

Lilla MIELNIK

**WŁAŚCIWOŚCI LUMINESCENCYJNE EKSTRAKTÓW ALKALICZNYCH
SUBSTANCJI HUMUSOWYCH OTRZYMANYCH Z NADKŁADÓW MATERIAŁU
ZIEMNEGO ZASTOSOWANYCH NA MODELU REKULTYWACYJNYM
ZNAJDUJĄCYM SIĘ NA TERENIE ZAKŁADÓW ELEKTROWNI „DOLNA
ODRA” SA W NOWYM CZARNOWIE**

**LUMINESCENCE PROPERTIES OF SOLUTIONS OF THE HUMIC SUBSTANCES
OBTAINED FROM ARTIFICIAL SOIL OVERLAYERS TO THE EARTH MATERIAL
APPLIED ON THE EXPERIMENTAL REDEMPTION MODEL AT THE POWER
PLANT „DOLNA ODRA” IN NOWE CZARNOWO**

Katedra Fizyki i Agrofizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin, e-mail: lilla.mielnik@zut.edu.pl

Abstract. Research was conducted on selected attempts to overlays obtained from natural material used on experimental plots at the site of the Power Plant Dolna Odra SA in Nowe Czarnowo. In attempts of overlays to determine the content of C_{org} and N_{tot} . Humic substances (HS) were extracted with a solution of 0.1 M NaOH. As a measure of organic matter content in the obtained extracts were C_{org} content in them. Photoinduced luminescence (FL) of humic substances was induced with a halogen light of 1000 to 5000 [$\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] photon flux density. The FL intensity was recorded within the wavelength range of 400 to 600 nm, and within the time range of 0.15 s to 0.55 s after excitation. It was found that the components included in the overlays of respondents have a significant impact on their content of organic matter. Also obtained significant differences in the values of intensity of photoinduced luminescence of studied SH. The differences may be evidence of the variable quantitative and qualitative contribution of photoluminophors in the structure of the examined HA molecules, as well as of their different photochemical reactivity.

Słowa kluczowe: fotoindukowana luminescencja, popioły lotne, rekultywacja, substancje humusowe.
Key words: fly ash, humic substances, photoinduced luminescence, redemption.

WSTĘP

Konsekwencją dynamicznego wzrostu liczby elektrowni ciepłych opalanych węglem są duże ilości odpadów w postaci popiołów i żużli. Ze względu na stosunkowo niskie sankcje, odpady te najczęściej trafiały na składowiska odpadów, przyczyniając się do degradującego oddziaływania na środowisko przyrodnicze. Stwarza to poważny problem związany z wykorzystaniem i zagospodarowaniem zwałowisk popiołów. Najpowszechniejszym kierunkiem zagospodarowania odpadów energetycznych jest na ogół budownictwo, w którym wykorzystuje się powyższe odpady, jako materiał budowlany. Jednakże produkty spalania węgla używane w budownictwie muszą odpowiadać ściśle określonym normom

(PN-EN 450-1+A1:2009). Spełnienie obowiązujących wymogów jest często trudne technologicznie lub zbyt kosztowne. Z tego powodu poszukuje się innych sposobów zagospodarowania odpadów energetycznych w formie nieprzetworzonej czy o niestabilnych parametrach. Wśród nich wymienić należy rekultywację, makroniwelację czy wypełnienia. Ponieważ popioły charakteryzują się niską zawartością materii organicznej oraz aktywnością mikrobiologiczną, dlatego celem uzyskania wartościowego materiału ziemnego stosuje się jako dodatek do popiołów organiczne produkty odpadowe, w tym osady ściekowe i odpady komunalne, na ogół zasobne w składniki pokarmowe i materię organiczną, szczególnie istotne w produkcji roślinnej.

Jednym z głównych elementów decydujących o żyzności gleb i obiegu składników w profilu są substancje humusowe, stanowiące grupę związków próchnicznych, których właściwości zależą od charakteru materiału wyjściowego oraz warunków przebiegu procesów humifikacji i mineralizacji.

