



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 110

Bożena Dębska

WŁAŚCIWOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH GLEBY NAWOŻONEJ GNOJOWICĄ

BYDGOSZCZ – 2004

REDAKTOR NACZELNY
dr hab. Lucyna Drozdowska, prof. nadzw. ATR

OPINIODAWCY
prof. dr hab. Helena Dziadowiec
prof. zw. dr hab. Stanisław Kalembasa

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Dorota Ślachciak, Ewa Olawińska

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej
Bydgoszcz 2004

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@atr.bydgoszcz.pl <http://www.atr.bydgoszcz.pl/~wyd>

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 6.25. Ark. druk. 7,00. Zamówienie ne 1/2004
Oddano do druku i druk ukończono w styczniu 2004 r.
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli używanych w pracy	5
1. WSTĘP I CEL BADAŃ.....	7
2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ.....	13
2.1. Schemat doświadczenia.....	13
2.2. Metody badań.....	17
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA	21
3.1. Właściwości materii organicznej gleby lekkiej nawożonej gnojowicą bydlęcą.....	21
3.1.1. Odczyn gleby.....	21
3.1.2. Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem.....	23
3.1.3. Zawartość rozpuszczalnych form węgla organicznego i azotu.....	34
3.1.4. Skład frakcyjny próchnicy	42
3.2. Właściwości kwasów huminowych gleby lekkiej nawożonej gnojowicą bydlęcą.....	57
3.2.1. Skład pierwiastkowy	57
3.2.2. Parametry spektrometryczne kwasów huminowych w zakresie UV-VIS	62
3.2.3. Charakterystyka kwasów huminowych na podstawie widm w podczerwieni	67
3.2.4. Struktura kwasów huminowych w świetle widm ¹³ C NMR	73
3.2.5. Rozdział kwasów huminowych na frakcje metodą RP-HPLC	79
4. PODSUMOWANIE	89
5. WNIOSKI	97
LITERATURA	99
STRESZCZENIA	111

Wykaz skrótów i symboli używanych w pracy
List of abbreviations

$A_{2/4}$	– stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 280 i 465 nm ratio of absorbances at 280 nm and 465 nm
$A_{2/6}$	– stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 280 i 665 nm ratio of absorbances at 280 nm and 665 nm
$A_{4/6}$	– stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 465 i 665 nm ratio of absorbances at 465 nm and 665 nm
Cal	– węgiel połączeń alifatycznych aliphatic carbon
Car	– węgiel połączeń aromatycznych aromatic carbon
Clig	– węgiel aromatycznych połączeń ligninowych aromatic carbon of lignine structures
C-COOH	– węgiel grup karboksylowych carbon of carboxyl group
Corg (TOC)	– węgiel organiczny total organic carbon
$C(N)_{deka}$	– węgiel (azot) w roztworach po dekalcytacji carbon (nitrogen) in solution after decalcification
$C(N)_{KH+KF}$	– suma węgla (azotu) frakcji kwasów huminowych i fulwowych sum of carbon (nitrogen) of humic and fulvic acids fraction
$C(N)_{KF}$	– węgiel (azot) frakcji kwasów fulwowych carbon (nitrogen) of fulvic acids fraction
$C(N)_{KH}$	– węgiel (azot) frakcji kwasów huminowych carbon (nitrogen) of humic acids fraction
$C(N)_{humin}$	– udział węgla (azotu) frakcji humin share of carbon (nitrogen) of humin fraction
d	– współczynnik determinacji determination coefficient
DAD	– detektor z matrycą diodową diode array detector
ENt (DNt)	– ekstrahowalny azot ogółem dissolved total nitrogen
EWO (DOC)	– ekstrahowalny węgiel organiczny dissolved organic carbon
FTIR	– widmo w podczerwieni z transformacją Fouriera Fourier transformation infra-red spectrum
HIL	– frakcja hydrofilowa kwasów huminowych hydrophilic fraction of humic acids
HOB	– frakcja hydrofobowa kwasów huminowych hydrophobic fraction of humic acids

HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa high performance liquid chromatography
IUNG	– Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa Institute of Soil Science and Plant Cultivation
IR	– zakres podczerwieni widma infra-red (range of spectrum)
ni – ns	– różnica nieistotna przy $\alpha = 0,05$ not significant difference for $\alpha = 0.05$
Nt	– azot ogółem total nitrogen
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy nuclear magnetic resonance
RMO	– rozpuszczalna materia organiczna dissolved organic matter
RP-HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa z odwróconymi fazami reversed phase high performance liquid chromatography
UV-VIS	– zakres nadfioletu i części widzialnej widma ultra violet-visible (range of spectrum)
ω	– stopień utlenienia wewnętrznego internal oxidation degree

1. WSTĘP I CEL BADAŃ

Gnojowica jest polidispersyjną mieszaniną kału, moczu i wody, której faza stała o różnym stopniu rozdrobnienia znajduje się w stanie zawiesiny, częściowo grubo dyspersyjnej, a częściowo koloidalnej. Zachodzą w niej procesy flotacji i sedymentacji, a gęsta gnojowica bydłęca wykazuje właściwości tiksotropowe. Skład fizykochemiczny gnojowicy zależy przede wszystkim od rodzaju i wieku zwierząt, sposobu ich żywienia, a także od stosowanego systemu jej usuwania. Zawartość suchej masy w gnojowicy waha się w granicach – 0,8-17,1%, substancji organicznej – 0,6-14,4%, azotu – 0,06-0,82%, potasu – 0,008-1,05%, a fosforu – 0,009-0,22%. Gnojowica bydłęca zawiera więcej suchej masy i potasu niż gnojowica trzody chlewnej, która jest na ogół bogatsza w azot oraz fosfor. Gnojowica jest zasobna w mikroelementy niezbędne do rozwoju roślin (kobalt, bor, cynk, mangan, miedź, molibden, żelazo), a ilość metali ciężkich w niej zawartych nie stanowi zagrożenia dla środowiska rolniczego. Około 70-80% suchej masy stanowią związki organiczne – m.in. celuloza, ligniny, hemicelulozy, pentozy, skrobia. Głównym źródłem azotu w gnojowicy jest mocznik. Jej gęstość może zmieniać się w zakresie od 900 do 1100 kg·m⁻³. Ponadto gnojowica charakteryzuje się wysoką przewodnością właściwą [55, 62, 77, 87, 99, 118]. Zawartość substancji organicznej, składników pokarmowych oraz niektóre właściwości gnojowicy (np. lepkość, ciepło właściwe, przewodność) są skorelowane z zawartością suchej masy [98, 101].

Biologiczne właściwości gnojowicy warunkuje przede wszystkim duży udział bakterii i grzybów. Wśród drobnoustrojów mogą również występować formy patogenne powodujące: chorobę Aujeskiego, brucelozę, pryszczycę, leptospirozę, salmonelozę, gruźlicę itp. [76, 77, 86, 113]. Przeżywalność drobnoustrojów patogennych zarówno w środowisku wodnym (gnojowicy), jak i glebowym jest stosunkowo długa. Maćkowiak [86] podkreśla, że zarazki chorobotwórcze w gnojowicy mogą występować tylko w przypadku obecności w stadzie zwierząt chorych, które jednak muszą być z niego szybko eliminowane.

Rozwój badań nad rolniczym zagospodarowaniem gnojowicy datuje się od czasu wprowadzenia do praktyki rolniczej bezściółkowego systemu chowu zwierząt. W Polsce intensywne powstawanie ferm „przemysłowych” nastąpiło w latach 1970-1980. Obecnie ilość sztuk dużych w oborach i chlewniach ściółkowych jest ponad pięciokrotnie większa od ilości sztuk przeliczeniowych w obiektach bezściółkowych [78, 87, 93, 126]. W krajach Unii Europejskiej utrzymuje się tendencja dominacji systemu chowu bydła i trzody chlewnej w fermach bezściółkowych. Najprawdopodobniej i w Polsce w najbliższych latach można się spodziewać systematycznego powiększania liczby ferm małych i średniej wielkości z utrzymywaniem zwierząt w warunkach bezściółkowych [78].

O wartości użytkowej gnojowicy dla rolnictwa stanowią jej mineralne i organiczne zasoby nawozowe. Dlatego też porównywana jest zarówno do obornika, jak i nawozów mineralnych. Fosfor i potas w niej zawarte są wykorzystywane przez rośliny tak samo jak z nawozów mineralnych i wykazują podobne działanie plonotwórcze [135]. Udział azotu łatwo dostępnego dla roślin osiąga w gnojowicy 60-70% azotu ogółem (w tym 50-60% to głównie azot amonowy). Azot w połączeniach organicznych, trudno dostępnych dla roślin, stanowi więc w gnojowicy 30-40%, podczas gdy w oborniku 70-90%. Duży udział w gnojowicy azotu łatwo dostępnego dla roślin sprawia, że jest ona traktowana jako substytut nawozów mineralnych. Równoważnik nawozowy gnojowicy dla azotu może wynosić do 70, a jego wartość zależy od terminu jej stosowania, gatunku uprawianej rośliny oraz typu gleby [7]. Z badań Maćkowiaka [85] wynika, że przeciętne wykorzystanie przez rośliny azotu z gnojowicy waha się od 5 do 40% i jest dwukrotnie mniejsze w porównaniu z nawozami mineralnymi. Jak podają Peschke [117] i Varjuszkińska [147], nawożenie gnojowicą zwiększa dostępność dla roślin azotu glebowego.

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można stwierdzić, że szczególnie dobrze na nawożenie gnojowicą reagują rośliny okopowe i pastewne. W przypadku roślin zbożowych gnojowica wpływa na zwiększenie plonów oraz zmniejsza a nawet zapobiega wyleganiu zboża. Działanie plonotwórcze gnojowicy jest generalnie porównywalne z nawożeniem mineralnym i obornikiem, pod warunkiem stosowania jej w optymalnych dla danej rośliny dawkach i terminach [6, 50, 57, 60, 63, 82, 85, 88, 90, 97, 140]. Niektórzy autorzy [6, 47, 85] zwracają uwagę na fakt zmniejszenia plonów ubocznych (np. zmniejszenia plonu liści buraka) roślin nawożonych gnojowicą w porównaniu z równoważnym pod względem dawki azotu nawożeniem mineralnym. Jednak duże obciążenie gleb gnojowicą może powodować pogorszenie niektórych cech jakościowych roślin (np. obniżenie procentowej zawartości cukru w buraku, skrobi w ziemniaku) oraz spadek wielkości plonów, ale w mniejszym stopniu niż odpowiadające pod względem ilości wnoszonego azotu nawożenie mineralne [85].

Roślinność użytków zielonych na ogół reaguje na nawożenie gnojowicą zwiększoną wydajnością plonów, porównywalną często z nawożeniem mineralnym [14, 73, 128, 129]. Jednak nawożenie gnojowicą, podobnie jak intensywne nawożenie mineralne, może prowadzić do zmian składu botanicznego runi łąkowej oraz zwiększenia w niej zawartości azotanów, ale tylko przy niewłaściwej technice jej stosowania [28, 129].

Warto podkreślić korzystne działanie następcze nawożenia gnojowicą na plonowanie roślin, którego czas zależy od wysokości jej dawki [88].

Nawożenie organiczne (którym jest również nawożenie gnojowicą) wpływa na właściwości fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne gleb. Nawożenie gnojowicą podnosi lub utrzymuje odczyn gleby na stałym poziomie, nie tylko warstwy powierzchniowej, ale i głębszych jej warstw [69, 89, 100, 114, 142]. Jak wynika z doniesień literaturowych [19, 105, 140], nawożenie gnojowicą może również powodować obniżenie odczynu gleby. Christie [13]

uzależnia zmiany odczynu gleby od rodzaju i dawki stosowanej gnojowicy, a Wiater i Sawicki [151] po trzech latach od zaprzestania nawożenia stwierdzili większą stabilizację pH gleby na poletkach nawożonych wcześniej gnojowicą niż nawozami mineralnymi. Gnojowica poprawia właściwości sorpcyjne gleby, a w kompleksie sorpcyjnym zwiększa się zawartość magnezu i potasu [33, 84, 96, 140, 141, 151]. Na glebach nawożonych gnojowicą, w porównaniu z glebami nienawożonymi, zwiększa się zawartość fosforu ogółem, fosforu przyswajalnego oraz fosforu związków organicznych [56, 69].

Konsekwencją nawożenia gnojowicą może być również zwiększenie zasobności gleby w azot, które w zależności od jej dawki i rodzaju może wynosić od 5 do 50% [2, 34, 66, 93, 123, 136, 148]. Zwiększenie zawartości azotu odnotowano również w głębszych warstwach profilu gleby [20, 123]. Rehbein i in. [123] stwierdzili podwyższoną zawartość azotu w warstwach gleby od 0 do 40 cm po trzech latach od zaprzestania nawożenia gnojowicą w porównaniu z glebą nienawożoną. Jednak niektórzy autorzy [70, 72, 141] zwracają uwagę na brak zależności między nawożeniem gnojowicą a zawartością azotu w glebie, a inni stwierdzają nawet, że obniża ono w glebie zawartość tego pierwiastka [33, 46], co może wiązać się z wyższymi plonami uzyskiwanymi w wyniku stosowania gnojowicy. Przy nawożeniu gnojowicą zwraca się uwagę na (niekiedy duże) straty azotu wynikające z ulatniania się amoniaku, azotu cząsteczkowego, tlenków azotu do atmosfery oraz wymywania (głównie azotanów) w głąb profilu glebowego, a nawet do wód gruntowych. Straty azotu zależą od rodzaju i ilości stosowanej gnojowicy, zawartości w niej suchej masy, terminu stosowania, temperatury gnojowicy i otoczenia, sposobu jej aplikacji, wilgotności gleby, prędkości wiatru, topografii terenu, odczynu gleby oraz zasobności gleby w próchnicę [11, 16, 48, 92, 94, 104, 105, 110, 111, 112, 115, 118, 125, 136, 149, 152]. Emisja i wymywanie związków azotu może zwiększać się w wyniku połączenia nawożenia organicznego z mineralnym [93, 134]. Bouwman [9], Clemens i Huschka [17] oraz Mogge i in. [105] wiążą intensywność emisji tlenku diazotu z zawartością w glebie węgla rozpuszczalnego w wodzie, a więc z obecnością najbardziej labilnej frakcji materii organicznej. Jednak, jak podkreśla większość wyżej wymienionych autorów, prawidłowe zasady stosowania gnojowicy nie powodują naruszenia gospodarki azotem w glebach.

Wraz z gnojowicą wprowadza się do gleby znaczne ilości substancji organicznej, co może powodować zwiększenie zawartości próchnicy w glebie, nie tylko w warstwie powierzchniowej, ale również w jej głębszych warstwach [5, 8, 64, 65, 69, 73, 74, 90, 91, 99, 127, 130, 131, 142]. Jednak niska w gnojowicy wartość stosunku C:N (najczęściej 4,8-8,4:1), niższa niż w oborniku, może w określonych warunkach przyczynić się do rozkładu próchnicy glebowej i prowadzić do obniżenia zawartości węgla w glebie [33, 61, 145]. Ponadto należy podkreślić, że substancja organiczna gnojowicy dostaje się do gleby z dużą ilością wody (aplikacja $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy odpowiada w przybliżeniu opadom deszczu wynoszącym 4,5 mm), w związku z tym w pierwszym okresie po nawożeniu gleba staje się bardziej wilgotna, co również ma pewien wpływ na

tempo rozkładu substancji organicznej. Nie ulega wątpliwości, że bilans węgla w glebach nawożonych gnojowicą zależy od zastosowanej dawki; jeżeli jest ona stosowana w dawce zrównoważonej z obornikiem co do zawartości węgla, to jej wartość próchnicotwórcza może wynosić 90-97% w stosunku do obornika [91, 95]. Szczególnie dużo kontrowersji budzi stosowanie gnojowicy na glebach ciężkich, o wysokiej zawartości próchnicy. Jednak jak wynika z doniesień literaturowych [2, 52, 66], również nawożenie gleb ciężkich gnojowicą może powodować zwiększenie zawartości węgla organicznego ponad poziom wyjściowy. Po zaprzestaniu nawożenia gnojowicą następuje na ogół obniżenie zawartości węgla w glebie, a o następnym działaniu gnojowicy można mówić jedynie w przypadku stosowania jej w dawkach 150 i 200 m³·ha⁻¹ [151].

Zmiany zawartości węgla w glebach, będące konsekwencją nawożenia gnojowicą, prowadzą do zmian zawartości rozpuszczalnej materii organicznej, wyrażanej jako tzw. ekstrahowalny węgiel organiczny [40]. Jest to najbardziej mobilna frakcja, odgrywająca w środowisku glebowym istotną rolę zarówno ze względu na ochronę środowiska, jak i chemię gleb. Rozpuszczalna materia organiczna może ulegać wymywaniu do głębszych warstw profilu glebowego oraz do wód gruntowych, a także może być transportowana w procesach erozyjnych. Jej składniki, głównie niskocząsteczkowe związki organiczne oraz niskocząsteczkowe frakcje substancji humusowych, mogą odgrywać rolę stymulatorów lub inhibitorów wzrostu i rozwoju roślin. Dla mikroorganizmów jest ona łatwo dostępnym materiałem energetycznym. Rozpuszczalna materia organiczna uczestniczy nie tylko w krążeniu węgla, lecz również w obiegu azotu. Zawartość rozpuszczalnej materii organicznej w glebach użytkowanych rolniczo zmienia się między innymi w zależności od sposobu nawożenia i gatunku uprawianych roślin [1, 4, 24, 25, 40, 41, 49, 79, 102, 124].

Nawożenie gnojowicą może również wpływać na skład frakcyjny próchnicy oraz właściwości fizykochemiczne związków próchnicznych. Na podstawie nielicznych badań dotyczących zmian składu frakcyjnego próchnicy gleb nawożonych gnojowicą stwierdzono, że powoduje ona zwiększenie zawartości frakcji kwasów humusowych i humin. Próchnica gleb nawożonych gnojowicą, w porównaniu z próchnicą gleb nienawożonych i nawożonych nawozami mineralnymi, charakteryzuje się wyższą wartością stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych (C_{KH}/C_{KF}) [10, 64, 66, 71, 106, 130, 139, 142]. Mazur i Koc (cyt. za [77]) wykazali, że proces humifikacji związków organicznych wprowadzonych z gnojowicą – w porównaniu z obornikiem – charakteryzuje się większą produkcją kwasów huminowych niż fulwowych. Jednak jak wynika z pracy Aoyamy i Kumakury [2], nawożenie gnojowicą nie zawsze musi prowadzić do zwiększenia udziału węgla kwasów humusowych w próchnicy gleb.

Równie ważnym, obok ilości próchnicy w glebie, jest problem właściwości substancji humusowych. Nawożenie obornikiem powoduje alifatyzację glebowych kwasów huminowych, zwiększenie ich podatności na utlenianie, zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej oraz zmiany właściwości optycznych, w porównaniu z właściwościami kwasów huminowych gleb nienawożonych.

