

MARCIN BECHER, DOROTA KALEMBASA

CHARAKTERYSTYKA BITUMINÓW LEŚNYCH GLEB RDZAWYCH I BIELICOWYCH NA NIZINIE POŁUDNIOWOPODLASKIEJ

CHARACTERISTIC OF BITUMENS OF FOREST HAPLIC ARENOSOLS AND HAPLIC PODZOLS LOCATED ON SOUTH PODLASIE LOWLAND

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolnej, Akademia Podlaska

Abstract: In this paper presented are the elemental composition and IR spectra of soil bitumens extracted from organic and mineral horizons of forest Haplic Arenosols and Haplic Podzols, situated in South Podlasie Lowland. The elemental composition of investigated bitumens did not differ and the average content of elements (in the atomic percents) was as follows: C – 34.7; O – 7.60; H – 57.4; N – 0.24 and (in $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) S – 2.35; P – 0.66. IR spectra showed intensive absorption of waves in the ranges characteristic for the aliphatic chains, and less intensive (disappearing as the depth of the profile increased) in respect to the aromatic rings.

Słowa kluczowe: bituminy, skład elementarny, IR, gleby rdzawe, gleby bielicowe.

Key words: bitumens, elemental composition, IR, Haplic Arenosols, Haplic Podzols.

WSTĘP

Bituminy glebowe, zwane frakcją lipidową, należą do najmniej zbadanych frakcji glebowej materii organicznej. Według Prusinkiewicza [1999] bituminy to grupa związków organicznych, głównie węglowodorów alifatycznych i częściowo aromatycznych, które dają się ekstrahować z gleb rozpuszczalnikami organicznymi. Badania jakościowe tej frakcji, ekstrahowanej za pomocą różnych rozpuszczalników (polarnych i apolarnych), dowiodły jej dużej polimorficzności. W skład bituminów wchodzi m.in. smoły, woski, żywice, kwasy tłuszczowe i ich estry oraz wiele innych związków o charakterze alifatycznym i wysokiej wartości energetycznej [Braids, Miller 1975; Fridland, Orłov 1978; Dziadowiec 1979; Naafs i in. 2004; Quenea i in. 2004].

Mała aktywność biologiczna leśnych gleb bielicoziemnych, spowodowana oligotrofiznością środowiska, sprzyja akumulacji bituminów, które mogą w sposób istotny modyfikować właściwości gleb [Prusinkiewicz 1970; Briads, Miller 1975; Fridland 1976; Wagner, Muzorewa 1978; Moucawi i in. 1981; Solinas i in. 1987; Ziegler, Zech 1989; Novak i in. 1997; Lodygin, Beznosikov 2005]. Polskie badania bituminów w glebach bielicoziemnych nie zawsze dotyczyły wszystkich poziomów genetycznych, w których akumuluje się materia organiczna, zwłaszcza takich endopedonów, jak: sideric, spodic czy też poziom albic, oraz poziomów ektopróchnicy z wyróżnionymi i oddzielnie badanymi podpoziomami.

Celem przeprowadzonych badań była porównawcza charakterystyka bituminów leśnych gleb rdzawych i bielcowych.

MATERIAŁ I METODY

Bituminy wydzielono z 19 organicznych i mineralnych, dobrze wykształconych poziomów genetycznych gleb rdzawych (profil nr 1 i nr 2 z próchnicą typu moder) i bielcowych (profil nr 3 z próchnicą mor i nr 4 z moder-mor), pochodzących z terenów leśnych rezerwatów przyrody Niziny Południowopodlaskiej. Pozostałe frakcje opisano w pracy Kalembasa i Bechera [2006]. Bituminy wydzielono z próbek materiału glebowego na aparacie Soxleta, azeotropową mieszaniną benzenu i etanolu. W uzyskanych preparatach bitumin oznaczono:

zawartość C, H i N, na autoanalizatorze Series II 2400, firmy Perkin Elmer, z detektorem przewodności cieplnej (TCD);

zawartość S i P, na spektrometrze emisyjnym z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-AES) Optima 3200 RL, firmy Perkin Elmer, po mineralizacji mikrofalowej w stężonym HNO_3 ;

widma w podczerwieni w zakresie $400\text{--}4000 \cdot \text{cm}^{-1}$, dla tabletek z KBr na spektrofotometrze Magna FT 60 Nicolet.