Właściwości substancji humusowych określa się różnymi metodami (Ottow 1978, Schulten i Schnitzer 1997, Hatcher i in. 2001, Gołębiowska i in. 2005). Wśród nich coraz większe zainteresowanie i zastosowanie znajduje metoda wykorzystująca zjawisko luminescencji (Alberts i Takacs 2004, Mielnik 2007, Mielnik 2009). Jest ona prosta, niedroga i charakteryzuje się dużą czułością, dzięki czemu służy do stosunkowo szybkiej oceny właściwości związków próchnicznych. Poza tym dostarcza wielu cennych informacji o źródłach i przemianach zakumulowanej lub ulegającej przemianom, np. w glebie czy kompostach materii organicznej. Spośród wielu metod luminescencyjnych na szczególne zainteresowanie zasługuje metoda wykorzystująca zjawisko długotrwałej opóźnionej luminescencji. Zjawisko opóźnionej luminescencji polega na szybko zanikającym świeceniu materiału po uprzednim jego naświetlaniu. W ustalonych warunkach natężenie opóźnionej luminescencji zależy m.in. od stężenia występujących w badanym materiale centrów luminescencyjnych, a także od ich właściwości.

Celem prezentowanych badań była ocena właściwości luminescencyjnych substancji humusowych, otrzymanych z antropogenicznego materiału ziemnego, zastosowanego w doświadczeniu rekultywacyjnym z wykorzystaniem popiołów lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy pochodził z modelowego obiektu rekultywacyjnego założonego w 2003 roku na terenie Zespołu Elektrowni „Dolna Odra” SA w Nowym Czarnowie 33 km od Szczecina (Stankowski i in. 2003). Model doświadczalny założono na podłożu mineralnym składającym się z piasku, na który naniesiono popiół pochodzący z hałd elektrowni, a następnie nałożono nadkład o zróżnicowanych komponentach. Miąższość nadkładów stanowiła 40 cm. Po naniesieniu nadkładów na poletkach wysiane zostały rośliny trawiaste. Charakterystyczne właściwości fizyko-chemiczne surowców zastosowanych do budowy modelu doświadczalnego zawiera opracowanie Stankowskiego i in. (2003).

Próbki nadkładów pobrano w 2006 roku, tj. w trzecim roku trwania doświadczenia z poziomu ornego (0–40 cm). Do badań wybrano następujące warianty nadkładów:

- piasek luźny, kompost wyprodukowany metodą GWDA oraz przefermentowane komunalne osady ściekowe (w proporcjach 1 : 1 : 2) – poletko 1;
- piasek luźny, popiół pochodzący ze spalania węgla kamiennego zawierający popiół lotny, kora drzew iglastych i kompost wyprodukowany metodą GWDA (w proporcjach 1 : 1 : 2 : 4) – poletko 2;
- piasek luźny, kora drzew iglastych, kompost wyprodukowany metodą GWDA i przefermentowane komunalne osady ściekowe (w proporcjach 1 : 1 : 2 : 4) – poletko 3;
- piasek luźny, popiół pochodzący ze spalania węgla kamiennego zawierający popiół lotny, kompost wyprodukowany metodą GWDA oraz przefermentowany komunalny osad ściekowy (w proporcjach 1 : 1 : 2 : 4) – poletko 5.

Próbę z każdego poletka suszono w temperaturze pokojowej, następnie po usunięciu fragmentów roślin rozcierano w moździerzu i przesiewano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak otrzymanych próbach nadkładów oznaczono zawartość C_{org} metodą Orłowa i Grindel (Orłow 1969), azot ogólny (N_{og}) metodą Kjeldahla (Zamjatina 1975), oraz fosfor ogólny (P_{og}) metodą kolorymetryczną (Hoffmann 1991).

Alkaliczne ekstrakty substancji humusowych (SH) otrzymano, stosując roztwór NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako miarę zawartości substancji organicznych w otrzymanych ekstraktach SH oznaczono zawartość węgla organicznego (C_{SH}) metodą Orłowa i Grindel.

Pomiary związane ze wzbudzeniem i rejestracją natężenia fotoindukowanej luminescencji (FL) przeprowadzono, wykorzystując skonstruowany w Katedrze Fizyki i Agrofizyki ZUT w Szczecinie przepływowy zestaw do ciągłej rejestracji fotoindukowanej luminescencji płynów i zawiesin (Prokowski 2001). FL wzbudzano światłem halogenowym o gęstości strumienia fotonów od 1000 do 5000 [$\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]. Natężenie FL rejestrowano w zakresie długości fal 400–600 nm. Pomiary przeprowadzono w stałej temperaturze 25°C , dla roztworów SH charakteryzujących się jednakowym stężeniem węgla wynoszącym $2 \text{ mg C} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$.