Kwasy huminowe gleb nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi, w porównaniu z kwasami huminowymi gleb nawożonych obornikiem, charakteryzują się większym udziałem struktur aromatycznych, niższą podatnością na utlenianie, a także wyższymi wartościami absorbancji przy długości fali 465 nm. Właściwości kwasów huminowych gleb nawożonych mineralnie i nienawożonych wykazują duże podobieństwo [35, 36, 42, 44].

Istotnym elementem uczestniczącym w kształtowaniu właściwości substancji humusowych są również resztki roślinne pozostawiane po sprzęcie uprawianych roślin. Kierunki transformacji resztek pozbiorowych determinowane są przede wszystkim ich składem chemicznym, głównie wartością stosunku węgla do azotu i zawartością związków łatwo ulegających rozkładowi [21, 22, 26, 27, 38, 39, 150, 155, 156].

Brakuje natomiast, zarówno w literaturze krajowej jak i zagranicznej, jednoznacznych danych dotyczących właściwości substancji humusowych gleb nawożonych gnojowicą. Kalembasa i in. [59] podają, że właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wyizolowanych z gnojowic zależą od ich pochodzenia. Strączyńska [139] na podstawie składu pierwiastkowego i widm w podczerwieni wykazała, że nawożenie gnojowicą powoduje obniżenie stopnia kondensacji jądra aromatycznego kwasów huminowych oraz zwiększenie łańcuchów bocznych o charakterze alifatycznym. Gonet i Wegner [43] stwierdzili, że gnojowica trzody chlewnej – niezależnie od dawki – powoduje zmiany struktury kwasów huminowych podobne do zmian, jakie obserwowano dla kwasów huminowych wyizolowanych z gleb nawożonych obornikiem. Piccolo i Mbawgu [119] zwracają uwagę na zwiększenie udziału wysokomolekularnych frakcji węgla w cząsteczkach kwasów huminowych gleb nawożonych gnojowicą. Plaza i in. [120] po zastosowaniu gnojowicy trzody chlewnej otrzymali kwasy huminowe bogate w tlen i elementy budowy o charakterze alifatycznym.

W świetle materiałów zawartych w literaturze oraz wobec przewidywanego rozwoju ferm bezściółkowych, a w konsekwencji zwiększenia udziału gnojowicy kosztem obornika w bilansie nawozowym kraju, istnieje potrzeba doskonalenia wiedzy na temat właściwości próchnicy gleb nawożonych tym nawozem. Wraz ze spadkiem ilości obornika konieczna będzie wyjątkowo staranna gospodarka gnojowicą, nie tylko w aspekcie potrzeb nawozowych roślin, ale również stanu próchnicy gleb. Innym problemem, który budzi wiele kontrowersji przede wszystkim ze względu na właściwości fizykochemiczne gleb, jest stosowanie gnojowicy w dawkach przekraczających potrzeby nawozowe roślin, co może mieć miejsce w przypadku dużej koncentracji zwierząt na stosunkowo niedużym areale zajmowanym przez gospodarstwo.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu długoletniego nawożenia gleby lekkiej różnicowanymi dawkami gnojowicy bydłowej oraz jej działania następczego na parametry ilościowe i jakościowe próchnicy oraz na możliwość migracji związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu gleby. Ocenę wpływu nawożenia gnojowicą na właściwości materii organicznej gleby lekkiej w wyniku jej bezpośredniego i następczego działania przeprowadzono w porównaniu z nawożeniem wyłącznie mineralnym.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

2.1. Schemat doświadczenia

Do badań wykorzystano próbki materiału glebowego pochodzące z doświadczenia mikropoletkowego prowadzonego w latach 1973-1999 przez IUNG w Puławach. Doświadczenie wykonano na mikropoletkach o powierzchni 1 m², wypełnionych do 1 m głębokości materiałem glebowym pobranym z pola uprawnego, o składzie granulometrycznym w warstwie 0-25 cm piasku gliniastego, przy zachowaniu naturalnego układu profilu glebowego (tab. 1). Wybrane właściwości chemiczne poszczególnych warstw utworu glebowego podano w tabeli 2.

Tabela 1. Skład granulometryczny utworu glebowego
Table 1. Particle size distribution of soil material

Warstwa gleby Soil layer cm	Średnia zawartość frakcji Average content of soil fraction %				Grupa uziarnienia Texture
	1-0,1 mm	0,1-0,02 mm	0,02-0,002 mm	<0,002 mm	
0-25	70	16	10	4	pgl
25-50	51	24	16	9	gl
50-75	42	21	17	20	gs
75-100	42	21	17	20	gs

Tabela 2. Wybrane właściwości chemiczne utworu glebowego
Table 2. Some chemical properties of soil material

Warstwa gleby Soil layer cm	Średnia zawartość składników Average content of components g·kg ⁻¹				pH w/in 1 mol·dm ⁻³ KCl
	Corg - TOC	P*	K*	Mg*	
0-25	7,9	0,021	0,065	0,020	5,6
25-50	5,7	0,019	0,056	0,048	5,2
50-75	2,6	0,027	0,066	0,108	6,8
75-100	2,6	0,027	0,066	0,108	6,8

* formy przyswajalne składników – available forms of components

Utwór glebowy (w dalszej części pracy skrótowo określany terminem „gleba”) nawożono w latach 1973-1989 (I etap doświadczenia) gnojowicą po-

chodzącą od bydła z obory krów mlecznych Zakładu Doświadczalnego w Antopolu k. Nałęczowa.

Gnojowica charakteryzowała się stosunkowo dobrymi parametrami, szczególnie ze względu na wysoką zawartość suchej masy, a w konsekwencji wysoką zawartość materii organicznej (tab. 3). Stosowano ją w terminach uznawanych za optymalne – na wiosnę przed siewem zbóż jarych lub sadzeniem roślin okopowych oraz jesienią przed siewem rzepaku oraz zbóż ozimych.

Tabela 3. Przeciętny skład chemiczny gnojowicy bydlęcej (w % świeżej masy) oraz ilość składników wprowadzanych do gleby z dawką $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ [88]

Table 3. Average chemical composition of cattle slurry (in percent of fresh matter) and quantity of components introduced into the soil with dose of $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ [88]

Skład chemiczny gnojowicy Chemical composition of slurry %		Ilość składników wniesionych do gleby Quantity of components introduced into soil $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$	
		w ciągu roku per year	przez 17 lat over 17 years
sucha masa – dry matter	9,1	2325	39525
Corg – TOC	3,3	843	14331
Nt	0,31	79	1343
P	0,07	18	306
K	0,34	87	1479
Mg	0,03	7,7	131

Gnojowicę stosowano w ilościach odpowiadających dawkom 25, 50, 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ w każdym roku (wariant oznaczony w tabelach symbolem G1) oraz w dawkach skompensowanych (równoważnych) co drugi rok (wariant oznaczony symbolem G2). Każdy wariant powtarzano, stosując gnojowicę z dodatkiem azotu w nawozach mineralnych, wprowadzanego w formie NH_4NO_3 (warianty oznaczone symbolami G1+N i G2+N, tab. 4.)

Dla porównania działania gnojowicy i nawozów mineralnych w doświadczeniu uwzględniono 4 poziomy nawożenia wyłącznie nawozami mineralnymi (NPK1-NPK4) w dawkach jak podano w tabeli 4. W 1990 r. zaprzestano nawożenia gnojowicą i w latach 1990-1999 (II etap doświadczenia) badano tylko jej efekt następczy, stosując na wszystkich wariantach doświadczenia wyłącznie nawożenie mineralne (tab. 4). W nawożeniu mineralnym azot wnoszono w saetrze amonowej, fosfor w superfosfacie pojedynczym, a potas w 60% soli potasowej. Dla każdego wariantu doświadczenia zastosowano 4 powtórzenia. Wartości prezentowane w tabelach 3 i 4 w celu poprawy czytelności danych podano po przeliczeniu ilości wnoszonych składników na hektar ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$).

Tabela 4. Schemat doświadczenia oraz ilości wniesionych składników (NPK) w nawozach mineralnych [88]

Table 4. Experiment treatments and amounts of NPK as fertilizers introduced into soil [88]

Wariant Treatment	Jednorazowa dawka gnojowicy Single dose of slurry $m^3 \cdot ha^{-1}$	NPK w nawozach mineralnych NPK in mineral fertilizers $kg \cdot ha^{-1}$					
		1973-1989			1990-1999		
		N	P	K	N	P	K
NPK1	-	850	186	705	640	96	423
G1(25)	25	-	-	-	960	94	299
G1+N(25)	25	1050	-	-	960	94	299
G2(25)	50	-	-	-	960	94	299
G2+N(25)	50	1050	-	-	960	94	299
NPK2	-	1700	371	1410	1040	128	485
G1(50)	50	-	-	-	960	94	299
G1+N(50)	50	1050	-	-	960	94	299
G2(50)	100	-	-	-	960	94	299
G2+N(50)	100	1050	-	-	960	94	299
NPK3	-	3200	720	2572	1440	161	548
G1(100)	100	-	-	-	960	94	299
G1+N(100)	100	1050	-	-	960	94	299
G2(100)	200	-	-	-	960	94	299
G2+N(100)	200	1050	-	-	960	94	299
NPK4	-	6200	1354	5020	1840	194	610
G1(200)	200	-	-	-	960	94	299
G1+N(200)	200	1050	-	-	960	94	299
G2(200)	400	-	-	-	960	94	299
G2+N(200)	400	1050	-	-	960	94	299

W I etapie prowadzenia doświadczenia (lata 1973-1989) średnia roczna temperatura powietrza wynosiła $7,9^{\circ}C$ i wahała się w granicach od $6,2^{\circ}C$ (1980 r.) do $9,7^{\circ}C$ (1989 r.). W II etapie (po zakończeniu stosowania gnojowicy – lata 1990-1999) średnia temperatura powietrza wynosiła $8,4^{\circ}C$ i wahała się w zakresie od $7,1^{\circ}C$ (1996 r.) do $9,3^{\circ}C$ (1994 r.). Roczna suma opadów od 1973 do 1989 r. kształtowała się od 475 mm (1976 r.) do 802 mm (1974 r.), a średnia opadów za ten okres wyniosła 590 mm. W latach 1990-1999 roczna suma opadów mieściła się w zakresie od 425 (1991 r.) do 676 mm (1994 r.), a średnia opadów za ten okres wyniosła 583 mm.

W latach 1973-1989 (17 lat) na poletkach uprawiano kolejno: ziemniak, pszenicę ozimą, żyto na zielonkę, kukurydzę na ziarno, owies, burak pastewny, kukurydzę na ziarno, kukurydzę na kiszonkę, rzepak ozimy, burak cukrowy,

jęczmień jary, kukurydzę na ziarno, pszenicę jarą, kukurydzę na ziarno, kapustę pastewną, kukurydzę na ziarno, jęczmień jary i ziemniak. Po zaprzestaniu stosowania gnojowicy, w latach 1990-1999 (10 lat) uprawiano kolejno: burak cukrowy, kukurydzę na ziarno, owies, kukurydzę na ziarno – przez dwa kolejne lata, kukurydzę na kiszonkę – przez dwa kolejne lata, gorczycę na zielonkę i dwa ostatnie lata kukurydzę na ziarno.

Wszystkie rośliny uprawiane w ciągu pierwszych 17 lat reagowały korzystnie na nawożenie gnojowicą. Na ogół wraz ze zwiększaniem dawki gnojowicy wzrastał plon główny roślin. Dodatkowe nawożenie azotem pozytywnie wpłynęło na plon tylko w odniesieniu do wariantu, na którym stosowano najniższą dawkę gnojowicy. Nawozy mineralne działały mniej korzystnie na plonowanie roślin w porównaniu z nawożeniem gnojowicą. Jej następcze działanie było największe w dwóch kolejnych latach po zaprzestaniu stosowania. Efekt następczy gnojowicy najdłużej utrzymywał się przy wcześniejszym jej stosowaniu w dawce $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$. W miarę zmniejszania lub zanikania następczego efektu działania gnojowicy wzrastał efekt działania azotu na tle nawożenia gnojowicą w latach poprzednich. Wpływ stosowanego nawożenia na plonowanie roślin przedstawiono w tabeli 5 na przykładzie kukurydzy uprawianej na ziarno. Szczegółowe wyniki i omówienie bezpośredniego i następczego działania gnojowicy na plony roślin znajdują się w pracy Maćkowiaka [88].

Tabela 5. Względne plony ziarna kukurydzy w latach 1975, 1987 (bezpośredni efekt nawożenia gnojowicą) i 1993, 1999 (efekt następczy). Plon z obiektu nawożonego $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy bez dodatkowego nawożenia azotem przyjęto za równy 100% [88]

Table 5. Relative yields of maize grain over 1975-1981 (direct effect of cattle slurry application) and in 1993 and 1999 (after-effect). Yield from the plot treated with $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ slurry without additional nitrogen fertilization was assumed as 100% [88]

Rok Year	Nawożenie Fertilization	Wariant – Treatment			
		G(25) NPK1	G(50) NPK2	G(100) NPK3	G(200) NPK4
1975	Gnojowica – Slurry	100	235	295	375
	Gnojowica + N – Slurry + N	250	290	330	365
	NPK	110	205	295	200
1987	Gnojowica – Slurry	100	151	216	251
	Gnojowica + N – Slurry + N	135	192	227	265
	NPK	78	124	119	162
1993	Gnojowica – Slurry	100	108	124	200
	Gnojowica + N – Slurry + N	152	196	260	324
	NPK	188	180	268	232
1999	Gnojowica – Slurry	100	112	122	128
	Gnojowica + N – Slurry + N	115	115	119	121
	NPK	111	112	111	111

2.2. Metody badań

Do badań wykorzystano próbki materiału glebowego pobrane w 1989 r. – bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy (I etap doświadczenia) – oraz próbki pobrane w 1999 r. – 10 lat po zaprzestaniu jej stosowania (II etap doświadczenia). Próbki z każdego mikropoletka (4 powtórzenia dla każdego wariantu) pobierano z warstw 0-25, 25-50, 50-75 i 75-100 cm.

W próbkach zbiorczych materiału glebowego (tworzonych z czterech powtórzeń) oznaczono:

- pH w 1 mol·dm⁻³ KCl – potencjometrycznie,
- zawartość węgla związków organicznych (Corg – w dalszej części pracy okreśłany jako węgiel organiczny) – analizatorem TOC Primacs firmy Skalar [40],
- zawartość azotu ogółem (Nt) – metodą Kjeldahla,
- zawartość ekstrahowalnych 0,004 mol·dm⁻³ CaCl₂ związków węgla organicznego (w skrócie ekstrahowalny węgiel organiczny – EWO) – analizatorem TOCN Formacs firmy Skalar [40],
- zawartość ekstrahowalnych 0,004 mol·dm⁻³ CaCl₂ związków azotu (w skrócie ekstrahowany azot – ENt) – analizatorem TOCN Formacs firmy Skalar.

Ekstrakcję EWO i ENt prowadzono w ciągu jednej godziny, przy stosunku powietrznie suchej gleby do ekstrahenta równym 1:10.

Zawartość Corg i Nt podano w g·kg⁻¹ s.m. próbki gleby, EWO i ENt wyrażono w mg·kg⁻¹ s.m. próbki gleby oraz jako ich procentowy udział w puli odpowiednio: Corg i Nt.

Ekstrakcję kwasów huminowych przeprowadzono metodą Schnitzera [31] z próbek materiału glebowego pobranych z warstw 0-25 i 25-50 cm (dla pozostałych próbek nie wykonano ekstrakcji ze względu na niską zawartość węgla organicznego). W trakcie ekstrakcji w poszczególnych frakcjach oznaczano zawartość węgla organicznego i azotu – analizatorem TOCN Formacs firmy Skalar:

- C_{deka}, N_{deka} – węgiel (azot) w roztworach po dekalcytacji,
- C_{KH+KF}, N_{KH+KF} – suma węgla (azotu) kwasów huminowych i fulwowych w ekstraktach otrzymanych 0,5 mol·dm⁻³ NaOH,
- C_{KF}, N_{KF} – węgiel (azot) kwasów fulwowych w roztworach, po wytrąceniu kwasów huminowych,
- C_{KH}, N_{KH} – węgiel (azot) kwasów huminowych obliczony z różnicy:

$$C(N)_{KH} = C(N)_{KH+KF} - C(N)_{KF},$$

- C_{hum}, N_{hum} – udział węgla (azotu) humin.

Skład frakcyjny wyrażono w mg·kg⁻¹ s.m. próbki gleby i jako procentowy udział poszczególnych frakcji w puli Corg (Nt).

Charakterystykę wyseparowanych kwasów huminowych (KH) przeprowadzono opierając się na analizach:

- składu pierwiastkowego – analizatorem CHNS firmy Perkin-Elmer; wyniki przedstawiono w procentach atomowych w przeliczeniu na substancję bezpopielną. Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono wartości stosunków atomowych (H/C, N/C, O/C i O/H) oraz stopień utlenienia wewnętrznego:

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

- właściwości optycznych w zakresie UV-VIS dla 0,02% roztworów kwasów huminowych w $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH – spektrometrem Lambda 20 firmy Perkin-Elmer. Pomiar widm w zakresie UV wykonano po rozcieńczeniu próbek wyjściowych $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH w stosunku 1:5. Na podstawie wyznaczonych wartości absorbancji przy długościach fal 280 nm (A_{280}), 400 nm (A_{400}), 465 nm (A_{465}), 600 nm (A_{600}), 665 nm (A_{665}) obliczono wartości współczynników:

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

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

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

$\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$.