Wyniki analizy składu pierwiastkowego przedstawiono w $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ absolutnie suchej masy bituminów, ustalając zawartość tlenu na podstawie różnicy: $1000 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S} + \text{P})$. Zawartość C, H, N oraz O ($\text{O} + \text{S} + \text{P}$) przedstawiono także w procentach atomowych. Na podstawie procentowego udziału atomów, obliczono stosunki ilościowe pierwiastków oraz stopień utlenienia wewnętrznego cząsteczek (ω).

Dla wykazania różnic w składzie pierwiastkowym bituminów pomiędzy badanymi typami gleb przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic pomiędzy średnimi sprawdzono testem Tukeya. Dla procentowego udziału atomów C, O, H, N, stosunków atomowych i stopnia utlenienia wewnętrznego obliczono wartości współczynników korelacji prostej.

WYNIKI I DYSKUSJA

Uzyskane wyniki badań potwierdziły panujący w literaturze pogląd, że bituminy glebowe są mieszaniną związków organicznych zasobnych w węgiel i wodór, a ubogich w tlen i azot [Prusinkiewicz 1970; Solinas i in. 1987; Novak i in. 1997; Lodygin, Beznosikov 2005]. Taki skład pierwiastkowy wskazuje na wysoką wartość energetyczną tych substancji [Fridland, Orlov 1978; Dziadowiec 1979].

Bituminy poszczególnych poziomów gleb rdzawych i biellicowych, charakteryzowały się na ogół dość wyrównanym składem pierwiastkowym (tab. 1). Efektem tego była mało zróżnicowana wartość stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego. W obydwu typach gleb niskimi wartościami współczynnika zmienności charakteryzował się procentowy udział atomów węgla, tlenu, wodoru, stosunek H:C i stopień utlenienia wewnętrznego. W bituminach z gleb biellicowych stwierdzono istotnie więcej węgla, tlenu i azotu oraz istotnie mniej wodoru w stosunku do gleb rdzawych.

Bituminy podpoziomu surowinowego gleby biellicowej z próchnicą typu mor (profil 3) cechował największy udział atomów tlenu oraz najwyższa wartość stopnia utlenienia wewnętrznego cząsteczek. Na cechy te mógł mieć wpływ rodzaj opadu roślinnego, w którym największy udział miały igły sosny. Potwierdzają to badania Dziadowiec [1979].

Wysokie wartości stosunków atomowych H:C (1,59–1,73) są charakterystyczne dla węglowodorów alicyklicznych. Istotnie niższe wartości tego stosunku (średnio 1,69) stwierdzono w bituminach gleb biellicowych w porównaniu z glebami rdzawymi (średnio 1,69). Konsekwencją budowy analizowanych bituminów były niskie wartości stopnia utlenienia wewnętrznego cząsteczek, które przybierały wartości ujemne (od –1,05 do –1,30). Istotnie wyższe wartości tego parametru zanotowano w bituminach gleb biellicowych.

W bituminach gleb biellicowych stwierdzono istotnie więcej azotu i nieco wyższe wartości stosunku N:C niż w glebach rdzawych.

W bituminach badanych gleb stwierdzono zróżnicowaną zawartość siarki (od 0,80 do 5,41 g · kg⁻¹). Zbliżoną zawartość siarki w lipidach różnych gleb, w poziomach organicznych i próchnicznych stwierdzili Yeh Moon Chae i Lowe [1981]. Według badań Zhao i in. [1996] w glebach spotykane są niewielkie ilości sulfolipidów, a ilość siarki wchodzącej w skład tej grupy związków organicznych wynosi od 0,9 do 2,6 mg · kg⁻¹ gleby, co stanowi 0,3–0,5% całkowitej zawartości siarki.