Do charakterystyki alkalicznych ekstraktów SH zastosowano także spektralną analizę absorpcyjną w zakresie UV-VIS. Pomiary widm absorpcji prowadzono, wykorzystując skomputeryzowany spektrofotometr Specord M-42 firmy Zeiss Jena. Stężenie badanych roztworów SH wynosiło $1 \text{ mg C} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$. Na podstawie uzyskanych widm absorpcji obliczono wartości następujących parametrów optycznych:

- iloraz $E_{4/6} = A_{465}/A_{665}$ wyrażający stosunek absorbancji zarejestrowanych przy długościach fali 465 i 665 nm. Iloraz ten jest ujemnie skorelowany z rozmiarem i masą cząsteczkową (Chen i in. 1977) oraz stopniem humifikacji (Sequi i in. 1991);
- iloraz $E_{2/4} = A_{280}/A_{465}$ stosowany jako wskaźnik obecności struktur charakterystycznych dla wczesnych stadiów humifikacji (Gonet i Dębska 1993);
- parametr $\Delta\log K$ określający stopień zaawansowania procesu humifikacji (Kumada 1987).

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono wyniki opisujące podstawowe właściwości nadkładów.

Tabela 1. Podstawowy skład badanych nadkładów
Table 1. Primary composition of studied overlayers

Nr poletka No plot	C _{org}	N _{og}	P _{og}
		g · kg ⁻¹	
1	56,8 ^a	4,05 ^a	5,61 ^a
2	14,9 ^c	0,61 ^c	1,26 ^c
3	41,1 ^b	2,95 ^b	3,49 ^a
5	48,9 ^b	4,10 ^a	5,93 ^a

a, b, c – różnice istotne statystycznie z $P < 0,05$.

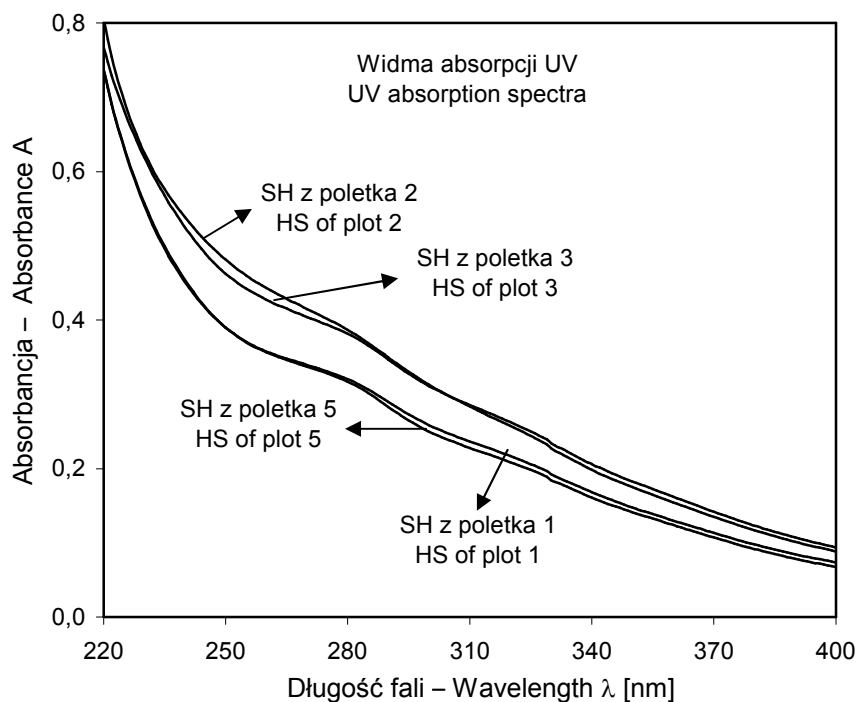
a, b, c – statistically significant differences with $P < 0.05$.