Widma UV poddano obróbce metodą czwartej pochodnej [15, 103];

- widm w podczerwieni – spektrometrem FTIR Spectrum BX firmy Perkin-Elmer w zakresie $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, dla tabletek 3 mg KH w 800 mg KBr. Do obróbki widm w podczerwieni zastosowano metodę auto-dekonwolucji [18, 116];
- widm ^{13}C NMR – spektrometrem MSL-300 firmy Bruker. Na podstawie wyznaczonych powierzchni pod pikami obliczono udział węgla występującego w połączeniach [12, 53, 144, 153, 156]:
 - Cal – węgiel połączeń alifatycznych,
 - Car – węgiel połączeń aromatycznych,
 - Clig – węgiel aromatycznych połączeń ligninowych,
 - C-COOH – węgiel grup karboksylowych,
 oraz parametry:
 - Cal/Car – stosunek węgla połączeń alifatycznych (Cal) do węgla połączeń aromatycznych (Car),
 - $P = (\text{Clig}/(\text{Car} + \text{Clig})) \cdot 100\%$ – procentowy udział węgla aromatycznych połączeń ligninowych (Clig) w całkowitej puli węgla połączeń aromatycznych (Car + Clig);
- chromatograficznych – chromatografem cieczowym HPLC Series 200 z detektorem DAD firmy Perkin-Elmer. Do rozdzielania zastosowano kolumnę Spheri-10 RP-18, $10 \mu\text{m}$, $220 \times 4,6 \text{ mm}$. Stosowano roztwory kwasów huminowych w $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH o stężeniu $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, nastrzyk próbki – $0,1 \text{ cm}^3$, rozpuszczalnik: acetonitryl – woda, przepływ rozpuszczalników w gradiencie, detekcję przy długości fali 254 nm [154]. Na podstawie wyznaczonych powierzchni pod pikami obliczono udział w cząsteczkach kwasów huminowych frakcji hydrofilowych (HIL = HIL-1+HIL-2+HIL-3) i hydrofobowych (HOB-1, HOB-2, HOB-3) oraz parametry:

$$\begin{aligned} \text{HIL}/\text{HOB} &= \text{HIL}/(\text{HOB-1}+\text{HOB-2}+\text{HOB-3}), \\ \text{HIL}/\text{HOB}^1 &= (\text{HIL}+\text{HOB-1})/(\text{HOB-2}+\text{HOB-3}). \end{aligned}$$

Wyniki opracowano metodą analizy wariancji z użyciem testu Tukeya przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$, dla doświadczeń wieloczynnikowych bez powtórzeń (programem statystycznym ANALWAR), w odpowiednich układach czynników:

- a) wpływ stosowanego nawożenia gnojowicą na właściwości materii organicznej w układzie:
 - I czynnik – rok (termin pobrania próbek: 1989, 1999),
 - II czynnik – dawka nawozu (25, 50, 100, 200), np. „25” obejmuje wariant nawożenia mineralnego na poziomie NPK1 oraz wszystkie warianty, na których gnojowicę stosowano w dawce $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ (G1(25), G1+N(25), G2(25) oraz G2+N(25)).
 - III czynnik – sposób nawożenia (NPK, G1, G1+N, G2, G2+N);
- b) wpływ stosowanego nawożenia gnojowicą na właściwości kwasów huminowych w układzie:
 - I czynnik – rok (termin pobrania próbek: 1989, 1999),
 - II czynnik – warstwa (głębokość z jakiej pobrano próbki do analizy 0-25, 25-50 cm),
 - III czynnik – sposób nawożenia (NPK; G(25); G(50); G(100); G(200)), np. G(25) oznacza wszystkie warianty, na których gnojowicę stosowano w dawce $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ (G1(25), G1+N(25), G2(25) oraz G2+N(25)).

Zależności między badanymi cechami określano za pomocą współczynników korelacji oraz równań regresji. Ocenę podobieństw badanych obiektów wykonano metodą analizy skupień. Powyższe zależności wyznaczono programem statystycznym STATISTICA MS.

W pracy przedstawiono głównie wartości średnie z analizowanych obiektów oraz wyniki analizy wariancji, dane źródłowe przedstawiono tylko dla wybranych parametrów; w sytuacjach koniecznych wartości liczbowe cytowano w tekście.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

3.1. Właściwości materii organicznej gleby lekkiej nawożonej gnojowicą bydłą

3.1.1. Odczyn gleby

Jednym z podstawowych parametrów określających właściwości gleby, który może być modyfikowany nawożeniem, jest pH. W pierwszym etapie doświadczenia (lata 1973-1989) nawożenie wyłącznie mineralne, szczególnie dawkami NPK2-NPK4, powodowało podwyższenie kwasowości warstwy gleby 0-25 cm w porównaniu ze stanem wyjściowym. W warstwie 25-50 cm obniżenie wartości pH stwierdzono tylko na poletkach nawożonych najwyższą dawką NPK. Przedłużone nawożenie mineralne w następnych 10 latach nie powodowało w warstwie 0-25 cm istotnych zmian wartości pH gleby w porównaniu z 1989 r. (tab. 2, 6, 7). W warstwie gleby 25-50 cm, najniższą wartość pH – 4,5 odnotowano na poletkach wariantu NPK4.

Tabela 6. Wyniki analizy wariancji dla wartości pH gleby
Table 6. Results of variance analysis of soil pH

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989 1999	5,9 5,0	NIR LSD = 0,10	6,1 5,4	NIR LSD = 0,12	7,3 6,9	NIR LSD = 0,20	7,3 6,7	NIR LSD = 0,05
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25 50 100 200	5,4 5,4 5,5 5,5	ni – ns	5,7 5,8 5,8 5,7	ni – ns	7,0 7,1 7,1 7,2	ni – ns	7,0 6,9 7,0 7,1	ni – ns
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK G1 G1+N G2 G2+N	5,0 5,8 5,5 5,7 5,3	NIR LSD = 0,23	5,4 5,9 5,8 5,9 5,8	NIR LSD = 0,28	7,0 7,1 7,0 7,2 7,1	ni – ns	7,0 7,0 7,0 7,0 7,0	ni – ns
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
I/III; III/I		0,22; 0,32		0,27; 0,40		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		0,43; 0,46		0,53; 0,57		ni – ns		ni – ns	

Tabela 7. Wartości pH gleby do oceny istotnych interakcji zamieszczonych w tabeli 6
 Table 7. pH soil values for evaluation of significant interactions of Table 6

Czynnik Factor	Sposób nawożenia – Mode of fertilization				
	NPK	G1	G1+N	G2	G2+N
Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm					
Dawka – Dose					
25	5,3	5,5	5,3	5,9	5,1
50	5,0	5,9	5,4	5,7	5,1
100	5,0	5,8	5,6	5,6	5,4
200	4,6	5,8	5,6	5,6	5,6
Rok – Year					
1989	4,9	6,3	6,1	6,2	5,8
1999	5,0	5,2	4,9	5,2	4,9
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm					
Dawka – Dose					
25	5,8	5,5	5,8	5,8	5,5
50	5,8	5,9	5,7	5,8	5,7
100	5,4	5,9	5,8	5,9	5,8
200	4,6	6,1	5,9	5,9	6,0
Rok – Year					
1989	5,5	6,3	6,2	6,3	6,1
1999	5,2	5,4	5,4	5,4	5,4

Nawożenie gnojowicą skutkowało podwyższeniem wartości pH próbek gleby pobranych z warstw 0-25 i 25-50 cm. W 1989 r., warstwy te charakteryzowały się istotnie wyższymi wartościami pH w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK i wyjściową wartością pH. Ponadto dla warstwy 0-25 cm gleby nawożonej co dwa lata gnojowicą z dodatkiem azotu w nawozach mineralnych (wariant G2+N) otrzymano niższe wartości pH niż dla gleby nawożonej wyłącznie gnojowicą (wariant G2, tab. 7).

Po dziesięciu latach od zaprzestania stosowania gnojowicy w warstwie 0-25 cm stwierdzono obniżenie wartości pH zarówno w porównaniu ze stanem w 1989 r. (bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy), jak i z wyjściową wartością pH gleby. W latach 1990-1999 na poletkach nawożonych wcześniej gnojowicą wartość pH w tej warstwie zmniejszyła się średnio o około 1 jednostkę, podczas gdy na poletkach nawożonych wyłącznie NPK nie obserwowano jej istotnych zmian (tab. 7). W 1999 r. wartości pH próbek pobranych z warstwy 25-50 cm były zbliżone do wartości wyjściowej – pH = 5,2 (przed założeniem doświadczenia).

Na uwagę zasługuje fakt, że w 1999 r. nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu wcześniej stosowanego sposobu nawożenia na wartości pH gleby,

a wartości pH gleby nawożonej wyłącznie NPK – niezależnie od terminu pobrania próbek do analizy – zależały od dawki wprowadzanych do gleby nawozów mineralnych (tab. 7).

Warstwy gleby położone poniżej 50 cm charakteryzowały się wyższymi wartościami pH po 17 latach trwania doświadczenia w porównaniu z wartościami pH, jakie otrzymano w 1999 r. (tab. 6). Po 27 latach trwania doświadczenia (1999 r.) wartości pH gleby dla tych warstw były zbliżone do wartości wyjściowej, niezależnie od sposobu nawożenia oraz dawki stosowanych nawozów (tab. 2, 6).

Reasumując należy zwrócić uwagę, że zmiany pH gleby pod wpływem nawożenia gnojowicą wystąpiły jedynie w warstwach 0-25 i 25-50 cm, natomiast w warstwach gleby położonych poniżej 50 cm nie stwierdzono istotnych różnic wartości pH w zależności od rodzaju i dawki stosowanego nawozu.

Otrzymane wyniki potwierdziły często spotykaną w literaturze tezę [13, 33, 69, 89, 114], że nawożenie gnojowicą powoduje wzrost wartości pH zarówno warstwy powierzchniowej, jak i podglebia, ale nie potwierdziły jednoznacznie wpływu dawki stosowanej gnojowicy na otrzymywane wartości pH. Wiater i Sawicki [151] zaobserwowali większą stabilizację pH na glebach nawożonych gnojowicą, po zaprzestaniu jej stosowania, w porównaniu z glebami nawożonymi nawozami mineralnymi. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 7, większą stabilizacją pH charakteryzowała się gleba nawożona wyłącznie nawozami mineralnymi w porównaniu z glebą, na której wcześniej stosowano nawożenie gnojowicą. Należy jednak podkreślić, że w pracy efekt następczy działania gnojowicy badano po 10 latach od zaprzestania jej stosowania, podczas gdy Wiater i Sawicki [151] efekt następczy działania gnojowicy ocenili po trzech latach po zakończeniu nawożenia tym nawozem.

3.1.2. Zawartość węgla organicznego i azotu ogółem

Zawartość węgla organicznego

Po 17 latach stosowania nawożenia wyłącznie mineralnego (lata 1973-1989) zawartość węgla organicznego (Corg) w warstwie gleby 0-25 cm była zbliżona do jego zawartości w glebie przed założeniem doświadczenia (tab. 2, 8). Potwierdzałoby to często spotykaną w literaturze tezę [35] o stabilizacji zawartości próchnicy pod wpływem nawożenia mineralnego. Dziadowiec i in. [32] obserwowali jednak obniżenie zawartości węgla w glebach płowych i brunatnych długotrwale nawożonych nawozami mineralnymi. W omawianym doświadczeniu przedłużenie stosowania nawożenia mineralnego o kolejne 10 lat spowodowało już zmniejszenie średnio o około 21% zawartości węgla w próbkach gleby wariantów NPK1-NPK4 w porównaniu z jego zawartością przed założeniem doświadczenia (tab. 2, 8).

Zmniejszenie zawartości Corg stwierdzono również w warstwie gleby 25-50 cm wariantów NPK1-NPK4 po zakończeniu I etapu doświadczenia, natomiast w warstwie 50-75 cm dla wariantów NPK2-NPK4 zaobserwowano

zwiększenie jego zawartości w porównaniu z zawartością wyjściową (tab. 2, 8). W 1999 r. (po 27 latach stosowania nawożenia mineralnego) zawartość Corg w warstwach gleby od 25 do 100 cm była na ogół niższa niż przed założeniem doświadczenia.

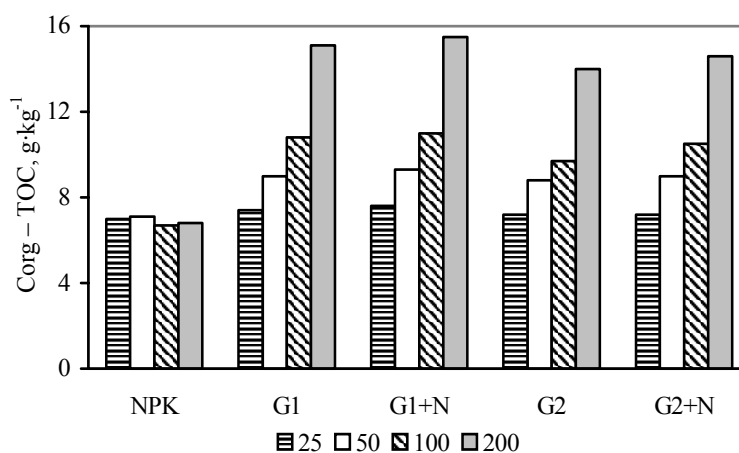
Tabela 8. Zawartość węgla organicznego w glebie, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 8. Organic carbon content in soil, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	Warstwa gleby – Soil layer, cm							
	0-25	25-50	50-75	75-100	0-25	25-50	50-75	75-100
NPK1	7,8	3,7	2,9	2,5	6,2	3,4	2,1	2,2
G1(25)	8,1	4,7	2,3	2,1	6,8	3,3	2,0	2,4
G1+N(25)	8,2	4,9	2,7	2,2	7,0	3,3	2,2	2,2
G2(25)	8,0	4,6	2,8	2,5	6,4	3,7	2,1	2,1
G2+N(25)	7,8	5,0	3,0	3,0	6,7	3,1	2,4	2,2
NPK2	7,7	4,0	3,4	2,2	6,6	3,8	2,2	1,9
G1(50)	10,6	5,2	2,6	2,2	7,4	3,6	2,1	2,1
G1+N(50)	10,6	5,6	3,0	2,8	8,1	3,6	2,1	2,1
G2(50)	10,1	5,1	2,8	2,3	7,5	3,3	2,2	2,0
G2+N(50)	10,3	4,7	3,0	2,0	7,7	3,5	2,1	2,3
NPK3	7,5	4,2	3,4	2,1	6,0	4,1	2,4	2,2
G1(100)	12,5	6,1	3,0	2,6	9,2	3,7	2,6	2,0
G1+N(100)	12,4	6,4	2,8	2,3	9,6	3,9	2,5	2,4
G2(100)	11,1	6,0	3,1	3,1	8,3	4,3	2,8	2,5
G2+N(100)	11,5	7,2	3,2	2,8	9,5	4,2	2,1	2,5
NPK4	7,4	5,0	3,3	2,0	6,2	3,9	2,5	2,0
G1(200)	18,0	6,6	3,9	3,3	12,2	4,9	2,0	2,5
G1+N(200)	18,4	6,3	3,5	3,5	12,6	4,2	2,7	2,2
G2(200)	16,2	5,6	3,5	3,1	11,8	4,3	2,6	2,5
G2+N(200)	17,2	7,7	2,4	2,9	12,1	4,3	2,4	2,3

Odmienne kształtowała się zawartość Corg na poletkach nawożonych gnojowicą bydłą. Zmiany zawartości węgla w glebie zależały przede wszystkim od dawki stosowanej gnojowicy (tab. 9, rys. 1). Po 17 latach jej stosowania w dawce $25 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ (1989 r.), zawartość Corg w warstwie gleby 0-25 cm nie uległa istotnym zmianom. Zwiększenie zawartości Corg w tej warstwie – w porównaniu z jego zawartością w materiale wyjściowym – otrzymano na poletkach nawożonych gnojowicą w dawkach 50, 100 i $200 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$, odpowiednio od około 32 do 121%.

Tabela 9. Wyniki analizy wariancji dla zawartości węgla organicznego ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) w glebie
Table 9. Results of variance analysis of organic carbon content ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in soil

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	11,1	NIR	5,4	NIR	3,0	NIR	2,6	NIR
	1999	8,4	LSD = 0,43	3,8	LSD = 0,25	2,3	LSD = 0,23	2,2	LSD = 0,21
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	7,3	NIR LSD = 0,83	4,0	NIR LSD = 0,47	2,5	ni – ns	2,3	ni – ns
	50	8,7		4,3		2,6		2,2	
	100	9,8		5,0		2,8		2,4	
	200	13,2		5,3		2,9		2,6	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	6,9	NIR LSD = 1,01	4,0	NIR LSD = 0,57	2,8	ni – ns	2,1	ni – ns
	G1	10,6		4,8		2,6		2,4	
	G1+N	10,9		4,8		2,7		2,5	
	G2	9,9		4,6		2,7		2,5	
	G2+N	10,4		5,0		2,6		2,5	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		0,86; 1,18		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
I/III; III/I		ni – ns		0,55; 0,80		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		1,86; 2,00		ni – ns		ni – ns		ni – ns	



Rys. 1. Zawartość węgla organicznego w warstwie gleby 0-25 cm w zależności od dawki nawozu (II czynnik) i sposobu stosowanego nawożenia (III czynnik) (interakcja II/III; III/II, tab. 9)

Fig. 1. Organic carbon content in the 0-25 cm soil layer depending on fertilizer doses (factor II) and mode of fertilization (factor III) (interactions II/III; III/II, Table 9)

W wielu doświadczeniach polowych stwierdzono intensywną mineralizację gnojowicy, wskutek czego jej wpływ na zawartość związków próchnicznych

w glebie był niewielki, a w wielu przypadkach nieistotny lub ujemny [33, 61, 145]. Jednak jak wynika z prac autorów polskich i zagranicznych [5, 8, 64, 69, 71, 73, 90, 95, 99, 127, 130, 131], racjonalne stosowanie gnojowicy, szczególnie na glebach lekkich, wpływa korzystnie na bilans próchnicy w glebie. Również nawożąc gnojowicą gleby ciężkie można doprowadzić do zwiększenia w nich zawartości węgla organicznego [2, 52, 66]. Przyczyną występujących rozbieżności otrzymywanych wyników mogą być zarówno warunki, w jakich prowadzono badania, różnice w składzie chemicznym gnojowic, jak i stosowane zabiegi agrotechniczne (termin stosowania gnojowicy, jednorazowa dawka i sposób aplikacji gnojowicy, rodzaj zmianowania). Zagadnieniem do wyjaśnienia pozostaje nadal wysokość dawki gnojowicy niezbędnej do zapewnienia reprodukcji próchnicy w glebach długotrwale nawożonych tym nawozem. Biorąc pod uwagę wartość nawozową składników pokarmowych gnojowicy, za najbardziej optymalne przyjmuje się dawki od 25 do 75 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, a w przypadku trwałych użytków zielonych nawet do 100 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ [83]. Mazur [91] podaje, że stosowanie gnojowicy bydłowej w dawce około 82 $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$, równoważnej pod względem zawartości węgla dawce obornika, jej próchnicotwórcze działanie wynosi 97, przyjmując działanie obornika za równe 100. Jak wynika z danych przedstawionych przez Mazura [91], stosowanie gnojowicy bydłowej w dawce około 45 $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ jest wystarczające do zapewnienia reprodukcji próchnicy gleby brunatnej.

Powszechnie wiadomo, że nawożenie gnojowicą budzi szereg kontrowersji między innymi ze względu na możliwość migracji labilnych związków węgla uwalnianych w procesie mineralizacji materiału organicznego w głąb profilu glebowego. Stwierdzono, że nawożenie gnojowicą powoduje zwiększenie zawartości węgla nie tylko w warstwie ornej gleby, ale również w podglebiu – po zastosowaniu wyższych dawek [63, 64, 66, 69].

Przed rozpoczęciem doświadczenia zawartość węgla w warstwie gleby 25-50 cm wynosiła 5,7 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Po 17 latach nawożenia gnojowicą zwiększenie zawartości węgla organicznego w tej warstwie, w porównaniu z wyjściową zawartością Corg i jego zawartością w glebie nawożonej NPK, stwierdzono na polkach nawożonych dawkami 100 i 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Natomiast dawka gnojowicy 25 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (podobnie jak nawożenie mineralne) okazała się zbyt niska dla utrzymania zawartości próchnicy w warstwie 25-50 cm na poziomie wyjściowym (tab. 8).