Najmniej w masie bituminów stwierdzono fosfor (0,31–1,30 g · kg⁻¹), którego zawartość wykazywała pewne zróżnicowanie profilowe. Najwięcej tego pierwiastka stwierdzono w bituminach podpoziomów detrytusowych Ofh, zwłaszcza gleb rdzawych, a najmniej w poziomach sideric Bv tych gleb. Nieco mniejszą ilość fosforu oznaczono w bituminach gleby biellicowej z rezerwatu Gołobórz (profil 3). Według Magida i in. [1996] 5% całkowitej zawartości fosforu organicznego gleby może stanowić fosfor w fosfolipidach. Fosfolipidy poziomów organicznych gleb mineralnych nie wykazują istotnego zróżnicowania w zależności od typu próchnicy, natomiast w poziomach próchnicznych są ściśle skorelowane z aktywnością biologiczną gleby (od próchnicy typu mor, poprzez moder do mull) [Ziegler, Zech 1989].

Zawartość fosforu w stosunku do pozostałych pierwiastków w bituminach badanych gleb była najbardziej zróżnicowana w profilu, co uwidoczniło się w wysokich wartościach współczynnika zmienności.

Wartość współczynników korelacji prostej dla składu pierwiastkowego, stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego (tab. 2) wskazują na silne związki korelacyjne w badanych bituminach, w których wysoko istotnie korelowała ze sobą większość elementów. Nieco wyższe wartości tego współczynnika zanotowano dla gleb biellicowych. W bituminach tych gleb (w odróżnieniu od gleb rdzawych) stwierdzono także wysoko istotną zależność pomiędzy procentowym udziałem tlenu a większością

TABELA 1. Skład pierwiastkowy bituminów w leśnych glebach rdzawych i biellicowych
 TABLE 1. Elemental composition of investigated soil bitumens extracted from forest Haplic Arenosols and Haplic Podzols

Profil nr, lokalizacja Profile No., localization	Poziom genet. Genetic horizon	C	O ^a	H	N	H:C	N:C	ω ^b	S	P
		% atomowe							[g · kg ⁻¹]	
Rezerwat Gołobórz 1	Ol	34,02	7,03	58,83	0,122	1,73	0,004	-1,30	1,54	0,68
	Ofh	34,58	7,06	58,00	0,279	1,68	0,008	-1,24	3,70	1,01
	AhBv	34,50	6,52	58,76	0,186	1,70	0,005	-1,31	1,60	0,67
	Bv	34,49	6,98	58,28	0,247	1,69	0,007	-1,26	1,66	0,31
Rezerwat Zabuże 2	Ol	33,99	7,79	58,11	0,113	1,71	0,003	-1,24	2,59	0,87
	Ofh	34,28	7,98	57,48	0,259	1,68	0,007	-1,19	3,50	1,30
	AhBv	34,70	7,57	57,53	0,198	1,66	0,006	-1,20	0,80	0,75
	Bv	34,90	7,18	57,68	0,239	1,65	0,007	-1,22	3,10	0,35
Średnia – mean		34,43	7,26	58,08	0,205	1,69	0,006	-1,24	2,31	0,74
SD ^c		0,324	0,481	0,520	0,062	0,02	0,001	0,043	1,06	0,327
v ^d		0,924	6,63	0,896	30,3	1,54	28,8	3,50	45,8	44,2
Rezerwat Gołobórz 3	Ol	34,71	9,35	55,73	0,213	1,61	0,006	-1,05	0,91	0,40
	Of	35,08	7,75	56,92	0,243	1,62	0,007	-1,16	1,96	0,58
	Oh	35,27	8,30	56,24	0,191	1,59	0,005	-1,11	1,31	0,47
	Ah	35,25	7,95	56,55	0,251	1,60	0,007	-1,13	2,41	0,69
	Ees	35,41	7,80	56,51	0,281	1,60	0,008	-1,13	1,26	0,46
	Bhfē	34,88	7,74	57,08	0,303	1,64	0,009	-1,17	4,60	0,44
Rezerwat Jata 4	Ol	34,79	7,67	57,25	0,290	1,65	0,008	-1,18	2,41	0,91
	Ofh	34,73	7,90	57,11	0,260	1,64	0,007	-1,17	1,10	0,95
	Ah	35,53	7,43	56,79	0,249	1,60	0,007	-1,16	0,83	0,48
	Ees	34,77	7,38	57,53	0,324	1,65	0,009	-1,20	5,41	0,57
	Bhfē	34,31	7,11	58,28	0,301	1,70	0,009	-1,26	3,91	0,69
Średnia – mean		34,96	7,85	56,91	0,264	1,63	0,007	-1,16	2,37	0,60
SD ^c		0,364	0,589	0,678	0,040	0,032	0,001	0,053	1,59	0,188
v ^d		1,04	7,50	1,19	15,3	2,00	18,5	4,60	67,0	31,3
Istotność różnic między typami gleb Difference significant between types of soils		**	*	**	**	**	**	**	n.i	n.i