Z danych tych wynika, że najwyższą średnią zawartością C_{org} (56,8 g C · kg⁻¹) charakteryzował się nadkład 1., który w swym składzie rzeczowym zawierał piasek, kompost i osady ściekowe. W nadkładach 5. i 3., z dodatkiem kory lub popiołu, zawartość C_{org} była nieco niższa i wynosiła odpowiednio 48,9 i 41,1 g C · kg⁻¹. W nadkładzie 2. natomiast zawartość C_{org} była 3–4 razy mniejsza. Warto zauważyć, że nadkład ten nie zawierał w swoim składzie osadów ściekowych, wykazujących wysokie walory nawozowe, wynikające z dużej zawartości materii organicznej oraz składników pokarmowych (Czekała 1999, Maćkowiak 2000, Czekała 2011). Podobną tendencję zmian obserwujemy w przypadku zawartości N_{og} i P_{og} w badanych nadkładach. Jak można było się spodziewać, najwięcej form ogólnych azotu i fosforu zawierały nadkłady, w skład których wchodziły komposty z komunalnych osadów ściekowych (nadkłady z poletek 1., 3., 5.). Dodatek kory do nadkładów oraz brak osadów ściekowych spowodował duże zubożenie materiału w składniki odżywcze (nadkłady 2., 3.).

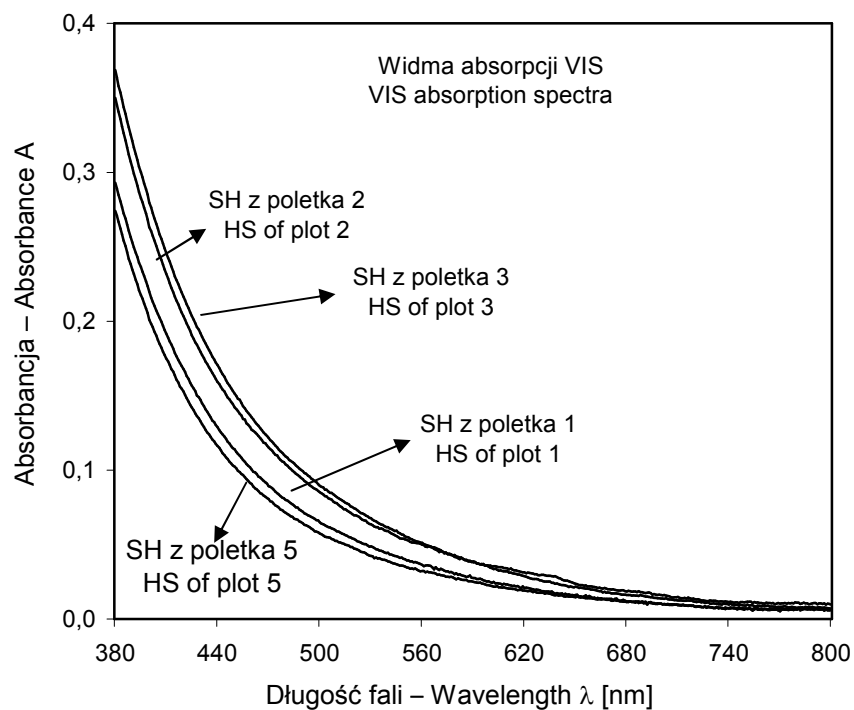
Z danych przedstawionych w tab. 2 wynika, że badane nadkłady charakteryzowały się małą rozpuszczalnością związków organicznych, zawartość węgla organicznego C_{SH} w roztworach alkalicznych badanych SH zawiera się w przedziale 1,4–10,5%. Tymczasem jak wiadomo z literatury, duże znaczenie dla drobnoustrojów warunkujących aktywność mikrobiologiczną gleb ma właśnie frakcja węgla rozpuszczalnego. Największą zawartością C_{SH} charakteryzowały się nadkłady z dodatkiem osadów ściekowych. Zauważono, że dodatek popiołu lub kory do nadkładów zawierających w swoim składzie osady ściekowe spowodował obniżenie zawartości C_{SH} (poletko 3. i 5.). Uwagę zwraca przede wszystkim niska zawartość C_{SH} w nadkładzie bez udziału osadów ściekowych (poletko 2.).

Uzyskane widma absorpcji UV-VIS alkalicznych roztworów badanych SH są monotoniczne w całym badanym zakresie. Jednak, pomimo iż uzyskane widma absorpcji są „bezcechowe”, szczegółowa analiza ich kształtu, nachylenia i parametrów optycznych pozwala na poznanie specyficznych cech dotyczących budowy strukturalnej i stopnia przeobrażenia badanych SH (Chen i in. 1977, Kumada 1987).