Zawartość węgla organicznego w warstwach gleby od 50 do 100 cm w 1973 r. wynosiła 2,6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Nawożenie gnojowicą, głównie dawką 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, analogicznie jak nawożenie mineralne NPK2-NPK4 powodowało zwiększenie zawartości węgla w warstwie gleby 50-75 cm (tab. 8). Relatywnie wysoką zawartością węgla charakteryzowała się również warstwa 75-100 cm gleby nawożonej najwyższą dawką gnojowicy w porównaniu z zawartością Corg w tej warstwie przed rozpoczęciem jej stosowania. Stosowanie dawki 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (przekraczającej znacznie potrzeby nawozowe roślin) może więc powodować migrację związków węgla nawet do głębokości 100 cm.

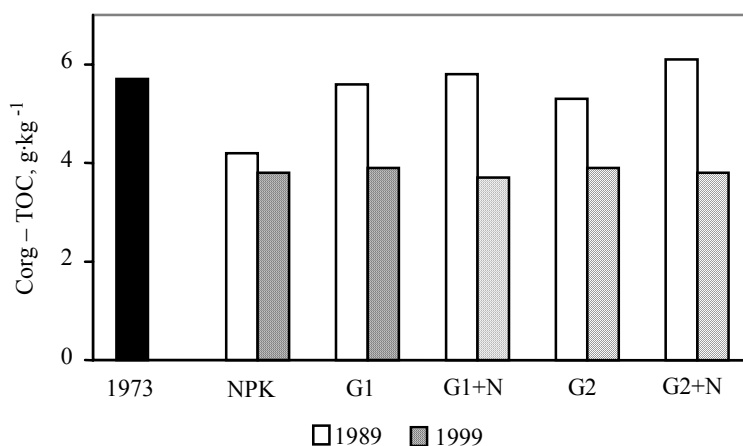
Na uwagę zasługuje fakt, że w warstwie gleby 50-75 cm zwiększenie zawartości węgla zachodziło zarówno pod wpływem nawożenia najwyższą dawką

gnojowicy, jak i w wyniku stosowania wyłącznie nawozów mineralnych. Należy pamiętać, że o zawartości węgla w glebie decyduje nie tylko dopływ materii organicznej pochodzącej z obornika lub gnojowicy. Równie ważnym elementem uczestniczącym w kształtowaniu bilansu substancji organicznej są resztki pozbiorowe pozostawiane po sprzęcie uprawianych roślin. O nasileniu procesów mineralizacji resztek pozbiorowych decyduje przede wszystkim wartość stosunku węgla do azotu. Na ogół resztki roślinne charakteryzują się wysoką wartością tego stosunku, stąd też intensyfikacja procesów rozkładu resztek pozbiorowych następuje po uzupełnieniu brakującego azotu, a także fosforu nawożeniem mineralnym. Podwyższona zawartość węgla w warstwie gleby 50-75 cm na poletkach nawożonych wyłącznie NPK może być więc wynikiem migracji związków węgla powstałych w procesie rozkładu resztek pozbiorowych i/lub związanej ze zmianą odczynu gleby.

W drugim etapie doświadczenia (lata 1990-1999), gdy stosowano jedynie nawożenie mineralne, zawartość Corg w warstwie gleby 0-25 cm istotnie się obniżyła (tab. 9). Na poletkach nawożonych wcześniej $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy zawartość Corg zmniejszyła się średnio o około 15% w porównaniu z jego zawartością w glebie przed założeniem doświadczenia. W 1999 r. zawartość węgla w glebie na poletkach wcześniej nawożonych 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy była średnio od około 23 do 30% niższa niż jego zawartość w 1989 r. i wynosiła $9,2$ i $12,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, lecz była nadal wyższa w porównaniu z próbkami gleby poletek nawożonych wyłącznie NPK oraz wyjściową zawartością Corg w glebie. Tak więc wyższe dawki gnojowicy zapewniły wyraźną nadwyżkę węgla organicznego w glebie ponad poziom wyjściowy jeszcze po upływie 10 lat od zaprzestania jej stosowania zarówno w wyniku bezpośredniego, jak i pośredniego (większa masa resztek pozbiorowych) działania. O następczym działaniu gnojowicy w odniesieniu do zawartości próchnicy wiemy niewiele. Z pracy Wiater i Sawickiego [151] wynika, że po trzech latach od zaprzestania nawożenia gleby łąkowej gnojowicą następuje obniżenie zawartości węgla. Jednak autorzy podkreślają, że istotnie większą zawartością próchnicy charakteryzowała się gleba nawożona gnojowicą w dawkach 150 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ niż gleba, na której stosowano $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ tego nawozu.

W 1999 r. w warstwach gleby poniżej 25 cm zawartość Corg była generalnie niższa niż bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy (1989 r.) i niższa bądź równa ilości węgla w glebie przed założeniem doświadczenia (tab. 2, 8), ponadto nie zależała od rodzaju stosowanego nawozu (tab. 9, rys. 2). Zmniejszenie zawartości węgla w głębszych warstwach profilu gleby było bezpośrednio związane z niższą zawartością węgla w warstwie powierzchniowej.

Należy podkreślić, że analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic zawartości Corg w zależności od sposobu aplikacji gnojowicy (co rok lub podwójna dawka co 2 lata) oraz wpływu dodatkowego stosowania azotu (w nawozach mineralnych) na zawartość i rozmieszczenie w profilu glebowym węgla organicznego (tab. 9).



Rys. 2. Zawartość węgla organicznego w warstwie gleby 25-50 cm w zależności od terminu pobrania próbek (I czynnik) i sposobu nawożenia (III czynnik) (interakcja I/III; III/1, tab. 9)

Fig. 2. Organic carbon content in the 25-50 cm soil layer depending on the sampling time (factor I) and mode of fertilization (factor III) (interactions II/III; III/II, Table 9)

Zawartość azotu ogółem

Nawożenie gnojowicą istotnie różnicowało zawartość azotu ogółem (Nt) głównie w warstwie gleby 0-25 cm. Analiza wariancji wykazała, że zawartość Nt w warstwie powierzchniowej gleby zależała od rodzaju nawożenia (nawozy mineralne, gnojowica) i od dawki stosowanego nawozu (tab. 10, 11). Po zakończeniu I etapu doświadczenia (lata 1973-1989) na polstkach nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi najwięcej azotu ogółem zawierały próbki wariantu NPK4, natomiast dla wariantów NPK1-NPK3 nie otrzymano istotnych różnic zawartości tego składnika w glebie (tab. 10, rys. 3).

Po 17 latach stosowania gnojowicy najwięcej Nt zawierały próbki gleby nawożonej $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy, a najmniej gleba wariantu G(25). Zawartość Nt w próbkach gleby nawożonej gnojowicą była średnio od około 27 do 108% wyższa w porównaniu z zawartością azotu ogółem w próbkach gleby wariantów odpowiednio: NPK1-NPK4.

Analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic zawartości azotu ogółem w warstwie gleby 25-50 cm w zależności od sposobu nawożenia (tab. 11). Najwięcej Nt zawierały próbki gleby pobrane z obiektów, na których stosowano najwyższe dawki gnojowicy ($200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$) i nawożenia mineralnego (NPK4), a najmniej – próbki z wariantów nawożonych gnojowicą w dawkach 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ oraz nawozami mineralnymi na poziomie NPK1 i NPK2. W warstwach gleby położonych poniżej 50 cm zawartość azotu nie zależała od rodzaju oraz dawki stosowanego nawozu i wahała się w granicach od 0,30 do 0,45 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 10, 11).

Tabela 10. Zawartość azotu ogółem w glebie, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
 Table 10. Total nitrogen content in soil, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	Warstwa gleby – Soil layer, cm							
	0-25	25-50	50-75	75-100	0-25	25-50	50-75	75-100
NPK1	0,59	0,41	0,40	0,35	0,44	0,33	0,16	0,16
G1(25)	0,70	0,50	0,35	0,40	0,50	0,25	0,16	0,17
G1+N(25)	0,79	0,50	0,30	0,35	0,47	0,25	0,18	0,18
G2(25)	0,70	0,42	0,35	0,40	0,46	0,26	0,17	0,15
G2+N(25)	0,80	0,50	0,35	0,35	0,49	0,25	0,16	0,16
NPK2	0,60	0,41	0,35	0,35	0,45	0,24	0,17	0,16
G1(50)	0,89	0,42	0,35	0,35	0,54	0,26	0,16	0,15
G1+N(50)	0,79	0,50	0,40	0,35	0,58	0,28	0,19	0,17
G2(50)	0,99	0,49	0,35	0,40	0,60	0,25	0,17	0,16
G2+N(50)	0,80	0,41	0,33	0,40	0,60	0,25	0,17	0,17
NPK3	0,60	0,50	0,35	0,40	0,38	0,25	0,16	0,16
G1(100)	1,10	0,58	0,35	0,40	0,71	0,26	0,20	0,17
G1+N(100)	1,09	0,50	0,35	0,40	0,86	0,29	0,17	0,15
G2(100)	0,98	0,50	0,35	0,30	0,64	0,29	0,16	0,14
G2+N(100)	0,99	0,58	0,35	0,35	0,65	0,31	0,18	0,17
NPK4	0,80	0,58	0,30	0,40	0,41	0,23	0,16	0,16
G1(200)	1,69	0,67	0,30	0,35	0,96	0,33	0,19	0,18
G1+N(200)	1,89	0,83	0,40	0,45	0,88	0,31	0,18	0,17
G2(200)	1,48	0,65	0,35	0,40	0,69	0,30	0,18	0,17
G2+N(200)	1,59	0,58	0,35	0,45	0,83	0,29	0,18	0,17

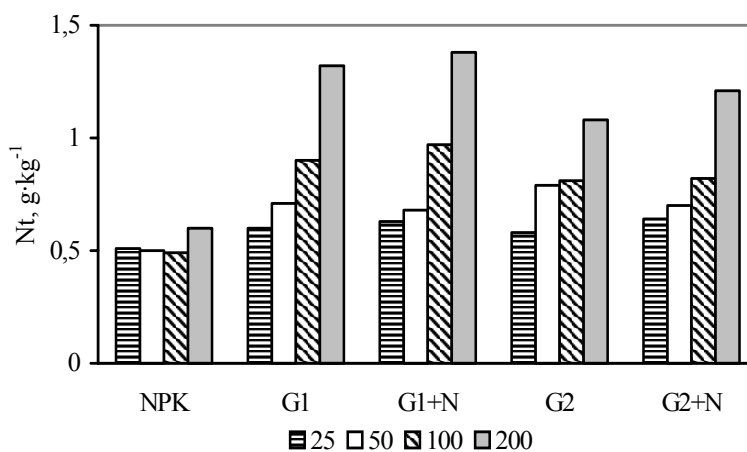
Stosując nawozy mineralne, należy pamiętać, że jednym z podstawowych czynników warunkujących proces wymywania mineralnych związków azotu jest wartość pH gleby [137]. W przeprowadzonym doświadczeniu, w próbkach warstwy gleby 0-25 cm wariantów, na których stosowano wyłącznie nawożenie mineralne w dawce najwyższej, w latach 1973-1989 nastąpił spadek wartości pH o 1,2 jednostki, a warstwie gleby 25-50 cm o 0,5 jednostki, co w konsekwencji mogłoby wpłynąć na nasilenie procesów wymywania, w tym przypadku głównie mineralnych form azotu.

Zdaniem Koca [65], w wyniku nawożenia gnojowicą w warstwach gleby od 0 do 50 cm następuje znacznie większa kumulacja azotu niż węgla. Rehbein i in. [123] stwierdzili wzrost zasobności gleby w azot dopiero po zastosowaniu gnojowicy w dawkach zawierających powyżej $100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$, a podwyższona zawartość azotu w warstwach gleby od 0 do 40 cm utrzymywała się jeszcze po trzech latach od ostatniego nawożenia. Również Dechnik i in. [19] wykazali znaczne zwiększenie zasobności w azot w warstwie ornej po zastosowaniu gnojowicy w dawkach 100 i $200 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$, przy jednocześnie niewielkim wzroście zawartości azotu w warstwie gleby 20-40 cm. Jak wynika z danych literaturowych [2, 66, 73, 93, 136, 148], zwiększenie zawartości azotu w glebach nastę-

puje również po zastosowaniu dawek gnojowicy niższych od $100 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ i w zależności od dawki i rodzaju gnojowicy może wynosić od 5 do 50%. Inni autorzy [70, 72, 141], podają, że nawożenie gnojowicą nie wpływa istotnie na zawartość azotu ogółem w glebie.

Tabela 11. Wyniki analizy wariancji dla zawartości azotu ogółem ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) w glebie
Table 11. Results of variance analysis of total nitrogen content ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) in soil

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	0,99	NIR	0,53	NIR	0,35	NIR	0,38	NIR
	1999	0,61	LSD = 0,055	0,27	LSD = 0,033	0,17	LSD = 0,017	0,16	LSD = 0,030
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	0,60	NIR LSD = 0,106	0,37	NIR LSD = 0,063	0,26	ni – ns	0,27	ni – ns
	50	0,68		0,36		0,27		0,27	
	100	0,80		0,41		0,26		0,26	
	200	1,12		0,48		0,26		0,29	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	0,53	NIR LSD = 0,127	0,37	ni – ns	0,26	ni – ns	0,27	ni – ns
	G1	0,89		0,41		0,26		0,27	
	G1+N	0,93		0,43		0,26		0,28	
	G2	0,82		0,40		0,26		0,27	
	G2+N	0,84		0,40		0,26		0,28	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		0,110; 0,150		0,065; 0,089		ni – ns		ni – ns	
I/III; III/I		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		0,237; 0,255		ni – ns		ni – ns		ni – ns	



Rys. 3. Zawartość azotu ogółem w warstwie gleby 0-25 cm w zależności od dawki nawozu (II czynnik) i sposobu nawożenia (III czynnik) (interakcja II/III; III/II, tab.11)

Fig. 3. Total nitrogen content in the 0-25 cm soil layer depending on fertilizers doses (factor II) and mode of fertilization (factor III) (interactions II/III; III/II, Table 11)

Wyniki otrzymane w omawianym doświadczeniu wykazały, że zawartość azotu w warstwie powierzchniowej jest istotnie modyfikowana przez nawożenie gnojowicą. Natomiast w warstwie gleby 25-50 cm zróżnicowanie zawartości azotu ogółem było konsekwencją dawki wprowadzanych do gleby nawozów, a nie stosowanego sposobu nawożenia.

W latach 1990-1999, w warunkach stosowania wyłącznie nawożenia mineralnego, istotnie zmniejszyła się zawartość Nt w całym profilu gleby. W warstwie gleby 0-25 cm wariantach NPK1-NPK3 ubytek zawartości Nt, w porównaniu z jego zawartością w 1989 r., wynosił około 30%, a w wariancie NPK4 – około 49%, co mogło być związane między innymi ze zmniejszeniem dawek nawozów azotowych szczególnie w wariantach NPK3 i NPK4 (tab. 4).

W II etapie doświadczenia na poletkach nawożonych gnojowicą zawartość Nt w warstwie powierzchniowej obniżyła się średnio o około 34% w wariantach G(25)-G(100), a na poletkach z najwyższą dawką gnojowicy zmniejszyła się o około połowę. Pomimo to zawartość azotu ogółem na poletkach nawożonych gnojowicą w dawkach 50-200 m³·ha⁻¹ była nadal wyższa w porównaniu z zawartością tego składnika w glebie nawożonej wyłącznie NPK (tab. 10).

Zawartość azotu w warstwach gleby od 25 do 100 cm nie zależała od rodzaju i dawki stosowanego nawozu (istotna interakcja II/I dla warstwy 25-50 cm, tab. 11). Efekt następczy wcześniejszego stosowania gnojowicy otrzymano więc tylko dla warstwy gleby 0-25 cm. Rehbein i in. [123] otrzymali wprawdzie podwyższoną zawartość azotu w warstwach gleby 0-20 i 20-40 cm, ale po trzech latach od zaprzestania nawożenia gnojowicą.

Efekt stosowania gnojowicy co roku, lub w podwójnej dawce co 2 lata, nie powodował istotnych różnic zawartości Nt w glebie, a udowodnioną statystycznie różnicę między stosowanym nawożeniem mineralnym a nawożeniem gnojowicą stwierdzono tylko w odniesieniu do warstwy gleby 0-25 cm (tab. 11, rys. 3).

W badaniach nad zawartością azotu w glebie należy pamiętać, że znaczna ilość wprowadzonego do gleby azotu zarówno z gnojowicą, jak i nawozami mineralnymi pobierana jest przez rośliny w okresie wegetacji i wyniesiona wraz z plonami. Ilość azotu pobieranego przez rośliny uprawne zależy od gatunkowych właściwości roślin na zapotrzebowanie w ten składnik i na ogół zwiększa się wraz ze zwiększeniem nawożenia azotem. Wśród najczęściej uprawianych roślin największą ilość azotu pobiera burak cukrowy, a następnie kukurydza uprawiana na ziarno, a zdecydowanie mniej azotu pobierają w okresie wegetacji żyto, owies, pszenica ozima, jęczmień jary oraz ziemniak [85, 92].

Jak wynika z doniesień literaturowych [11, 16, 104, 105, 110, 111, 112, 125, 149, 152], stosując gnojowicę nie można pominąć strat azotu na drodze ulatniania, które mogą ulec nasileniu w wyniku połączenia nawożenia organicznego z mineralnym.

Przy nawożeniu gnojowicą zwraca się również uwagę na (niekiedy duże) straty azotu wynikające z wymywania, głównie azotanów, w głąb profilu glebowego, a nawet do wód gruntowych [93, 94, 115]. Rzeczywiście bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) stwierdzono stosunkowo dużą

zawartość azotu w warstwach gleby poniżej 25 cm i to zarówno na poletkach nawożonych gnojowicą, jak i NPK. W 1989 r. w warstwie 75-100 cm na poletkach nawożonych wyłącznie NPK zawartość azotu stanowiła od 50% (wariant NPK4) do 59% (wariant NPK1) jego zawartości w warstwie powierzchniowej, a na poletkach nawożonych gnojowicą zawartość Nt stanowiła odpowiednio od 24% (wariant G(200)) do 50% (wariant G(25)). Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) w warstwie gleby 75-100 cm nawożonej NPK (warianty NPK1-NPK4) zawartość azotu stanowiła około 38% oraz 20% w wariancie G(200) zawartości tego składnika w warstwie powierzchniowej.

Często wskazuje się również na zwiększoną intensywność wymywania azotu w wyniku połączenia nawożenia organicznego z mineralnym [93, 134]. Analiza statystyczna nie wykazała jednak wpływu dodatkowego nawożenia azotem na zawartość tego składnika w poszczególnych warstwach gleby (tab. 11).

Wartości stosunku Corg/Nt

Konsekwencją zmian zawartości węgla i azotu są na ogół zmiany wartości stosunku węgla do azotu (Corg/Nt). Generalnie przyjmuje się, że nawożenie gnojowicą powoduje obniżenie wartości stosunku węgla organicznego do azotu ogółem, co z reguły jest konsekwencją większej kumulacji azotu niż węgla [2, 65]. Jak donoszą między innymi Krzywy i Grześkowiak [72], wpływ nawożenia gnojowicą na kształtowanie się wartości stosunku Corg/Nt nie zawsze ma charakter jednokierunkowy.