^aO+S+P; ^bω = [(2O+3N)-H]/C; *istotne przy α = 0,05; ** wysoko istotne przy α = 0,01; n.i. nieistotne; ^cSD – odchylenie standardowe – standard deviation; ^dv – współczynnik zmienności – coefficient of variation

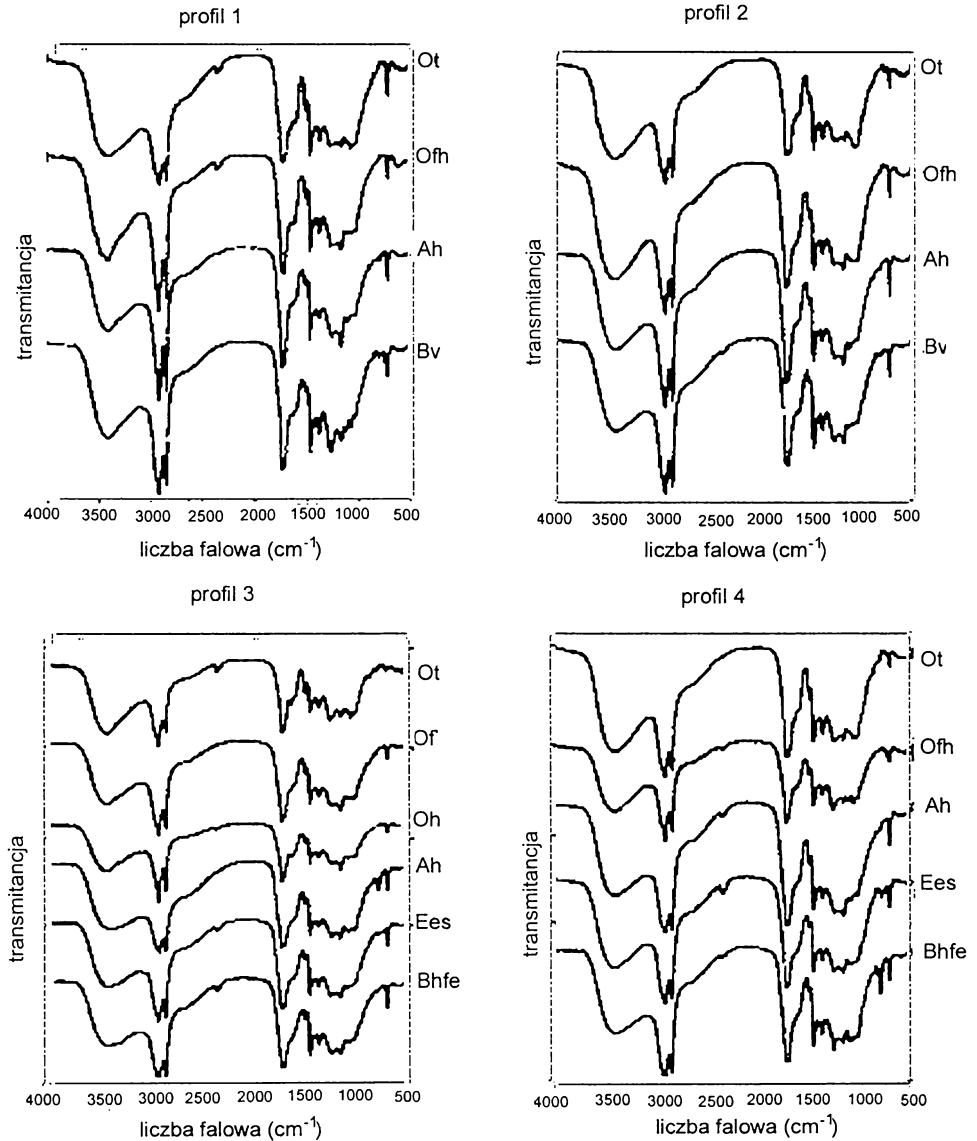
TABELA 2. Wartość współczynnika korelacji prostej dla składu pierwiastkowego, stosunków atomowych i stopnia utlenienia wewnętrznego badanych bituminów
 TABLE 2. The values correlation coefficient between the elemental composition, atomic ratios and oxidation degrees of investigated bitumens