Kształt i nachylenie analizowanych widm były niemal identyczne, co świadczy o podobnej budowie chemicznej badanych substancji (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Widma absorpcji w zakresie UV badanych ekstraktów alkalicznych SH
Fig. 1. UV absorption spectra of the studied alkaline extracts of SH



Rys. 2. Widma absorpcji w zakresie VIS badanych ekstraktów alkalicznych SH
Fig.2. VIS absorption spectra of the studied alkaline extracts of SH

Roztwory SH wydzielonych z nadkładów 2. i 3. wykazywały silniejszą absorpcję w porównaniu z SH uzyskanymi z nadkładów 1. i 5. We wszystkich analizowanych widmach występuje charakterystyczne maksimum w obszarze 260–290 nm, które związane jest z przejściem elektronowym typu π - π^* . Maksimum to przypisywane jest obecności w cząsteczce SH struktur fenolowych i chinonowych (Stevenson 1982). Ponieważ monotoniczny charakter widm utrudnia dokładną charakterystykę SH, dlatego jako wskaźnik pochodzenia oraz budowy strukturalnej cząsteczek SH stosuje się względne współczynniki absorpcyjne (tab. 2).

Tabela 2. Wybrane parametry charakteryzujące właściwości badanych SH
Table 2. Selected parameters describes properties of the studied SH

Nr poletka No plot	C_{SH}^* [g · kg ⁻¹]	$Q_{4/6}$	$Q_{2/4}$	$\Delta\log K$	NFL** [a.u.]***
1	10,5 ^a	6,8	10,1	0,95	3649 ^c
2	1,4	5,9	9,6	0,87	9002 ^a
3	7,5 ^b	6,8	8,9	0,91	4535 ^b
5	7,2 ^b	6,5	11,2	0,95	3601 ^c

a, b, c – różnice istotne statystycznie z $P < 0,05$.

a, b, c – statistically significant differences with $P < 0.05$.

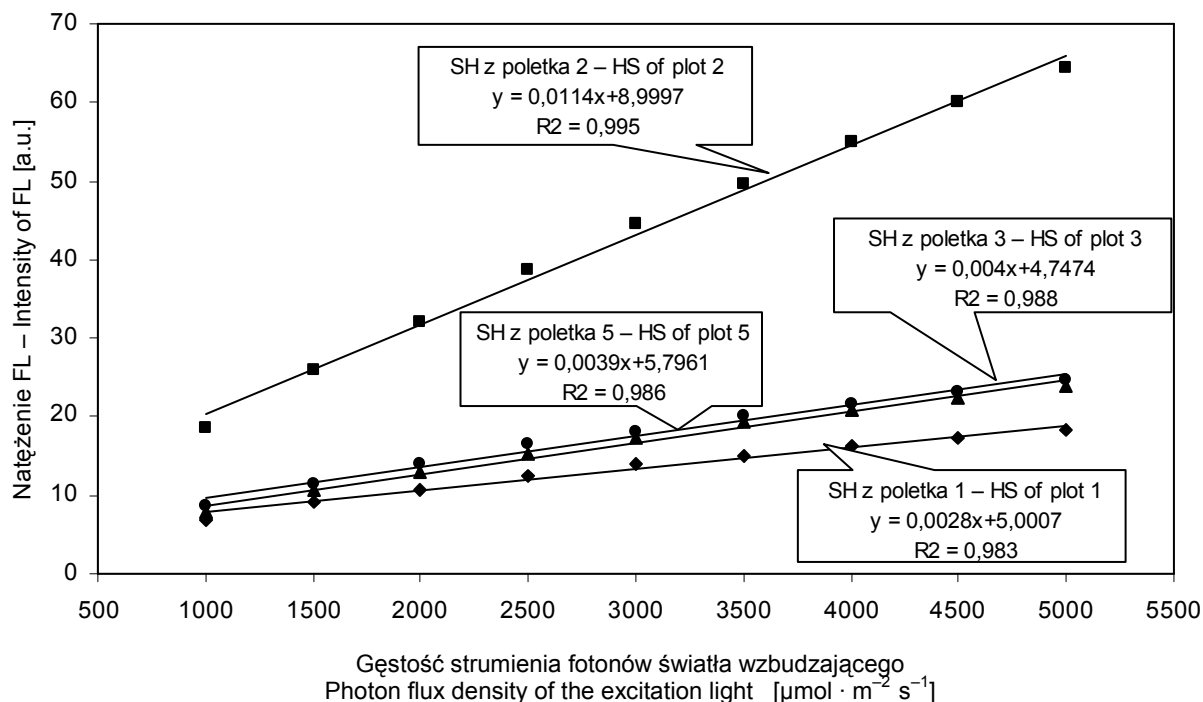
* C_{SH} – zawartość węgla organicznego w roztworach SH, **NFL – natężenie fotoindukowanej luminescencji, ***[a.u.] – jednostki względne.