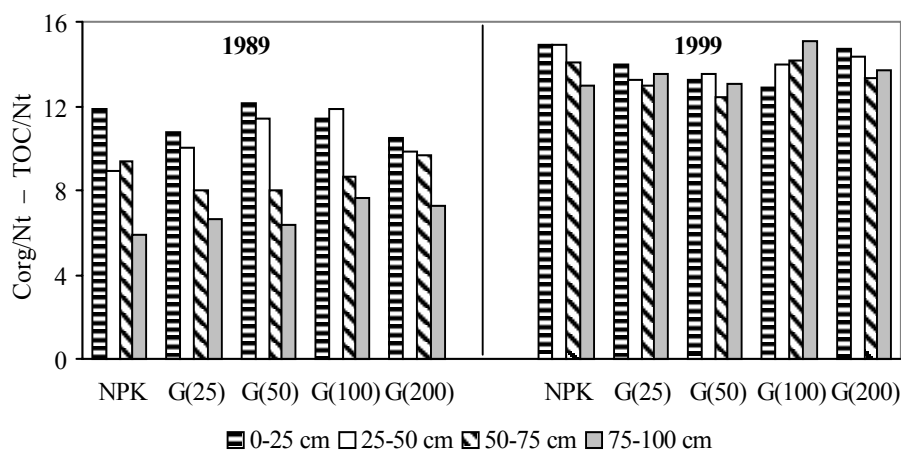
Średnia wartość stosunku Corg/Nt w gnojowicy wprowadzanej do gleby w ciągu 17 lat wynosiła 10,6. Analiza statystyczna otrzymanych wyników nie wykazała istotnych różnic wartości stosunku Corg/Nt w zależności od dawki i sposobu nawożenia (tab. 12).

Tabela 12. Wyniki analizy wariancji dla wartości stosunku Corg/Nt w glebie
Table 12. Results of variance analysis of the TOC/Nt ratio in soil

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	11,4	NIR LSD = 0,73	10,4	NIR LSD = 0,91	8,8	NIR LSD = 1,21	6,8	NIR LSD = 0,86
	1999	14,0		14,0		13,4		13,7	
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	12,7	ni – ns	11,3	ni – ns	10,5	ni – ns	10,1	ni – ns
	50	12,9		12,5		10,4		9,6	
	100	12,6		12,8		11,6		11,0	
	200	12,5		12,2		11,9		10,2	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	13,4	ni – ns	11,9	ni – ns	11,8	ni – ns	9,5	ni – ns
	G1	12,3		12,3		10,6		10,2	
	G1+N	12,4		11,8		10,7		9,9	
	G2	12,5		12,3		11,5		11,2	
	G2+N	12,6		12,7		10,8		10,4	

Po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.), we wszystkich warstwach gleby oznaczono niższe wartości stosunku Corg/Nt w porównaniu z wartościami tego stosunku w 1999 r. Zależność ta dotyczyła nie tylko gleby poletek nawożonych gnojowicą, ale również poletek, na których przez cały czas stosowano nawożenie mineralne. Poszerzenie stosunku Corg/Nt w II etapie doświadczenia może świadczyć między innymi o nasileniu procesu mineralizacji organicznych związków azotu i może być konsekwencją doboru roślin w zmianowaniu (przewaga w zmianowaniu roślin o dużym zapotrzebowaniu na azot).

Należy również podkreślić, że wartości stosunku Corg/Nt próbek gleby wszystkich warstw pobranych po zakończeniu doświadczenia (1999 r.) były bardzo zbliżone, podczas gdy w próbkach gleby pobranych po 17 latach trwania doświadczenia otrzymano znaczne różnice wartości tego stosunku między poszczególnymi warstwami gleby (rys. 4). W 1989 r. średnio najniższymi wartościami stosunku Corg/Nt charakteryzowała się warstwa gleby 75-100 cm, a najwyższymi warstwa 0-25 cm (rys. 4). Jest to najprawdopodobniej konsekwencją większej migracji związków azotu niż węgla do głębszych warstw gleby i to zarówno w przypadku stosowania nawożenia mineralnego (NPK), jak i nawożenia gnojowicą.



Rys. 4. Średnie wartości stosunku Corg/Nt w glebie nawożonej wyłącznie mineralnie (NPK) i gnojowicą w dawkach 25, 50, 100 i 200 m³·ha⁻¹ (odpowiednio: G(25), G(50), G(100) i G(200))

Fig. 4. Average values of the TOC/Nt ratio of soil fertilized only with minerals (NPK) and slurry doses of 25, 50, 100 and 200 m³·ha⁻¹ (G(25), G(50), G(100) and G(200), respectively)

3.1.3. Zawartość rozpuszczalnych form węgla organicznego i azotu

Zawartość ekstrahowalnego węgla organicznego (EWO)

Materia organiczna gleb składa się z materiałów wyjściowych w różnych fazach rozkładu oraz związków wielkocząsteczkowych o specyficznych właściwościach. Najbardziej mobilną frakcją materii organicznej (RMO) jest jej część rozpuszczalna w wodzie lub roztworach soli o pH ~ 7, w skład której mogą wchodzić węglowodany, białka, węglowodory i ich pochodne, niskocząsteczkowe frakcje kwasów humusowych oraz wiele innych prostych związków organicznych.

Zawartość rozpuszczalnej w roztworach wodnych materii organicznej w glebach użytkowanych rolniczo zależy od stosowanych zabiegów agrotechnicznych, a przede wszystkim od rodzaju materiału organicznego wprowadzanego do gleby [41, 49, 102, 124].

Gleba lekka, na której stosuje się zmianowanie zubożające w materię organiczną, charakteryzuje się mniejszą zawartością frakcji RMO w porównaniu z glebą o zmianowaniu wzbogacającym [24]. Nawożenie gleby obornikiem lub gnojowicą zwiększa zawartość ekstrahowalnego $0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CaCl_2 węgla organicznego [24, 40]. Zdaniem Asmar i in. [4], dodanie świeżego materiału organicznego do gleby zawsze zwiększa ilość rozpuszczalnej w wodzie materii organicznej.

Ilościowe oznaczenie rozpuszczalnej materii organicznej jest procesem bardzo złożonym i zależy od wielu czynników, związanych przede wszystkim z procedurą ekstrakcji. Ilość oznaczanego w wyciągach węgla rozpuszczonego zależy m.in. od: rodzaju ekstrahenta, czasu ekstrakcji, wilgotności próbek, stosunku masy próbki gleby do objętości ekstrahenta oraz metody oznaczania węgla organicznego w ekstraktach [40].

Zawartość ekstrahowalnego węgla organicznego (EWO) w próbkach gleby pobranych z warstw 0-25 oraz 25-50 cm istotnie zależała od rodzaju oraz dawki stosowanego nawozu i była wyższa w próbkach gleby pobranych w 1989 r. w porównaniu z jego zawartością w 1999 r. Zawartość EWO nie zależała natomiast od sposobu aplikacji gnojowicy (tab. 13).

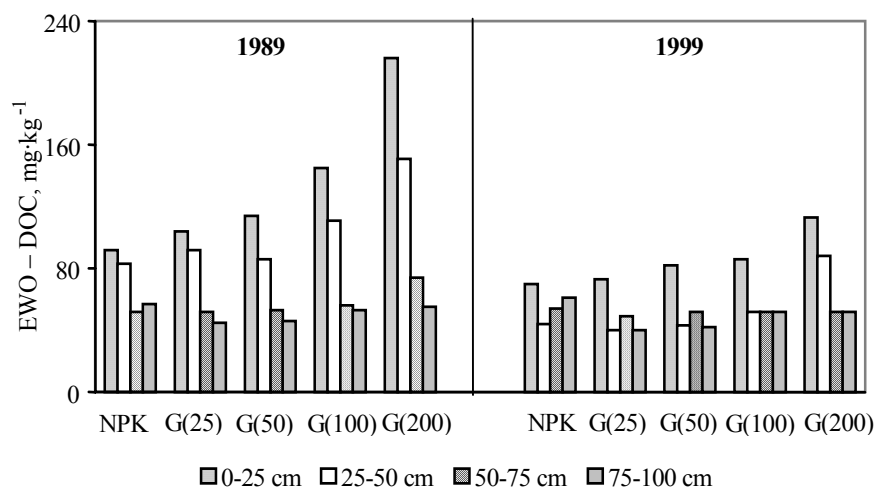
W 1989 r. w warstwie 0-25 cm najniższą zawartość EWO stwierdzono w próbkach pobranych z poletek nawożonych wyłącznie NPK. Zawartość EWO w próbkach gleby pobranych z poletek nawożonych 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy była zbliżona, a najwięcej EWO zawierały próbki gleby nawożone dawką $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. W warstwie 25-50 cm najmniejszą zawartością frakcji EWO charakteryzowała się gleba nawożona wyłącznie NPK oraz dawkami gnojowicy 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, a najwyższą – analogicznie jak w warstwie powierzchniowej – gleba nawożona $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy (rys. 5).

W próbkach warstwy powierzchniowej pobranych w 1999 r. z poletek nawożonych wcześniej gnojowicą stwierdzono spadek zawartości EWO średnio o 37%, natomiast w próbkach z poletek nawożonych wyłącznie NPK o 24% w porównaniu z jego zawartością w materiale glebowym w 1989 r. W 1999 r. w warstwie 25-50 cm – analogicznie jak w warstwie powierzchniowej – najwięcej EWO zawierała gleba, na której stosowano wcześniej nawożenie $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$

gnojowicy. Nie odnotowano natomiast wpływu wcześniejszego stosowania gnojowicy w dawkach niższych niż $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ na zawartość rozpuszczalnej materii organicznej w próbkach gleby warstw od 0 do 50 cm (rys. 5).

Tabela 13. Wyniki analizy wariancji dla zawartości EWO ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w glebie
Table 13. Results of variance analysis of DOC content ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in soil

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	135	NIR LSD	104	NIR LSD	57	NIR LSD	50	ni – ns
	1999	87	= 6,0	53	= 7,9	52	= 3,5	48	
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	89	NIR LSD = 11,6	66	NIR LSD = 15,2	50	NIR LSD = 6,7	43	NIR LSD = 8,1
	50	100		64		52		45	
	100	107		77		53		53	
	200	147		109		63		54	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	81	NIR LSD = 13,9	63	NIR LSD = 18,3	53	ni – ns	52	ni – ns
	G1	119		81		55		44	
	G1+N	127		90		55		50	
	G2	110		79		55		48	
	G2+N	117		81		56		50	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		12,0; 16,4		ni – ns		7,0; 9,5		ni – ns	
I/III; III/I		13,4; 19,7		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		25,9; 27,8		ni – ns		ni – ns		ni – ns	



Rys. 5. Średnia zawartość EWO w glebie nawożonej wyłącznie mineralnie (NPK) i gnojowicą w dawkach 25, 50, 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (odpowiednio: G(25), G(50), G(100) i G(200))

Fig. 5. Average DOC content in soil fertilized only with minerals (NPK) and slurry doses of 25, 50, 100 and $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (G(25), G(50), G(100) and G(200), respectively)

Inaczej kształtowała się zawartość EWO w warstwach gleby położonych poniżej 50 cm. Analiza statystyczna nie wykazała wpływu rodzaju stosowanego nawozu, jak i sposobu nawożenia gnojowicą na zawartość najbardziej labilnej frakcji materii organicznych w tych warstwach (tab. 13). W 1989 r. w warstwie 50-75 cm najwięcej EWO (średnio $69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) zawierały próbki pobrane z obiektów, na których gnojowicę i nawozy mineralne stosowano w dawce najwyższej. Zawartość EWO w warstwie gleby 50-75 cm w 1999 r. (niezależnie od dawki nawozu) była średnio o około 9% niższa w porównaniu z ilością węgla wyekstrahowanego z próbek gleby tej warstwy pobranych w 1989 r., a więc bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (tab. 13). W warstwie 75-100 cm najwięcej EWO, niezależnie od terminu pobrania próbek do analizy, zawierała gleba nawożona gnojowicą i wyłącznie NPK w dawkach najwyższych.

Nawożenie gnojowicą na ogół budzi obawy, między innymi ze względu na możliwość przemieszczenia się labilnych związków węgla do głębszych warstw profilu gleby, czy nawet do wód gruntowych. W glebie nawożonej 100 i $200 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ gnojowicy – w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK – stwierdzono istotne zwiększenie zawartości EWO, ale tylko w warstwie 25-50 cm, natomiast stosowanie dawki $200 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ skutkowało podwyższoną zawartością EWO w tej warstwie jeszcze 10 lat po zakończeniu jej stosowania. Obserwowane wzbogacenie głębszych warstw gleby w ekstrahowalny węgiel organiczny było niezależne od rodzaju nawożenia.

Zawartość ekstrahowalnego węgla organicznego istotnie była skorelowana zarówno z zawartością węgla organicznego jak i azotu ogółem. Wartości współczynników korelacji wynosiły odpowiednio: $r = 0,897$ i $r = 0,920$ dla $\alpha = 0,05$. Otrzymane istotne zależności korelacyjne pozwoliły na wyznaczenie następujących równań regresji:

$$\text{EWO (mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = 27,0 + 9,55 \text{ Corg (g}\cdot\text{kg}^{-1}), \quad d = 80,5\%$$

$$\text{EWO (mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = 23,9 + 114,0 \text{ Nt (g}\cdot\text{kg}^{-1}), \quad d = 85,0\%$$

Oznaczona zawartość EWO w warstwie powierzchniowej gleby w 1989 r. stanowiła średnio 1,2% całkowitej zawartości Corg w glebie (tab. 14). Nie stwierdzono wpływu sposobu nawożenia i dawki stosowanego nawozu na udział tej frakcji materii organicznej w warstwie 0-25 cm. Większym udziałem EWO charakteryzowała się materia organiczna gleby w warstwie 25-50 cm, a udział EWO w puli Corg w tej warstwie zależał od dawki stosowanego nawozu i był najwyższy w wariantach NPK4 i G(200). W 1989 r. w warstwie gleby 50-75 cm zawartość EWO stanowiła 1,9% Corg, a w 1999 r. udział frakcji EWO był już wyższy i wynosił średnio 2,3%. Udział labilnej frakcji materii organicznej w puli całkowitego węgla organicznego w warstwie gleby 50-75 cm nie zależał od sposobu nawożenia i dawki stosowanego nawozu. Najbardziej stabilną pod względem procentowego udziału EWO była warstwa gleby 75-100 cm. Udział frakcji EWO w puli węgla organicznego znajdującego się w tej warstwie nie zależał od żadnego z badanych czynników (tab. 14).

Tabela 14. Wyniki analizy wariancji dla udziału EWO (%) w puli węgla organicznego
Table 14. Results of variance analysis of DOC content as percent of TOC

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm								
		0-25		25-50		50-75		75-100		
I czynnik: rok Factor I: year	1989	1,2	ni – ns	1,9	NIR LSD = 0,17	1,9	NIR LSD = 0,25	2,0	ni – ns	
	1999	1,1		1,4		2,3		2,1		
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	1,2	ni – ns	1,6	NIR LSD = 0,33	2,1	ni – ns	1,8	ni – ns	
	50	1,2		1,4		2,1		2,1		
	100	1,1		1,6		2,0		2,2		
	200	1,1		2,0		2,2		2,2		
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	1,2	ni – ns	1,6	ni – ns	2,0	ni – ns	2,4	ni – ns	
	G1	1,1		1,6		2,2		1,9		
	G1+N	1,2		1,8		2,1		2,0		2,0
	G2	1,1		1,7		2,0		1,9		
	G2+N	1,1		1,6		2,2		2,0		

Pewne kontrowersje może budzić prawie dwukrotnie wyższy udział frakcji EWO w warstwach gleby położonych poniżej 50 cm w porównaniu z udziałem tej frakcji w materii organicznej znajdującej się w warstwie powierzchniowej gleby, co sugeruje, że zachodzi proces migracji rozpuszczalnej materii organicznej z warstwy powierzchniowej w głąb profilu glebowego. Zwiększony udział EWO w warstwach gleby od 50 do 100 cm nie był jednak wynikiem stosowanego sposobu nawożenia gleby i nie zależał od dawki wprowadzanych nawozów. Można więc z pewnym przybliżeniem stwierdzić, że materia organiczna w głębszych warstwach gleby jest z natury bogatsza we frakcje RMO, co jest konsekwencją dużej mobilności rozpuszczalnej materii organicznej i/lub mniejszej możliwości jej mineralizacji. Nie ulega natomiast wątpliwości, że w wyniku stosowanego nawożenia i zmianowania nastąpiło wzbogacenie w rozpuszczalną materię organiczną warstwy gleby 25-50 cm (tab. 14).

Dębska i Gonet [24] oraz Gonet i in. [40] na podstawie analizy próbek pochodzących z wieloletnich doświadczeń polowych wykazali, że warunkach ustalonego nawożenia i zmianowania zawartość EWO stanowi mniej więcej taki sam procent Corg i zależy bezpośrednio od bezwzględnej ilości materii organicznej w glebie. Udział EWO w puli węgla organicznego w próbkach warstwy powierzchniowej gleby wahał się w granicach od 1,1 do 1,2% i nie zależał od żadnego z analizowanych czynników, stąd też otrzymane zależności wydają się potwierdzać wcześniejsze spostrzeżenia autorów.

Zawartość ekstrahowalnego azotu ogółem (ENt)

W gnojowicy azot występuje w połączeniach organicznych i mineralnych. Wśród związków organicznych należy wymienić białka, aminokwasy, mocznik, kwas hipurowy i moczowy. Nieorganiczne połączenia azotowe stanowią głównie: azot amonowy (NH_4^+) i azotanowy (NO_3^-). Około 50% azotu ogółem w gnojowi-

cy występuje w formach rozpuszczalnych w wodzie, co decyduje o jego łatwej dostępności dla roślin oraz możliwości przenikania do głębszych warstw gleby i wód gruntowych [77, 86, 99].

Zmiany zawartości azotu rozpuszczalnego w glebie pod wpływem nawożenia gnojowicą i NPK badano w ekstraktach otrzymanych za pomocą $0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$.

Zawartość ekstrahowalnego azotu ogółem w warstwie 0-25 cm zależała od rodzaju i dawki stosowanego nawozu (tab. 15). W 1989 r., po 17 latach nawożenia gnojowicą, najwyższą zawartością ENt charakteryzowały się próbki gleby nawożone dawką $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (rys. 6). Również stosowanie najwyższej dawki NPK spowodowało zwiększenie zawartości w glebie ekstrahowalnego azotu ogółem (ENt – $69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Stosowanie gnojowicy w dawkach $25\text{-}50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (średnia zawartość ENt – $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) oraz NPK na poziomie 1-3 (średnia zawartość ENt – $53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) nie różnicowało w sposób istotny zawartości ENt. Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) stwierdzono podwyższoną zawartość ENt na poletkach nawożonych 100 oraz $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy (rys. 6).