	C	O	H	N	H:C	N:C	ω
Gleby rdzawe – Haplic Arenosols							
C	x						
O	-0,279	x					
H	-0,448*	-0,725**	x				
N	0,670**	0,039	-0,519*	x			
H:C	-0,885**	-0,196	0,809**	-0,685**	x		
N:C	0,715**	-0,073	-0,513*	0,984**	-0,706**	x	
ω	0,324	0,808**	-0,989**	0,454*	-0,720**	0,448*	x
Gleby biellicowe – Haplic Podzols							
C	x						
O	0,055	x					
H	-0,563**	-0,856**	x				
N	-0,403*	-0,708**	0,773**	x			
H:C	-0,869**	-0,528**	0,885**	0,697**	x		
N:C	-0,426*	-0,694**	0,775**	0,981**	0,720**	x	
ω	0,456**	0,910**	-0,991**	-0,750**	-0,822**	-0,751*	x

*Istotne przy $\alpha = 0,05$; ** wysoko istotne przy $\alpha = 0,01$

pozostałych elementów (z wyjątkiem węgla). Wysoko istotne, ujemne wartości współczynnika korelacji pomiędzy udziałem atomów tlenu i wodoru w budowie bituminów obydwu typów gleb pozwalają przypuszczać, że wzrost ilości atomów tlenu wiąże się głównie ze zmniejszeniem ilości atomów wodoru.

Widma IR przedstawiono jako zależność transmitancji (%) od liczby falowej (cm^{-1}) dla każdego profilu na oddzielnych wykresach, aby umożliwić lepsze prześledzenie zmian jakościowych bitumin w ujęciu profilowym (rys. 1). W widmach bituminów występuje wiele pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych od 4000 do 1000 cm^{-1} [Solinas i in. 1988; Novak i in. 1997].



RYSUNEK 1. Widma IR badanych bituminów w leśnych glebach rdzawych (profil 1 i 2) i bielcowych (profil 3 i 4)

FIGURE 1. IR spectra of investigated soil bitumens extracted from forest Haplic Arenosols (profile 1 and 2) and Haplic Podzols (profile 3 and 4)