* C_{SH} – organic carbon content of the SH solutions, **NFL – intensity of photoinduced luminescence, ***[a.u.] – relative units.

Wartości współczynników absorpcyjnych uzyskane dla badanych SH wskazują, że w nadkładzie 2., bez dodatku osadu ściekowego procesy humifikacji przebiegały intensywniej niż w nadkładach 1., 3., 5. (mniejsze wartości $E_{4/6}$, $E_{2/4}$ i $\Delta\log K$), prowadząc do wytworzenia w nich związków bardziej „dojrzałych” o względnie większej masie cząsteczkowej i większych rozmiarach w porównaniu ze związkami tworzącymi się w nadkładach z dodatkiem osadów ściekowych.

Duże ilości węgla zawartego w nadkładach 1., 3., 5. z dodatkiem osadu komunalnego mogą prowadzić do czasowego unieruchomienia procesów humifikacji, bądź też spowolnienia ich tempa. Przewaga procesów mineralizacji nad procesami humifikacji prowadzi do tworzenia się w nich związków niskocząsteczkowych (większe wartości $E_{4/6}$ w porównaniu z wartością tego parametru dla SH pochodzących z poletka 2.).

Analiza spektrofotometryczna w zakresie UV-VIS wskazała na istnienie różnic we właściwościach optycznych badanych ekstraktów SH. Również pomiary luminescencyjne ujawniły istnienie różnic w SH pochodzących z badanego materiału ziemnego. Na rys. 3 przedstawiono zależność natężenia FL od gęstości strumienia fotonów światła wzbudzającego luminescencję. Jej przebieg dla wszystkich roztworów SH ma charakter prostoliniowy. Na uwagę zasługuje natomiast nachylenie analizowanych funkcji. Nachylenie funkcji dla ekstraktów SH z nadkładu 2. istotnie różni się od nachylenia pozostałych funkcji.



Rys. 3. Zależność natężenia fotoindukowanej luminescencji od gęstości strumienia fotonów światła wzbudzającego luminescencję badanych ekstraktów alkalicznych SH
 Fig. 3. Dependence of intensity of FL vs. exciting light for studied alkaline extracts of SH

Wydaje się zatem, że wartość współczynnika nachylenia może stanowić dobry parametr różnicujący badane substancje pod względem ich właściwości luminescencyjnych (również niepublikowane badania autorki).

Z badań Prokowskiego (2001), który wykorzystał zjawisko fotoindukowanej luminescencji jako wskaźnik w procesie oczyszczania ścieków, jak również z badań Mielnik (2007, 2009), dotyczących właściwości luminescencyjnych kwasów huminowych pochodzących z osadów jeziornych, wynika, że natężenie FL związane jest głównie z ilością i jakością materii organicznej zawartej w badanym materiale oraz stopniem jej rozkładu.

W tabeli 2 zamieszczono wartości natężenia FL dla jednej arbitralnie wybranej wartości natężenia światła wzbudzającego luminescencję $3000 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Najwyższe wartości natężenia FL odnotowano dla roztworów SH wydzielonych z nadkładu 2., którego materiał charakteryzuje się najmniejszym udziałem materii organicznej oraz wysokim stopniem humifikacji. Uzyskane wyniki stanowią potwierdzenie danych uzyskanych przez wymienionych wyżej autorów (Prokowski 2001, Mielnik 2007, 2009). Można przypuszczać, że dodatek kory do materiału ziemnego sprawia, że procesy rozkładu przebiegają zdecydowanie wolniej niż w materiale bez dodatku tego składnika.

Przeprowadzono także analizę regresji liniowej. Wykazała ona istotną statystycznie zależność pomiędzy natężeniem FL a zawartością C_{org} , N_{og} w badanych nadkładach oraz stosunkiem zawartości węgla organicznego do zawartości azotu ogółem $C_{\text{org}}/N_{\text{og}}$. Przyjmuje się, że wskaźnikiem jakości substancji organicznej zawartej w osadach, względnie warunków

jej rozkładu może być wartość stosunku C_{org}/N_{og} (Meyers 2003). Uzyskane zależności wskazują więc, że zmiany natężenia FL determinowane są pochodzeniem, jakością materii organicznej, jak również zależą od stopnia zaawansowania procesu humifikacji.