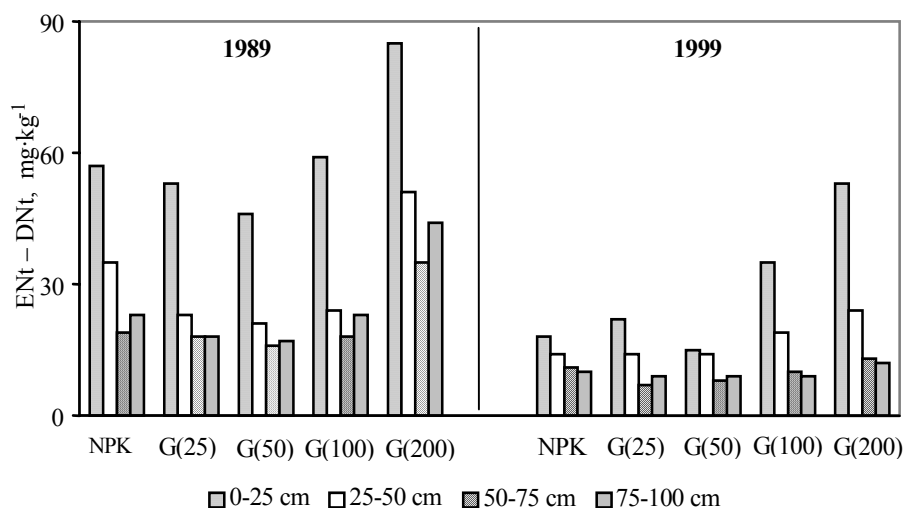
Tabela 15. Wyniki analizy wariancji dla zawartości ENt ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w glebie
Table 15. Results of variance analysis of DNT content ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in soil

Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	60	NIR	30	NIR	21	NIR	25	NIR
	1999	28	LSD = 3,0	17	LSD = 2,7	10	LSD = 2,4	10	LSD = 2,3
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	38	NIR	20	NIR	12	NIR	14	NIR
	50	31	LSD	18	LSD	13	LSD	13	LSD
	100	44	= 6,8	21	= 6,0	14	= 5,2	17	= 5,0
	200	64		36		22		27	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	37		25		15		17	
	G1	45	NIR	24		17		16	
	G1+N	48	LSD	27	ni – ns	16	ni – ns	18	ni – ns
	G2	42	= 8,4	21		14		17	
	G2+N	48		21		16		20	

Analiza wariancji wykazała, że stosowanie najwyższej dawki gnojowicy – $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ – w połączeniu z nawożeniem mineralnym (warianty: G1+N, G2+N) powoduje zwiększenie zawartości ENt w warstwie powierzchniowej w porównaniu z jego zawartością w próbkach gleby wariantów G1 i G2 (tab. 16).

Zawartość azotu w wyciągach otrzymanych z próbek pobranych z warstwy 25-50 cm zależała wyłącznie od dawki stosowanego nawozu i była o około 76% wyższa w 1989 r. w porównaniu z 1999 r. (tab. 15). W 1989 r. najwięcej ENt zawierały próbki gleby pobrane z poletek, na których stosowano NPK4 (ENt = $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i gnojowicę w dawce najwyższej (rys. 6). Po zakończeniu II etapu

doświadczenia obserwowano nadal podwyższoną zawartość ENt w próbkach wariantów G(100) oraz G(200).



Rys. 6. Średnia zawartość ENt w glebie nawożonej wyłącznie mineralnie (NPK) i gnojowicą w dawkach 25, 50, 100 i 200 m³·ha⁻¹ (odpowiednio: G(25), G(50), G(100) i G(200))

Fig. 6. Average DNt content in soil fertilized only with minerals (NPK) and slurry doses of 25, 50, 100 and 200 m³·ha⁻¹ (G(25), G(50), G(100) and G(200), respectively)

Tabela 16. Zawartość ENt w warstwie gleby 0-25 cm w zależności od dawki (II czynnik) i sposobu nawożenia (III czynnik) (interakcja: II/III – 11,4; III/II – 12,7), mg·kg⁻¹

Table 16. DNt content in the 0-25 cm soil layer depending on the dose (II factor) and mode of fertilization (factor III) (interactions: II/III – 11.4; III/II – 12.7), mg·kg⁻¹

Dawka nawozu Dose of fertilizers	Sposób nawożenia – Mode of fertilization				
	NPK	G1	G1+N	G2	G2+N
25	38	38	40	36	35
50	35	36	27	27	31
100	31	46	46	46	49
200	45	61	78	58	77

W próbkach pobranych w 1989 r. z warstw 50-75 i 75-100 cm najwyższą zawartość ENt stwierdzono w wariantach z najwyższą dawką gnojowicy (rys. 6). W 1989 r. zawartość azotu rozpuszczalnego w warstwie gleby 50-75 cm była średnio o 30% niższa w porównaniu z zawartością ENt w warstwie gleby

25-50 cm i o 16% niższa niż w warstwie 75-100 cm. Natomiast w 1999 r. średnia zawartość ENt w próbkach materiału glebowego pobranych z warstw 50-75 i 75-100 cm była taka sama i wynosiła $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Zawartość ekstrahowalnego azotu ogółem istotnie dodatnio korelowała z zawartością azotu ogółem w glebie, węgla organicznego oraz ekstrahowalnego węgla organicznego, odpowiednio: $r = 0,912$, $r = 0,840$ i $r = 0,859$ (dla $\alpha = 0,05$). Zależność między zawartością ENt a wyżej wymienionymi parametrami można opisać za pomocą następujących równań regresji:

$$\text{ENt (mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = 1,58 + 54,6 \text{ Nt (g}\cdot\text{kg}^{-1}), \quad d = 83,1\%$$

$$\text{ENt (mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = 4,22 + 4,34 \text{ Corg (g}\cdot\text{kg}^{-1}), \quad d = 70,6\%$$

$$\text{ENt (mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = -5,26 + 0,417 \text{ EWO (mg}\cdot\text{kg}^{-1}), \quad d = 73,8\%$$

W tabeli 17 przedstawiono wartości średnie procentowego udziału zawartości ekstrahowalnego azotu w puli całkowitego azotu ogółem. Analiza statystyczna nie wykazała wpływu rodzaju stosowanego nawozu i sposobu aplikacji gnojowicy na udział frakcji rozpuszczalnego azotu ogółem.

Tabela 17. Wyniki analizy wariancji dla udziału frakcji ENt (%) w puli azotu ogółem
Table 17. Results of variance analysis of DNt content as percent of Nt

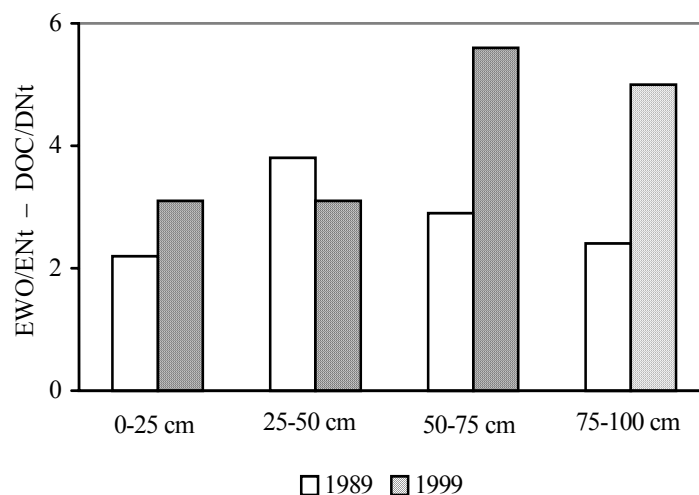
Czynnik – Factor		Warstwa gleby – Soil layer, cm							
		0-25		25-50		50-75		75-100	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	6,4	NIR LSD = 0,73	5,8	ni – ns	6,1	ni – ns	6,4	ni – ns
	1999	4,5		6,1		5,7		6,0	
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	6,1	NIR LSD = 1,40	5,4	NIR LSD = 1,60	4,8	NIR LSD = 1,47	5,3	NIR LSD = 2,00
	50	4,4		5,6		4,8		4,8	
	100	5,4		5,3		5,6		6,0	
	200	5,9		7,3		8,3		8,5	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	6,5	ni – ns	6,5	ni – ns	6,2	ni – ns	6,3	ni – ns
	G1	5,1		6,4		6,3		6,2	
	G1+N	5,2		6,0		5,6		5,5	
	G2	5,2		5,4		5,4		6,3	
	G2+N	5,3		5,5		6,0		6,5	

W warstwie gleby 0-25 cm udział ENt w próbkach pobranych po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.), był istotnie wyższy w porównaniu z jego udziałem w próbkach pobranych po zakończeniu doświadczenia (1999 r.). Nie stwierdzono natomiast jednoznacznego wpływu dawki stosowanych nawozów na udział frakcji ENt w warstwie powierzchniowej gleby. W warstwach gleby położonych poniżej 25 cm najwyższym udziałem ENt charakteryzowały się próbki gleby nawożone $200 \text{ m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ gnojowicy i najwyższą dawką NPK.

Analiza zawartości ENt, wyrażonej w wartościach bezwzględnych oraz jako procentowy udział w puli azotu ogółem, wskazuje, że nawożenie dawką

gnojowicy znacznie przekraczającą potrzeby nawozowe roślin – $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (traktowaną jako dawkę zrzutową) może prowadzić do wzbogacenia głębszych warstw gleby w rozpuszczalne formy azotu analogicznie jak stosowane zawyżone nawożenie mineralne (NPK4).

Otrzymane wartości stosunku EWO/ENt (rys. 7) były znacznie niższe w porównaniu z wartościami stosunku Corg/Nt, co jest konsekwencją wysokiej zawartości w glebie łatwo rozpuszczalnych form azotu. Prawie dwukrotnie wyższe wartości stosunku EWO/ENt w próbkach gleby warstw od 50 do 100 cm, pobranych w 1999 r., w porównaniu z wartościami tego stosunku, jakie otrzymano po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.), sugerują, że w pierwszym okresie, a więc w warunkach stosowania wysokich dawek gnojowicy i nawożenia mineralnego, nastąpiła silna migracja rozpuszczalnych związków azotu do głębszych warstw profilu gleby.



Rys. 7. Wartości stosunku EWO/ENt w glebie (wartości NIR dla terminu pobrania próbek do analizy wynosiły: warstwa 0-25 cm – 0,70; 25-50 cm – 0,37; 50-75 cm – 0,64; 75-100 cm – 0,88)

Fig. 7. Values of the DOC/DNt ratio in soil material (LSD for factor I (year) in soil layers were: 0-25 cm – 0.70; 25-50 cm – 0.37; 50-75 cm – 0.64; 75-100 cm – 0.88)

Bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) najwyższą wartością stosunku EWO/ENt charakteryzowała się warstwa gleby 25-50 cm. Po zakończeniu doświadczenia wartości stosunku EWO/ENt w tej warstwie gleby były niższe w porównaniu z wartościami otrzymanymi w 1989 r. Ponadto wartości stosunku EWO/ENt w warstwach gleby od 0 do 50 cm odznaczały się mniejszą zmiennością w czasie trwania doświadczenia w porównaniu z wartościami EWO/ENt, jakie stwierdzono dla warstw gleby od 50 do 100 cm. Można więc przyjąć, że EWO kumuluje się głównie w warstwach od 0 do 50 cm, a wzbogacenie gleby w ekstrahowalny węgiel organiczny nie powoduje zwiększenia migracji

tej frakcji węgla do głębszych warstw profilu gleby, natomiast w warunkach wzbogacenia gleby w rozpuszczalne związki azotu zwiększa się ich migracja do warstw głębszych.

3.1.4. Skład frakcyjny próchnicy

Zawartość i udział węgla we frakcjach próchnicy

Właściwości próchnicy zależą od przebiegu procesu glebotwórczego i stanowią cechę charakterystyczną gleb różnych typów. Kwasy humusowe, jako główny składnik próchnicy, decydują o jej właściwościach, a w konsekwencji o roli próchnicy w środowisku przyrodniczym [30]. Powszechnie wiadomo, że w glebach uprawnych ilość kwasów humusowych wchodzących w skład próchnicy, jak i ich właściwości są modyfikowane rodzajem stosowanego nawożenia [10, 35, 36, 42, 44, 64, 66, 71, 106, 130, 139, 142].

Tabela 18. Zawartość węgla ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 0-25 cm oraz wartości stosunku $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$

Table 18. Carbon content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 0-25 cm soil layer and values of the $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$ ratio

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	C_{deka}	C_{KH}	C_{KF}	$C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$	C_{deka}	C_{KH}	C_{KF}	$C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$
NPK1	231	1991	1325	1,50	162	1868	1464	1,28
G1(25)	288	2814	1661	1,69	171	2159	1589	1,36
G1+N(25)	260	2561	1514	1,69	165	2132	1557	1,37
G2(25)	254	3027	1542	1,96	175	2279	1556	1,46
G2+N(25)	258	2952	1512	1,95	153	2069	1604	1,29
NPK2	260	2357	1450	1,63	157	2186	1432	1,53
G1(50)	313	2797	1637	1,71	198	2566	1689	1,52
G1+N(50)	288	2750	1623	1,69	180	2866	1919	1,49
G2(50)	244	2695	1553	1,74	142	2660	1706	1,56
G2+N(50)	282	2921	1589	1,84	174	2784	1847	1,51
NPK3	262	2355	1357	1,74	158	2080	1472	1,41
G1(100)	355	4459	2414	1,85	232	2958	1520	1,95
G1+N(100)	369	4567	2476	1,84	227	2852	1537	1,86
G2(100)	336	4184	2196	1,91	188	2536	1449	1,75
G2+N(100)	376	4657	2464	1,89	205	2695	1586	1,70
NPK4	277	2477	1432	1,73	178	1778	1554	1,14
G1(200)	445	6506	3174	2,05	227	3621	1869	1,94
G1+N(200)	533	7622	3256	2,34	255	3328	1970	1,69
G2(200)	444	6749	3179	2,12	258	3494	1810	1,93
G2+N(200)	489	7121	3175	2,24	260	3320	1978	1,68

Bezwzględna zawartość węgla frakcji kwasów huminowych (C_{KH}), fulwowych (C_{KF}) oraz węgla w roztworach po dekalcytacji (C_{deka}) w próbkach warstwy 0-25 cm pobranych w 1989 r. była wyższa w porównaniu z zawar-

warstwy 0-25 cm pobranych w 1989 r. była wyższa w porównaniu z zawartością tych frakcji w próbkach gleby pobranych w 1999 r. Zawartość poszczególnych frakcji próchnicy zależała od rodzaju stosowanego nawozu i dawki gnojowicy, nie zależała natomiast od sposobu aplikacji gnojowicy (tab. 18, 19).

Tabela 19. Wyniki analizy wariancji dla zawartości węgla ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 0-25 cm oraz wartości stosunku $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$

Table 19. Results of variance analysis of carbon content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 0-25 cm soil layer and values of the $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$ ratio

Czynnik – Factor		C_{deka}		C_{KH}		C_{KF}		$C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	328	NIR	3878	NIR	2026	NIR	1,86	NIR
	1999	193	LSD = 15,1	2612	LSD = 315,1	1655	LSD = 166,4	1,57	LSD = 0,081
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	212	NIR	2385	NIR	1533	NIR	1,56	NIR
	50	224	LSD	2658	LSD	1645	LSD	1,62	LSD
	100	271	= 29,2	3334	= 607,7	1847	= 320,9	1,79	= 0,155
	200	337		4602		2340		1,89	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	211		2137		1436		1,50	
	G1	279	NIR	3485	NIR	1944	NIR	1,76	NIR
	G1+N	285	LSD	3585	LSD	1982	LSD	1,75	LSD
	G2	255	= 35,0	3453	= 729,6	1874	= 385,2	1,80	= 0,187
G2+N	275		3565		1969		1,76		
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		30,2; 41,2		630,3; 859,5		332,8; 453,8		0,161; 0,220	
I/III; III/I		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		65,2; 70,0		1359,0; 1459,3		ni – ns		ni – ns	

Po 17 latach stosowania gnojowicy w dawkach 25 i 50 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ zawartość węgla w roztworach po dekalcytacji była zbliżona do zawartości C_{deka} otrzymanej z próbek gleby nawożonej wyłącznie NPK. Zastosowanie gnojowicy w dawkach 100 i 200 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ powodowało zwiększenie frakcji węgla po dekalcytacji w porównaniu z zawartością tej frakcji w pozostałych wariantach doświadczenia (tab. 18).

Po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) najwyższą zawartość węgla kwasów huminowych stwierdzono w próbkach gleby pobranych z poletek, na których stosowano nawożenie najwyższą dawką gnojowicy, a najniższą – w próbkach gleby nawożonej wyłącznie NPK oraz gnojowicą w dawkach 25 i 50 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ (tab. 18, 19). Próbki gleby pobrane po zakończeniu doświadczenia (1999 r.) z poletek, na których stosowano wcześniej nawożenie gnojowicą w dawkach 100 i 200 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$, zawierały znacznie mniej C_{KH} w porównaniu z zawartością tej frakcji w glebie bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy. Można więc przyjąć, że nawożenie NPK oraz 25 i 50 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ gnojowicy utrzymuje zawartość węgla kwasów huminowych na w miarę stałym poziomie, to znaczy, że nawożenie dawkami 25 i 50 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ nie powoduje w glebie drastycznych zmian zawartości C_{KH} . Stosowanie wyższych dawek zwiększa zawartości C_{KH}

w stosunku do stosowanego nawożenia mineralnego, jednak nowo powstałe kwasy huminowe są nietrwałe i łatwo ulegają procesom mineralizacji.

Stosowanie w latach 1973-1989 gnojowicy w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹ powodowało w warstwie powierzchniowej również istotne zwiększenie zawartości węgla kwasów fulwowych w porównaniu z zawartością tej frakcji w próchnicy gleby nawożonej wyłącznie NPK oraz gnojowicą w dawkach 25 i 50 m³·ha⁻¹ (tab. 18). Natomiast po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) podwyższoną zawartość C_{KF} w stosunku do pozostałych wariantów zaobserwowano tylko w próbkach gleby wariantu G(200) (tab. 18).

O jakości próchnicy gleb decyduje jednak nie bezwzględna zawartość kwasów humusowych, ale ich procentowy udział w próchnicy (tab. 20, rys. 8). Udział węgla w roztworach po dekalcytacji wynosił średnio około 2,7%. Udział frakcji kwasów huminowych w próchnicy próbek pobranych w 1989 r. wynosił średnio 34,1% i był o 2,5 pkt. % wyższy niż udział tej frakcji w próbkach pobranych w 1999 r. Natomiast udział frakcji kwasów fulwowych był wyższy w próbkach gleby pobranych po 27 latach trwania doświadczenia w porównaniu z jego udziałem w próbkach pobranych po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.).