W badanych preparatach bituminów z różną intensywnością zaznaczyło się pasmo (najczęściej bardziej intensywnie w podpoziomach organicznych) z maksymalną absorpcją przy liczbie falowej około 3400 cm⁻¹, powodowane przez drgania rozciągające

grup OH. Wszystkie preparaty bituminów charakteryzowały się bardzo intensywnym podwójnym pasmem z maksymalną absorpcją (transmitancja najczęściej poniżej 10%) przy około 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} , co jest ich miarą alifatyczności. Dla bituminów wydzielonych z gleb rdzawych intensywność tych pasm zwiększała się wraz z głębokością. W glebach biellicowych bituminy poziomów wzbogacania B_{hfe} charakteryzowały się bardziej intensywnym pasmem niż bituminy z poziomów próchnicznych A_h. We wszystkich badanych preparatach bituminów absorpcja w zakresie 2920 cm^{-1} była intensywniejsza w porównaniu z pasmem zlokalizowanym przy 2850 cm^{-1} . Można przypuszczać, że szersze piki z maksimum absorpcji przy 2920 cm^{-1} powstały na wskutek nałożenia się drgań przy liczbach falowych 2950 (grupy CH_2) i 2920 cm^{-1} (grupy CH). Piki przy liczbie falowej około 1640 cm^{-1} (świadczące o strukturach aromatycznych) wyraźniej zaznaczyły się w preparatach bituminów z poziomów surowinowych, zwłaszcza w glebie biellicowej z próchnicą typu mor (profil 3). Objawem pochłaniania fal w zakresie 1600 i 1500 cm^{-1} był bardzo wąski pik o małej absorpcji, wykazujący tendencję zanikania wraz z głębokością (przy liczbie falowej zbliżonej do 1512 cm^{-1}). Jeżeli pochłanianie w tym miejscu jest powodowane drganiami rozciągającymi $\text{C}=\text{C}$ w pierścieniach aromatycznych, to można przypuszczać, że udział tych struktur w bituminach glebowych był bardzo mały. Nieco wyższa absorpcja w podpoziomach surowinowych może wskazywać na przechodzenie do roztworu ekstrakcyjnego związków o charakterze aromatycznym (wchodzących w skład opadu roślinnego), które jeszcze nie uległy rozkładowi mikrobiologicznemu. Widoczne we wszystkich spektrogramach dobrze określone dwa ostre piki przy 1465 i 1380 cm^{-1} są potwierdzeniem alifatycznego charakteru ekstraktów alkoholowo-benzenowych. Intensywność absorpcji przy 1465 cm^{-1} (grupy CH_2 i CH) we wszystkich preparatach była dość wyrównana, zawsze większa niż przy 1380 cm^{-1} (grupa CH_2), gdzie absorpcja była bardziej zróżnicowana. Badane bituminy w zakresie liczb falowych 1270 – 1040 cm^{-1} (przyporządkowywane drganiom grup estrowych) odznaczały się niejednorodnymi pasmami, najczęściej z kilkoma pikami o różnej absorpcji. Wraz z głębokością dla poszczególnych preparatów przebieg tego pasma zmieniał się z bardziej rozciągniętego (o kilku pikach z wyrównaną intensywnością absorpcji) dla bituminów podpoziomów surowinowych w kierunku „dominacji” jednego piku z wyższym poziomem absorpcji. Charakterystyczną cechą bituminów jest występowanie wyraźnego piku przy 720 cm^{-1} (wahadłowe drgania łańcuchów alifatycznych $(\text{CH}_2)_n$, dla $n > 4$). W badanych bituminach absorpcja przy tej liczbie falowej ujawniła się z różną intensywnością, w postaci cienkich pików. W preparacie bituminów poziomu surowinowego gleby biellicowej (profil nr 3) pik ten wystąpił w postaci szczątkowej. W bituminach poziomu próchnicznego i eluwalnego gleby biellicowej (profil 4) wystąpił drugi pik o zbliżonej absorpcji przy 800 cm^{-1} .

WNIOSKI

1. Badane preparaty bituminów wydzielone z poziomów organicznych i mineralnych leśnych gleb rdzawych i biellicowych charakteryzowały się podobnym składem pierwiastkowym, typowym dla ugrupowań alifatycznych.
2. W bituminach gleb biellicowych, w stosunku do gleb rdzawych, stwierdzono więcej węgla, tlenu i azotu, a mniej wodoru oraz wyższe wartości stosunku H:C i stopnia utlenienia wewnętrznego cząsteczek.