WNIOSKI

1. Komponenty wchodzące w skład badanych nadkładów miały istotny wpływ na ilość i jakość zawartej w nich materii organicznej.

2. Uzyskane istotne różnice w wartościach natężenia FL ekstraktów alkalicznych badanych substancji humusowych wskazują na zmienny udział zarówno ilościowy, jak i jakościowy, grup chromoforowych, zdolnych do luminescencji, zawartych w strukturze badanych substancji humusowych oraz o ich odmiennej reaktywności fotochemicznej.

3. Związki humusowe o większym ciężarze cząsteczkowym i większych rozmiarach wykazywały intensywniejszą wartość natężenia FL niż niskocząsteczkowe substancje humusowe.

PIŚMIENNICTWO

- Alberts J.J., Takacs M.** 2004. Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms. *Org. Geochem.* 35, 243–56
- Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.** 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios; *Soil Sci. Soc. AN. J.* 41, 352–358.
- Czekała J.** 1999. Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych. *Folia Univ. Agric. Stetin, Seria Agric.* (77), 33–38.
- Czekała J.** 2011. Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych [w: *Metody zagospodarowania osadów ściekowych*]. Red. J. Bień. ABRYŚ Sp.z o.o. Poznań, 26–34.
- Gołębiowska D., Osuch M., Mielnik L., Bejger R.** 2005 Optical characteristics of humic acids from bottom sediments of lakes with different mictic types. *EJPAU* 8 (2) #27.
- Gonet S.S., Dębska B.** 1993. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 241–248.
- Hatcher P.G., Dria K.J., Kim S., Frazier S.W.** 2001. Modern analytical studies of humic substances. *Soil Sci.* 166 (11), 770–794.
- Hoffmann G.** 1991. *Methodenbuch. B.I. Die Untersuchung von Böden.* VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- Kumada K.** 1987. *Chemistry of Soil Organic Matter.* JPN Sci. Soc. Press, Tokyo Elsevier Sci. Pub., Amsterdam.
- Maćkowiak Cz.** 2000. Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Nawozy i Nawożenie* 4 (5), 131–143.
- Meyers P.A.** 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34, 261–289.
- Mielnik L.** 2007. Wykorzystanie zjawiska fotoindukowanej luminescencji w badaniach osadów dennych jezior [w: *Ochrona i rekultywacja jezior*]. Red. R. Wiśniewski, J. Piotrowiak. Toruń, 143–150.
- Mielnik L.** 2009. Application of photoinduced luminescence in research of humic substances of various origins. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* XXXVIII (3), 61–67.

- Orłow D.S.** 1969. Praktikum po biochemii gumusa. Wydaw. MGU Moskwa, 17–25.
- Ottow J.C.G.** 1978. Chemie und Biochemie des Humuskörpers unserer Böden. Naturwissenschaften 65, 413–423.
- PN-EN 450-1+A1.** 2009. Popiół lotny do betonu – Cz. 1, Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- Prokowski Z.** 2001. Measurement set for continuous determination of fotoinduced luminescence of liquids and suspension, Acta Agrophys. 48, 157–66
- Schulten H.R., Schnitzer M.** 1997. Chemical model structures for soil organic matter and soils. Soil Sci. 162 (2), 115–129.
- Sequi P., Ciavatta C., Antisari L.V.** 1991. Organic fertilizers and humification in soil [w: Organic substances and sediments in water, 1, Humic and soils]. Red. R.A. Baker. 20, 351–367.
- Stankowski Sł., Krzywy E., Czyż H., Nowak A., Maciorowski R., Tomaszewicz T., Chudecka J., Zieliński J., Kitczak T.** 2003. Badania modelowe nad wykorzystaniem popiołów i odpadów organicznych do rekultywacji terenów zdegradowanych [w: Popioły z energetyki]. Materiały opublikowane w ramach X jubileuszowej międzynarodowej konferencji, 14–17.10.2003, Warszawa, 315–330.
- Stevenson F.J.** 1982. Humus chemistry. Genesis, Composition and Reactions. Wiley–Intersc. Public., N.Y., 443.
- Zamjatina W.B.** 1975. Metody opredelenja azota w pochve [w: Agrochimizeskije metody issledowanja poczw]. Izdatelstwo Nauka, 63–105.