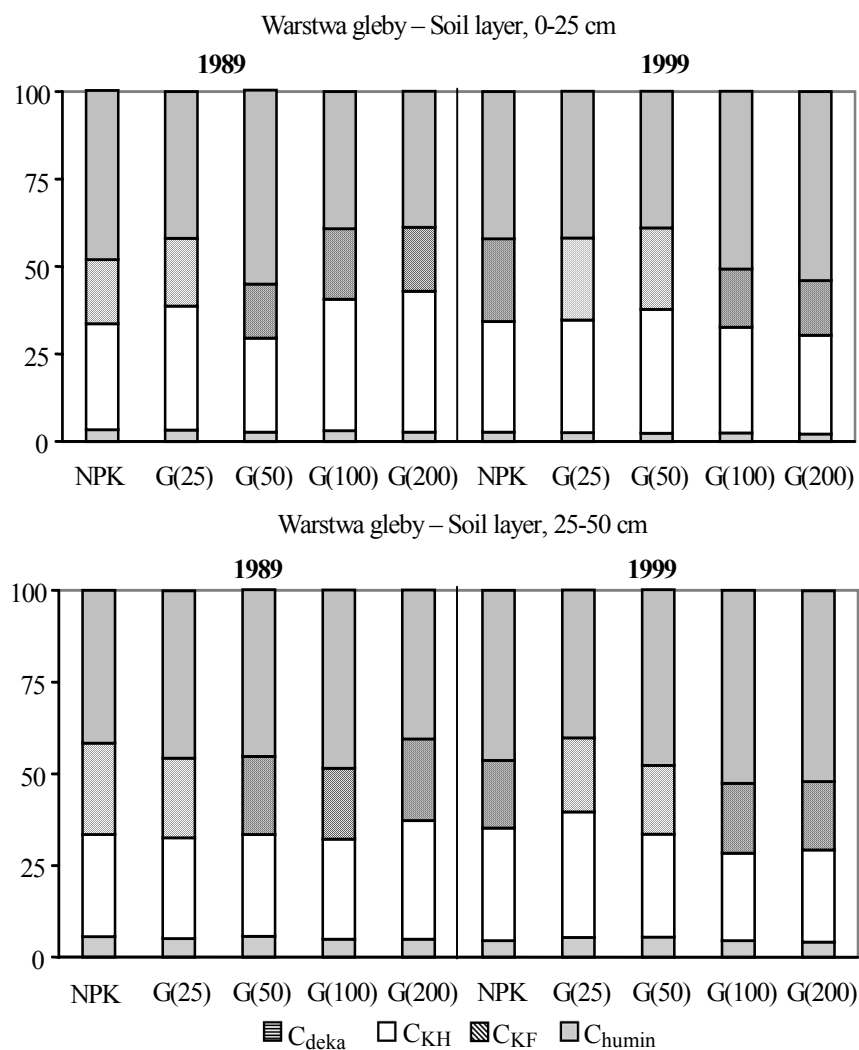
Tabela 20. Wyniki analizy wariancji dla udziału węgla (w % Corg) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 0-25 cm

Table 20. Results of variance analysis of humus fraction content as percent of TOC of the 0-25 cm soil layer

Czynnik – Factor		C _{deka}		C _{KH}		C _{KF}		C _{humin}	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	3,0	NIR	34,1	NIR	18,3	NIR	44,6	ni – ns
	1999	2,4	LSD = 0,14	31,6	LSD = 1,91	20,5	LSD = 1,55	45,5	
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	2,9	NIR LSD = 0,26	32,6	ni – ns	21,2	ni – ns	43,3	ni – ns
	50	2,6		31,3		19,5		46,6	
	100	2,7		33,8		19,0		44,5	
	200	2,6		33,6		18,0		45,8	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	3,0	NIR LSD = 0,32	31,0	ni – ns	21,0	ni – ns	45,0	ni – ns
	G1	2,6		32,7		18,9		45,8	
	G1+N	2,6		32,2		18,6		46,6	
	G2	2,6		34,4		19,3		43,7	
	G2+N	2,6		33,9		19,4		44,1	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		3,82; 5,21		3,09; 4,21		6,69; 9,12	
I/III; III/I		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		0,59; 0,64		ni – ns		ni – ns		ni – ns	

Udział frakcji kwasów fulwowych i huminowych w próchnicy analizowanej gleby nie zależał istotnie od dawki stosowanych nawozów i sposobu nawożenia, a frakcji humin – również od terminu pobrania próbek do analizy. Jednak na podstawie zależności przedstawionych na rysunku 8 można z pewnym przybliżeniem przyjąć, że efektem następczym nawożenia gnojowicą w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹ może być zwiększenie udziału humin w próchnicy gleb, będące

konsekwencją zmniejszenia udziału frakcji kwasów huminowych i fulwowych. Natomiast wynikiem bezpośredniego działania wysokich dawek gnojowicy (100 i 200 m³·ha⁻¹) było zwiększanie udziału frakcji kwasów huminowych.



Rys. 8. Udział węgla we frakcjach próchnicy (w % Corg) warstw gleby 0-25 i 25-50 cm
 Fig. 8. Carbon share in humus fraction as percent of TOC of the 0-25 and 25-50 cm soil layers

Konsekwencją zmian zawartości węgla kwasów huminowych i fulwowych pod wpływem stosowanego nawożenia są zmiany wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} . Stosunek C_{KH}/C_{KF} jest jednym z podstawowych wskaźników oceny jakości materii organicznej gleb, a przede wszystkim jej stabilności. Powszechnie przyjmuje się, że próchnica o wyższych wartościach tego stosunku jest charaktery-

styczna dla gleb żyzniejszych. Na ogół w glebie nawożonej gnojowicą wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} były wyższe niż wartości tego stosunku w glebie nawożonej wyłącznie nawozami mineralnymi (tab. 18, 19). Bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy najwyższą wartością stosunku węgla kwasów huminowych do fulwowych charakteryzowała się próchnica gleby nawożonej dawką $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Pomimo, że po zakończeniu II etapu doświadczenia zanotowano spadek wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} , to jednak próchnica gleby nawożonej wcześniej gnojowicą w dawkach 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ charakteryzowała się stosunkowo wysoką wartością tego stosunku w porównaniu z pozostałymi wariantami doświadczenia. Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że nawożenie mineralne (na poziomie NPK1-3), jak i nawożenie gnojowicą w dawkach 25 oraz $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ wywołują podobne zmiany składu frakcyjnego związków próchnicznych. Natomiast szczególnie niekorzystne zmiany składu frakcyjnego próchnicy (spadek wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} , z jednoczesną tendencją do obniżania udziału frakcji humin) obserwowano na poletkach nawożonych przez 27 lat wyłącznie NPK w dawce najwyższej.

Otrzymane wyniki badań potwierdziły wcześniejsze doniesienia literaturowe [10, 64, 66, 71, 106, 130, 139, 142] o korzystnym wpływie wyższych dawek gnojowicy na zmiany w składzie frakcyjnym związków próchnicznych. Wykazały również, że stosowanie dawki $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ jest w zupełności wystarczające, aby utrzymać wysoką wartość stosunku C_{KH}/C_{KF} przez co najmniej 10 lat po zaprzestaniu stosowania gnojowicy. Należy jednak pamiętać, że oprócz nawożenia pewien wpływ na zawartość frakcji kwasów huminowych i fulwowych, a tym samym na ich wzajemny stosunek, wywiera również stosowane zmianowanie, czyli ilość i jakość resztek pozbiorowych pozostawionych po sprzęcie uprawianych roślin [21, 35, 45, 51].

Jak wynika z pracy Koca [66], nawożenie gnojowicą powoduje zmiany składu frakcyjnego również w głębszych warstwach profilu gleby. Stwierdził on, że zawartość kwasów huminowych w podglebiu gleby lekkiej, nienawożonej, nawożonej wyłącznie NPK i nawożonej gnojowicą jest niższa niż kwasów fulwowych, ale wraz ze zwiększeniem dawki gnojowicy zwiększa się zawartość kwasów huminowych oraz w mniejszym stopniu fulwowych, tym samym następuje zmiana wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} w pożądanym kierunku.

W 1989 r. zawartość węgla kwasów huminowych w warstwie 25 - 50 cm gleby nawożonej wyłącznie NPK była nieznacznie wyższa w porównaniu z zawartością węgla kwasów fulwowych, a wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} wahały się w przedziale od $1,0$ do $1,2$ (tab. 21). Dla gleby nawożonej 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy otrzymano wprawdzie wyższą zawartość węgla kwasów huminowych w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK, ale zwiększenie zawartości C_{KH} statystycznie udowodniono tylko przy dawkach 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Stosowanie najwyższej dawki gnojowicy powodowało również zwiększenie ilości kwasów fulwowych – jednak mniejsze niż kwasów huminowych. Można więc przyjąć, że nawożenie gnojowicą powoduje zwiększenie wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} nie tylko w warstwie ornej gleby, ale również w warstwie 25 - 50 cm,

choć przewaga C_{KH} nad C_{KF} jest w tej warstwie mniejsza niż w warstwie powierzchniowej (ornej).

Tabela 21. Zawartość węgla ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 25-50 cm oraz wartości stosunku C_{KH}/C_{KF}

Table 21. Carbon content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 25-50 cm soil layer and values of the C_{KH}/C_{KF} ratio

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	C_{deka}	C_{KH}	C_{KF}	C_{KH}/C_{KF}	C_{deka}	C_{KH}	C_{KF}	C_{KH}/C_{KF}
NPK1	249	1132	955	1,19	167	1198	671	1,79
G1(25)	238	1192	957	1,25	173	1245	665	1,87
G1+N(25)	231	1300	1032	1,26	170	1190	725	1,64
G2(25)	241	1216	984	1,24	185	1083	640	1,69
G2+N(25)	275	1588	1202	1,32	188	1045	657	1,59
NPK2	213	1121	948	1,18	163	1156	717	1,61
G1(50)	429	1380	1038	1,33	221	1067	692	1,54
G1+N(50)	262	1582	1203	1,32	182	893	647	1,38
G2(50)	244	1416	1038	1,36	185	929	655	1,42
G2+N(50)	227	1343	1073	1,25	177	1037	625	1,66
NPK3	235	1219	1104	1,10	188	1100	730	1,51
G1(100)	243	1683	1255	1,34	176	909	720	1,26
G1+N(100)	387	1643	1155	1,42	192	844	773	1,09
G2(100)	316	1603	1156	1,39	171	1026	780	1,32
G2+N(100)	298	2092	1417	1,48	195	1055	800	1,32
NPK4	241	1206	1188	1,02	173	1174	689	1,70
G1(200)	316	1963	1372	1,43	194	1151	825	1,40
G1+N(200)	294	2147	1517	1,42	171	1148	877	1,31
G2(200)	307	2037	1385	1,47	174	1164	774	1,50
G2+N(200)	344	2261	1506	1,50	191	986	810	1,22

Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) w warstwie gleby 25-50 cm stwierdzono obniżenie zawartości C_{KH} oraz C_{KF} , najwyższe na poletkach nawożonych wcześniej gnojowicą w dawkach 100 i 200 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$. Zawartość węgla kwasów huminowych gleby nawożonej wyłącznie mineralnie w tym samym czasie na ogół nie ulegała istotnym zmianom, a zawartość kwasów fulwowych zmniejszyła się. Stąd też po zakończeniu doświadczenia najwyższą wartością stosunku C_{KH}/C_{KF} w warstwie 25-50 cm charakteryzowały się próbki gleby pobrane z poletek nawożonych wyłącznie NPK i 25 $\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}$ gnojowicy (tab. 21, 22).

Procentowy udział węgla frakcji kwasów huminowych w warstwie gleby 25-50 cm nie zależał od rodzaju stosowanego nawozu, sposobu aplikacji gnojowicy oraz terminu pobrania próbek do analizy (tab. 23).

Tabela 22. Wyniki analizy wariancji dla zawartości węgla ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 25-50 cm oraz wartości stosunku $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$

Table 22. Results of variance analysis of carbon content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 25-50 cm soil layer and values of the $C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$ ratio

Czynnik – Factor		C_{deka}		C_{KH}		C_{KF}		$C_{\text{KH}}/C_{\text{KF}}$	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	280	NIR	1556	NIR	1174	NIR	1,31	NIR
	1999	182	LSD = 24,2	1070	LSD = 94,6	724	LSD = 36,8	1,49	LSD = 0,08
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	212	ni – ns	1219	NIR LSD = 188,3	849	NIR LSD = 71,0	1,49	ni – ns
	50	231		1192		864		1,40	
	100	240		1318		989		1,32	
	200	241		1524		1094		1,40	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	204	ni – ns	1163	NIR LSD = 226,1	875	NIR LSD = 85,3	1,39	ni – ns
	G1	249		1324		940		1,43	
	G1+N	236		1343		991		1,36	
	G2	228		1309		927		1,42	
	G2+N	237		1426		1011		1,42	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		195,3; 266,3		73,7; 100,5		0,150; 0,202	
I/III; III/I		ni – ns		218,4; 319,7		82,4; 120,6		0,170; 0,229	
II/III; III/II		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	

Tabela 23. Wyniki analizy wariancji dla udziału węgla (w % Corg) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 25-50 cm

Table 23. Results of variance analysis of humus fraction content as percent of TOC of the 25-50 cm soil layer

Czynnik – Factor		C_{deka}		C_{KH}		C_{KF}		$C_{\text{hum}}_{\text{in}}$	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	5,2	ni – ns	28,6	ni – ns	21,9	NIR LSD = 1,10	44,3	NIR LSD = 2,80
	1999	4,8		28,4		19,0		47,8	
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	5,3	ni – ns	31,3	NIR LSD = 3,61	21,3	ni – ns	42,1	NIR LSD = 5,05
	50	5,3		28,3		20,2		46,2	
	100	4,8		26,0		19,8		49,4	
	200	4,6		28,4		20,5		46,5	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	5,1	ni – ns	29,3	ni – ns	21,7	ni – ns	43,9	ni – ns
	G1	5,2		28,1		19,7		47,0	
	G1+N	5,0		28,0		20,6		46,4	
	G2	4,9		28,2		19,9		47,0	
	G2+N	4,8		28,8		20,4		46,0	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		3,75; 5,11		ni – ns		5,05; 7,00	
I/III; III/I		ni – ns		ni – ns		2,46; 3,60		ni – ns	
II/III; III/II		ni – ns		ni – ns		ni – ns		ni – ns	

W 1989 r. udział frakcji C_{KH} w puli węgla organicznego wynosił średnio 28,6% i nie zależał również od dawki stosowanego nawozu (istotna interakcja II/I, tab. 23). Natomiast w 1999 r. najwyższym udziałem frakcji węgla kwasów huminowych charakteryzowały się próbki gleby nawożonej wyłącznie NPK i gnojowicą w dawkach najniższych (warianty: NPK1 – 35,2% i G (25) – 34,2%). Udział frakcji węgla kwasów fulwowych w próbkach warstwy 25-50 cm pobranych w 1989 r. był średnio o 2,9 pkt. % wyższy w porównaniu z udziałem tej frakcji w próbkach pobranych w 1999 r. Ponadto należy podkreślić, że w 1989 r. najwyższym udziałem C_{KF} charakteryzowała się gleba nawożona wyłącznie NPK, podczas gdy w próbkach gleby pobranych w 1999 r. udział frakcji C_{KF} nie zależał od rodzaju stosowanego nawozu (tab. 23, rys. 8). Udział frakcji humin był wyższy po zakończeniu II etapu doświadczenia w porównaniu z udziałem tej frakcji w glebie w 1989 r., co głównie było konsekwencją zwiększenia się udziału frakcji humin w wyniku następczego działania gnojowicy stosowanej w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹.

Zawartość węgla w roztworach po dekalcytacji była wyższa w próbkach pobranych w 1989 r. w porównaniu z zawartością tej frakcji w próbkach pobranych po 27 latach trwania doświadczenia. Zawartość frakcji C_{deka} w warstwie gleby 25-50 cm w przeciwieństwie do zawartości tej frakcji w warstwie powierzchniowej nie zależała od rodzaju i dawki stosowanego nawozu (tab. 21, 22). Jednak udział węgla w roztworach po dekalcytacji w warstwie gleby 25-50 cm był wyraźnie wyższy niż w warstwie powierzchniowej (rys. 8).

Zawartość frakcji węgla kwasów huminowych, fulwowych, jak i węgla w roztworach po dekalcytacji zależała bezpośrednio od zawartości węgla organicznego w próbkach gleby, z których prowadzono ekstrakcje kwasów humusowych. Współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio: $r = 0,964$, $r = 0,951$ oraz $r = 0,704$ (dla $\alpha = 0,05$). Nie otrzymano natomiast istotnych korelacji między zawartością węgla w próbkach gleby a procentowym udziałem kwasów humusowych (C_{KH} i C_{KF}) wyrażonych w puli węgla organicznego.

Warto zwrócić uwagę, że nawożenie gnojowicą (głównie wysokimi dawkami) powoduje istotne zwiększenie zawartości frakcji węgla kwasów huminowych i w mniejszym stopniu fulwowych, zarówno w warstwie powierzchniowej gleby, jak i w warstwie gleby 25-50 cm, jednocześnie zmniejsza się udział humin (rys. 8). Natomiast efektem następczym działania wysokich dawek gnojowicy jest zwiększenie udziału humin w próchnicy gleby warstw 0-25 i 25-50 cm.

Zawartość oraz udział azotu we frakcjach próchnicy

Skład frakcyjny próchnicy określany jest powszechnie na podstawie bezwzględnej zawartości węgla frakcji kwasów huminowych, fulwowych oraz humin i jego udziału w puli całkowitego węgla organicznego. Praktycznie niewiele wiemy o zawartości i udziale azotu w poszczególnych frakcjach próchnicy gleb. Dlatego też w przedstawionej pracy – oprócz zawartości i udziału węgla – zbadano również bezwzględną zawartość i udział azotu we frakcjach próchnicy gleby

nawożonej wyłącznie NPK, gleby nawożonej gnojowicą bez dodatku i z dodatkiem azotu mineralnego (tab. 24-28, rys. 9).

Tabela 24. Średnia zawartość azotu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 0-25 cm oraz wartości stosunku $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$

Table 24. Average nitrogen content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 0-25 cm soil layer and values of the $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$ ratio

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	N_{deka}	N_{KH}	N_{KF}	$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$	N_{deka}	N_{KH}	N_{KF}	$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$
NPK1	95	243	172	1,41	31	213	139	1,53
NPK2	100	244	175	1,39	27	210	153	1,37
NPK3	90	264	165	1,59	25	188	131	1,44
NPK4	138	282	185	1,52	35	189	141	1,34
G(25)*	99	268	180	1,49	38	205	143	1,43
G(50)*	84	269	180	1,49	34	282	176	1,60
G(100)*	92	354	218	1,62	59	275	172	1,60
G(200)*	114	558	271	2,06	78	343	214	1,60

* wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 oraz G2+N)
average values of four fertilization combinations (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 25. Wyniki analizy wariancji dla zawartości azotu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 0-25 cm

Table 25. Results of variance analysis of nitrogen content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 0-25 cm soil layer

Czynnik – Factor		N_{deka}		N_{KH}		N_{KF}		$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	99	NIR	341	NIR	204	NIR	1,63	NIR
	1999	48	LSD = 7,9	261	LSD = 20,0	169	LSD = 5,2	1,53	LSD = 0,085
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	67		235		160		1,47	
	50	60	NIR	266	NIR	176	NIR	1,51	NIR
	100	72	LSD = 15,3	297	LSD = 38,5	186	LSD = 10,0	1,60	LSD = 0,199
	200	94		407		226		1,76	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	68		229		158		1,45	
	G1	70		316	NIR	189	NIR	1,62	
	G1+N	80	ni – ns	327	LSD	200	LSD	1,61	ni – ns
	G2	69		309	= 46,3	189	= 12,0	1,60	
G2+N	79		329		200		1,63		
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		40,0; 54,5		10,3; 14,1		0,160; 0,231	
I/III; III/I		17,8; 26,0		ni – ns		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		ni – ns		86,2; 92,5		22,3; 23,9		ni – ns	

Zawartość azotu w roztworach po dekalcytacji otrzymanych z warstwy powierzchniowej gleby zależała od dawki stosowanego nawozu i była wyższa w próbkach gleby pobranych w 1989 r. w porównaniu z jego zawartością w próbkach pobranych po zakończeniu doświadczenia (tab. 25).

