignalosa U.** (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.
- Ryszkowski L.** (1983). Organiczne a ekologiczne rolnictwo. W: Rolnictwo ekologiczne. PAN Poznań, 14-39.
- Sapek B., Sapek A.** (1986). Wykorzystanie wyciągu 0,5M wodorotlenku sodowego do charakterystyki substancji humusowych utworów organicznych. Roczn. Glebozn., 37, 2-3, 139-147.
- Satchell I.E.** (1971). Dżdżownice. W: Biologia gleby, pod red. Bruges A., Raw F., PWRiL Warszawa, 258-320.
- Schnitzer M., Khan S.U.** (1972). Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, 57-60.
- Schnitzer M., Khan S.U.** (1978). Soil organic matter. Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, London, New York.
- Schnitzer M., Skinner S.I.M.** (1968). Alkali versus acid extraction of soil organic matter. Soil. Sci., 105, 6, 392-396.
- Schulten H.R., Plage B., Schnitzer M.** (1991). A chemical structure for humic substances. Naturwiss., 78, 311-312.

- Socha T., Andrzejewski M.** (1992). Zależność między składem mechanicznym kilku gatunków gleb a zawartością próchnicy. W: Nawozy organiczne. PAN. AR Szczecin, 2, 47-53.
- Songin W.** (1992). Nawożenie organiczne w alternatywnych systemach rolnictwa. W: Nawozy organiczne. PAN. AR Szczecin, 2, 169-177.
- Songin W.** (1994). Produkcja kompostu koprolitowego w ogrodzie przydomowym i działkowym. Post. Nauk Rol., 1, 145-152.
- Songin W., Bury M., Sławiński K.** (1996). Wybrane cechy jakości kompostu wytworzonego z różnych substratów bez i przy współdziałaniu dżdżownicy kalifornijskiej. Zesz. Nauk. AR Szczecin, 172, Rol. 62, 477-482.
- Sotáková S.** (1981). Základná charakteristika huminových kyselín vznikajúcich pri humifikácii pozberových zvyškov jačmena. Rost. Vyroba, 27, 5, 483-489.
- Sotáková S.** (1982). Organická hmota a urodnosť pôdy. Priroda, Bratislava.
- Sotáková S.** (1983). Dynamický model transformácie pozberových zvyškov ozimnej pšenice, lucerny a jačmena. Rost. Vyroba, 29, 10, 1077-1084.
- Stevenson F.J.** (1982). Humus chemistry, genesis, composition and reactions. Wiley-Intersc. Publ. New York, 55-117.
- Stevenson F.J., Goh K.M.** (1971). Infrared spectra of humic acids and related substances. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 471-483.
- Stott D.E., Martin J.P.** (1990). Synthesis and degradation of natural and synthetic humic material in soils. In: Humic substances in soil and crop sciences: selected readings. American Society of Agronomy, Soil Science of America, Medison, 37-63.
- Strzelec A., Kobus J.** (1979). Wpływ nawożenia gleby słomą i fosforanem wapnia na jej aktywność biologiczną. Roczn. Glebozn., 30, 3, 93-107.
- Szczygłowski A.** (1990). Dotychczasowy rozwój hodowli dżdżownicy „Red hybrid of California” w Polsce. W: Hodowla dżdżownicy kalifornijskiej i wykorzystanie biohumusu w nawożeniu roślin. Mat. konf. nauk.-techn., AR Szczecin, 3-9.
- Szewczyk M.** (1993). Wpływ zróżnicowanego nawożenia organicznego na ilość i jakość próchnicy gleb. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 411, 43-52.
- Tate R.L.** (1987). Soil organic matter, biological and ecological effects. John Wiley and Sons Inc., USA.
- Tichov A.** (1980). Dinamika rozloženia rôznych vidov solomy v poevie. Agrochimija, 39-62.

- Trojanowski J.** (1978). Przemiany substancji organicznej w glebie. PWRiL Warszawa.
- Turski R.** (1996). Substancja organiczna i znaczenie w ekosystemach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 437, 375-381.
- Turski R., Baran S., Kwiecień J., Martyn W.** (1992). Mineralizacja substancji organicznej odpadów organicznych w warunkach samoczynnych i przy udziale dżdżownicy kalifornijskiej oraz jej wpływ na zmiany stężeń metali ciężkich. W: Nawozy organiczne, PAN, AR Szczecin, 1, 180-186.
- Waksman S.** (1937). Gumus. Proischożdzenije, chemiczeskij sostaw i znaczenije jowo w prirodie. Sjelchozgiz, Moskwa.
- Wegner K.** (1995). Wpływ nawożenia na parametry cząsteczkowe kwasów huminowych. Rozprawa doktorska, ATR Bydgoszcz.
- Wiater J.** (1996). Zawartość i bilans węgla organicznego w glebie nawożonej różnymi nawozami. Zesz. Nauk. AR Szczecin, 172, Rol. 62, 527-533.
- Wiśniewski W., Gonet S.S.** (1986). Wpływ nawożenia azotem mineralnym i obornikiem na skład frakcyjny materii organicznej gleby. Pam. Puł., 87, 19-29.
- Wójcik-Wojtkowiak D.** (1976). Przemiany związków azotowych znakowanych ^{15}N podczas humifikacji słomy w glebie. Pozn. Roczn. AR w Poznaniu. Rozprawy 64.
- Van Krevelen D.W.** (1950). Graphical-statistical method for investigation of the structure of coal. Fuel, 26, 269-284.
- Zaujec A.** (1980). Chemicka a fizikalno-chemicka charakteristika produktov rozneho stupna premeny pozberowych zvyzkov kukurici, lucerny a psenice. VSP Nitra.
- Zawadzki S.** (1999). Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa.
- Żdanow J.A.** (1965). Srednaja stepen okislenija ugleroda i nezamenimost aminokislot. Biochimija, 30, 1257-1259.
- Żigunow A.W., Simakow W.H.** (1977). Sostaw i swojstwa guminowych kislot wydzielennych iż razłogajuszczichsa rostitelnych ostatkow. Poczwow., 12, 59-65.



Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy

CZYT

D210