3. Wspólną cechą widm IR badanych bituminów gleb rdzawych i bielcowych było występowanie bardzo intensywnych pasm charakterystycznych dla ugrupowań alifatycznych. Mało intensywne pasma charakterystyczne dla ugrupowań aromatycznych wykazywały tendencję zanikania wraz z głębokością profilu.

LITERATURA

- BRAIDS O. C., MILLER R.H. 1975: Fats, Waxes and Resins in Soil. Soil components 1. Organic Components. Ed. by Gieseking J.E., Springer Verlag, New York.
- DZIADOWIEC H. 1979: Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. PWN, Warszawa, Poznań, Toruń.
- FRIDLAND E.V. 1976: Some characteristics of soil lipids as a function of ecological conditions. (in Russian). *Pochvovedenie* 2: 53–61.
- FRIDLAND E.V., ORŁOV D.S. 1978: Some chemical properties of lipid fraction of soil organic matter (in Russian). *Herald MSU* 61–66.
- KALEMBASA D., BECHER M. 2006: Węgiel i azot w wydzielonych frakcjach materii organicznej leśnych gleb rdzawych i bielcowych Niziny Południowopodlaskiej. *Rocz. Glebozn.* 57, 3/4: 44–54.
- LODYGIN E. D., BEZNOSEKOV V.A. 2005: Influence of soil moisture on concentrations and ¹³C NMR profiles of lipids in three Albeluvisols. *Geoderma* 127: 253–262.
- MAGID J., TIESSEN H., CONDRON L.M. 1996: Dynamics of Organic Phosphorus in Soils under Natural and Agricultural Ecosystems. W: Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Elsevier, Amsterdam: 429–466.
- MOUCAWI J., FUSTEC E., JAMBU P. 1981: Decomposition of lipids in soils: free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. *Soil Biol. Biochem.* 13: 461–468.
- NAAFS D. F.W., van BERGEN P. F., BOOGERT S. J., DE LEEUW J.W. 2004: Solvent-extractable lipids in an acid andic forest soil; variations with depth and season. *Soil Biol. Biochem.* 36: 297–308.
- NOVAK F., MACHOVIC V., NOVOTNA M., PAVLIKOWA H., SEBESTOWA E. 1997: Soil Lipids (Bitumens) in Mountain Spruce Forest Soil. W: The Role of Humic Substances in Environmental Protection. IHSS – Polish Society of Humic Substances, Wrocław: 457–462.
- PRUSINKIEWICZ Z. 1970: Bituminy w próchnicy glebowej. *Rocz. Glebozn.* 21, 2: 525–530.
- PRUSINKIEWICZ Z. 1999: Środowisko i gleby w definicjach. Of. Wyd. „Turpress”, Toruń.
- QUENEA K., DERENNE S., LARGEAU C., RUMPEL C., ANDRE M. 2004: Variation in lipid relative abundance and composition among different particle size fractions of a forest soil. *Org. Geochem.* 35: 1355–1370.
- SOLINAS V., MELIS P., PREMOLI A., GESSA C. 1987: On the Lipidic Fraction of some Typical Mediterranean Soils from Micaschists. *Pflanzenernahr. Bodenk.* 151: 357–362.
- WAGNER G.H., MUZOREWA E. I. 1978: Lipids of microbial origin in soil organic matter. Contribution from the Department of Agronomy, Missouri Agricultural Experiment Station, *J. Series* 7599: 99–104.
- YEH MOON CHAE, LOWE L. E. 1981: Fractionation by chromatography of lipids and lipid sulfur extracted from soils. *Soil Biol. Biochem.* 13: 257–260.
- ZIEGLER F., ZECH W. 1989: Distribution pattern of total lipids fractions in forest humus. *Pflanzenernahr. Bodenk.* 152: 287–290.

Dr inż. Marcin Becher

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Akademia Podlaska

ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce

e-mail: mbecher@o2.pl