Zawartość frakcji N_{KH} , podobnie jak azotu kwasów fulwowych, zależała od rodzaju i dawki stosowanego nawozu, nie zależała natomiast od sposobu aplikacji gnojowicy (co rok, co dwa lata, z dodatkiem lub bez dodatku azotu, tab. 25). W 1989 r. średnio najwięcej azotu frakcji kwasów huminowych jak i fulwowych zawierała gleba nawożona gnojowicą w dawce $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK oraz 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy (tab. 24).

W próbkach gleby pobranych w 1999 r. – analogicznie jak N_{KF} – zawartość N_{KH} była na ogół niższa w porównaniu z zawartością tych frakcji azotu w próbkach pobranych w 1989 r. Pomimo, że po 17 latach stosowania gnojowicy stwierdzono istotne różnice zawartości zarówno frakcji N_{KH} jak i N_{KF} w próbkach gleby pobranych z poletek nawożonych dawkami 50 i $100 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, to jednak po 10 latach od zaprzestania stosowania tego nawozu nastąpiło wyrównanie zawartości azotu frakcji kwasów huminowych, podobnie jak fulwowych w próbkach obu wariantów. Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) nadal najwięcej N_{KF} oraz N_{KH} zawierała gleba nawożona wcześniej gnojowicą w dawce $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (tab. 24).

Zawartość frakcji azotu kwasów huminowych i azotu kwasów fulwowych kształtowała wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} . W 1989 r. odnotowano wyższe wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} w porównaniu z 1999 r. Wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} nie zależały od rodzaju stosowanego nawozu i sposobu aplikacji gnojowicy (tab. 25). W 1989 r. zaobserwowano jednak wyższe wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} w próbkach gleby nawożonej gnojowicą w dawkach 100 i $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK i gnojowicą w dawkach 25 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Wyższe wartości N_{KH}/N_{KF} otrzymano również dla próbek gleby pobranych z wariantów NPK3 i NPK4 niż dla próbek wariantów NPK1 i NPK2 (tab. 24). Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} na poletkach nawożonych wcześniej gnojowicą w dawkach od 50 do $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ wyrównały się. W konsekwencji, po zakończeniu doświadczenia dawka stosowanego nawozu nie różnicowała istotnie wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} .

Inaczej kształtowała się zawartość frakcji azotu kwasów huminowych i fulwowych w warstwie 25-50 cm (tab. 26, 27). W 1989 r. gleba nawożona wyłącznie NPK i gnojowicą w dawkach 25- $100 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ charakteryzowała się wyraźnie wyższą zawartością N_{KF} niż N_{KH} (wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} mieściły się w przedziale od 0,56 do 0,79). Natomiast w próbkach pobranych z obiektów nawożonych najwyższą dawką gnojowicy przeważał azot kwasów huminowych. Można więc sądzić, że stosowanie wysokich dawek gnojowicy nasila proces migracji związków bogatych w azot, tworzących frakcje kwasów huminowych. Jak wynika z zależności przedstawionej w tabeli 27, stosowane nawożenie modyfikowało głównie zawartość azotu frakcji kwasów huminowych, nie miało natomiast większego wpływu na zawartość w warstwie gleby 25-50 cm azotu frakcji kwasów fulwowych.

Tabela 26. Średnia zawartość azotu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 25-50 cm oraz wartości stosunku $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$

Table 26. Average nitrogen content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 25-50 cm soil layer and values of the $N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$ ratio

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	N_{deka}	N_{KH}	N_{KF}	$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$	N_{deka}	N_{KH}	N_{KF}	$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$
NPK1	64	95	132	0,72	35	86	90	0,96
NPK2	54	80	142	0,56	24	79	81	0,98
NPK3	61	112	142	0,79	30	82	83	0,99
NPK4	130	106	162	0,65	25	87	78	1,12
G(25)*	64	93	149	0,62	26	66	74	0,91
G(50)*	53	111	149	0,75	27	66	73	0,92
G(100)*	65	131	166	0,79	35	91	96	0,95
G(200)*	71	189	139	1,36	38	105	102	1,03

* wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 oraz G2+N)
average values of four fertilization combinations (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 27. Wyniki analizy wariancji dla zawartości azotu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) we frakcjach próchnicy warstwy gleby 25-50 cm

Table 27. Results of variance analysis of nitrogen content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in humus fractions of the 25-50 cm soil layer

Czynnik – Factor		N_{deka}		N_{KH}		N_{KF}		$N_{\text{KH}}/N_{\text{KF}}$	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	66	NIR	125	NIR	150	NIR	0,84	NIR
	1999	31	LSD = 8,0	82	LSD = 10,2	86	LSD = 10,1	0,96	LSD = 0,095
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25	46	ni – ns	82	NIR LSD = 19,6	112	ni – ns	0,78	NIR LSD = 0,184
	50	40		87		111		0,82	
	100	49		108		127		0,88	
	200	59		137		120		1,13	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	53	ni – ns	91	ni – ns	114	ni – ns	0,85	ni – ns
	G1	57		98		116		0,87	
	G1+N	47		113		122		0,91	
	G2	42		108		114		0,98	
	G2+N	44		108		122		0,91	
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		20,3; 27,4		ni – ns		0,191; 0,260	
I/III; III/I		ni – ns		22,7; 33,3		ni – ns		ni – ns	
II/III; III/II		ni – ns		43,9; 47,1		ni – ns		ni – ns	

W 1999 r., a więc po 10 latach stosowania wyłącznie nawożenia mineralnego, częściowo dostosowanego do potrzeb nawozowych roślin, stwierdzono spadek zawartości azotu zarówno frakcji kwasów huminowych, jak i fulwowych. Istotnie wyższą zawartością N_{KH} w porównaniu z zawartością tej frakcji w próbkach pobranych z obiektów nawożonych wyłącznie NPK, charakteryzowały się jedynie próbki gleby pobrane z poletek nawożonych wcześniej najwyższą dawką gnojowicy. Pomimo to, w 1999 r. wartości stosunku N_{KH}/N_{KF} w warstwie gleby 25-50 cm nie zależały od rodzaju i dawki stosowanego nawozu i wahały się od 0,91 do 1,12 (tab. 26, 27).

Zawartość azotu w roztworach po dekalcytacji otrzymanych z próbek warstwy 25-50 cm nie zależała od sposobu nawożenia i dawki wprowadzanego nawozu, ale była istotnie niższa w próbkach pobranych w 1999 r. w porównaniu z jego zawartością w próbkach pobranych po 17 latach trwania doświadczenia (tab. 26, 27).

Procentowy udział azotu poszczególnych frakcji w puli azotu ogółem przedstawiono w tabeli 28 i na rysunku 9. W warstwie powierzchniowej największym udziałem N_{deka} w 1989 r. (po zakończeniu I etapu doświadczenia) charakteryzowały się próbki gleby nawożone wyłącznie NPK, a najniższym próbki wariantu G(200). Po 10 latach stosowania na wszystkich poletkach nawożenia wyłącznie mineralnego (1999 r.) udział frakcji N_{deka} zmniejszył się i nie zależał już od rodzaju stosowanego nawozu.

Udział frakcji N_{KH} w warstwie powierzchniowej – po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) – był najwyższy w glebie nawożonej wyłącznie NPK (tab. 28, rys. 9). Zwiększył się on w czasie trwania II etapu doświadczenia głównie w glebie nawożonej wcześniej niższymi dawkami nawozów (NPK1-2, G(25) i G(50)).

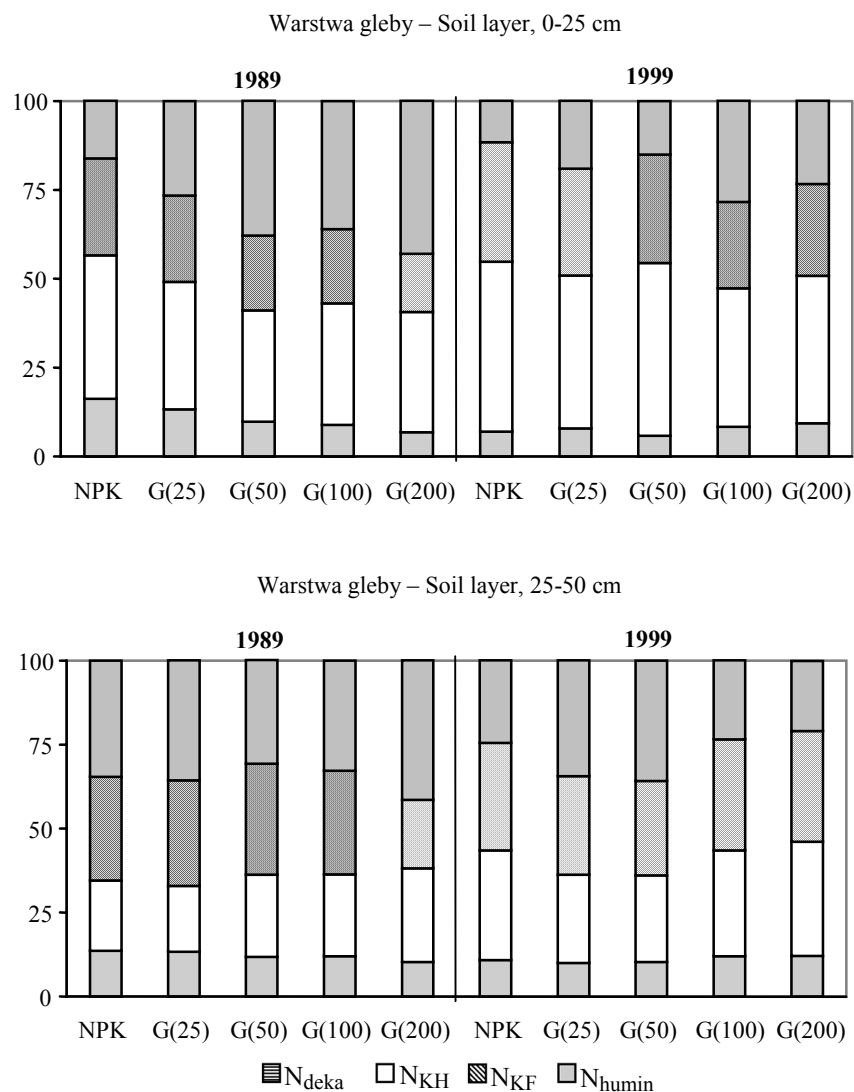
Po zakończeniu I etapu doświadczenia udział frakcji azotu kwasów fulwowych był najwyższy w glebie nawożonej wyłącznie NPK i zmniejszał się, odpowiednio od 29,2 do 23,2%, wraz ze zwiększeniem dawki nawozów mineralnych. Gleba nawożona najwyższą dawką gnojowicy charakteryzowała się również niższym udziałem N_{KF} w porównaniu z wariantami G(25)-G(100) (rys. 9). W latach 1990-1999 udział frakcji azotu kwasów fulwowych zwiększył się w próbkach gleby wszystkich analizowanych wariantów.

W próbkach pobranych w 1989 r. z warstwy 25-50 cm stwierdzono niższy udział frakcji azotu kwasów huminowych i wyższy frakcji azotu kwasów fulwowych, humin oraz N_{deka} w porównaniu z udziałem tych frakcji w warstwie 0-25 cm (tab. 28, rys. 9). Udział frakcji N_{KH} w warstwie 25-50 cm zwiększył się w czasie kolejnych 10 lat trwania doświadczenia, a udział frakcji azotu kwasów fulwowych utrzymywał się na w miarę stałym poziomie.

Tabela 28. Wyniki analizy wariancji dla udziału azotu (w % Nt) we frakcjach próchnicy warstw 0-25 i 25-50 cm

Table 28. Results of variance analysis of humus fraction content as percent of Nt of the 0-25 and 25-50 cm soil layers

Czynnik – Factor		N _{deka}		N _{KH}		N _{KF}		N _{humín}	
		Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm							
I czynnik: rok Factor I: year	1989 1999	11,0 7,7	NIR LSD = 1,18	35,1 43,9	NIR LSD = 2,02	22,0 28,9	NIR LSD = 1,40	31,9 19,5	NIR LSD = 3,37
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25 50 100 200	10,8 8,5 9,0 9,1	ni – ns	40,5 40,7 38,6 38,2	ni – ns	27,8 27,0 24,4 22,6	NIR LSD = 2,71	20,9 23,8 28,0 30,1	NIR LSD = 6,50
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK G1 G1+N G2 G2+N	11,6 8,3 8,9 8,7 9,2	NIR LSD = 2,74	44,0 37,1 37,5 38,9 40,0	NIR LSD = 4,67	30,5 23,5 23,9 24,4 24,9	NIR LSD = 3,25	13,9 31,1 29,7 28,0 25,9	NIR LSD = 7,81
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I I/III; III/I		2,36; 3,22 2,64; 3,87		4,03; 5,51 ni – ns		2,81; 3,83 ni – ns		6,74; 7,81 ni – ns	
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm									
I czynnik: rok Factor I: year	1989 1999	12,3 11,1	ni – ns	23,3 29,9	NIR LSD = 2,34	29,4 31,2	ni – ns	35,0 27,8	NIR LSD = 3,95
II czynnik: dawka nawozu Factor II: dose of fertilizers	25 50 100 200	11,9 11,2 12,1 11,6	ni – ns	23,2 25,2 27,8 30,3	NIR LSD = 4,52	30,4 31,3 31,8 27,6	NIR LSD = 4,13	34,5 32,3 28,3 30,5	ni – ns
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK G1 G1+N G2 G2+N	12,3 13,6 10,8 10,7 11,1	ni – ns	26,7 24,9 26,1 28,0 27,5	ni – ns	31,5 29,6 29,8 29,6 30,9	ni – ns	29,5 31,9 33,3 31,7 30,6	ni – ns
Interakcje – Interactions									
I/II; II/I		ni – ns		ni – ns		4,81; 5,84		7,90; 10,81	



Rys. 9. Udział azotu we frakcjach próchnicy (w % Nt) warstw gleby 0-25 cm i 25-50 cm
 Fig. 9. Nitrogen share in humus fraction as percent of Nt of the 0-25 cm and 25-50 cm soil layers

Konsekwencją zmian udziału azotu frakcji kwasów huminowych, fulwowych oraz udziału azotu w roztworach po dekalcytacji, zachodzących w wyniku stosowanego nawożenia i zmianowania, były zmiany udziału azotu humin w warstwie powierzchniowej i w warstwie gleby 25-50 cm (tab. 28). Bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) największym udziałem frakcji azotu humin w warstwie powierzchniowej charakteryzowały się próbki gleby pobrane z poletek nawożonych $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy, a najniższym

próbki wariantu NPK. Udział $N_{\text{hum}}_{\text{in}}$ w glebie nawożonej gnojowicą w dawkach 50 i 100 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ był podobny i wynosił średnio 37%. W II etapie doświadczenia (lata 1990-1999) nastąpił spadek udziału $N_{\text{hum}}_{\text{in}}$ – w próbkach gleby nawożonej wyłącznie NPK średnio o 4,6 pkt. %, a w glebie nawożonej wcześniej gnojowicą średnio o 14,4 pkt. % (rys. 9).

Udział $N_{\text{hum}}_{\text{in}}$ w warstwie gleby 25-50 cm był wyższy w 1989 r. o 3,1 punktu procentowego a w 1999 r. średnio o 8,3 pkt. % w porównaniu z udziałem tej frakcji w warstwie powierzchniowej. W 1989 r. udział $N_{\text{hum}}_{\text{in}}$ w warstwie gleby 25-50 cm był najwyższy dla wariantu G(200), natomiast w 1999 r. zaobserwowano tendencję odwrotną, najniższym udziałem frakcji $N_{\text{hum}}_{\text{in}}$ charakteryzowały się próbki wariantów NPK4 – 16,8% i G(200) (rys. 9). Należy jednak pamiętać, że udział azotu w poszczególnych frakcjach został przedstawiony w odniesieniu do azotu ogółem, założono również, że mineralne formy azotu zostały oznaczone w ramach frakcji N_{deka} .

Zawartość azotu kwasów huminowych, fulwowych i azotu w roztworach po dekalcytacji istotnie korelowała z zawartością azotu ogółem. Wartości współczynników korelacji wynosiły odpowiednio: $r = 0,925$, $r = 0,897$ i $r = 0,745$ (dla $\alpha = 0,05$). Zawartość azotu kwasów huminowych i azotu kwasów fulwowych w zależności od zawartości azotu ogółem w glebie można opisać z dużą dokładnością za pomocą następujących równań regresji:

$$N_{\text{KH}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = -4,83 + 345,2 N_{\text{t}} (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 85,5\%$$

$$N_{\text{KF}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = 70,9 + 135,4 N_{\text{t}} (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 80,4\%$$

Ze zdecydowanie niższą dokładnością równanie regresji opisuje zawartość azotu w roztworach po dekalcytacji w zależności od zawartości azotu ogółem:

$$N_{\text{deka}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = 19,77 + 68,4 N_{\text{t}} (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 55,5\%$$

Skład frakcyjny próchnicy określa się powszechnie na podstawie zawartości i udziału węgla frakcji kwasów huminowych, fulwowych i humin, dlatego uznano za konieczne określenie zależności pomiędzy zawartością i udziałem azotu w poszczególnych frakcjach próchnicy a zawartością i udziałem węgla w tych frakcjach. Najwyższe wartości współczynników korelacji otrzymano dla zależności między zawartością C_{KH} a N_{KH} oraz C_{KF} a N_{KF} (tab. 29), stąd też z dużą dokładnością można opisać bezwzględną zawartość azotu frakcji kwasów huminowych oraz fulwowych na podstawie zawartości węgla kwasów huminowych i fulwowych następującymi równaniami regresji:

$$N_{\text{KH}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = 10,6 + 0,0841 C_{\text{KH}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 93,0\%$$

$$N_{\text{KF}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = 46,75 + 0,0758 C_{\text{KF}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 85,0\%$$

Zawartość azotu w roztworach po dekalcytacji w zależności od zawartości C_{deka} opisywana jest równaniem o niższej wartości współczynnika determinacji:

$$N_{\text{deka}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = -7,06 + 0,276 C_{\text{deka}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}), \quad d = 54,9\%$$

ponieważ frakcja otrzymana w roztworach po dekalcytacji jest najbardziej zróżnicowana, gdyż zawiera związki o bardzo różnym charakterze, w tym związki bezazotowe (proste cukry, kwasy organiczne).

Tabela 29. Istotne wartości współczynników korelacji między zawartością i udziałem węgla i azotu we frakcjach próchnicy ($\alpha = 0,05$)

Table 29. Significant correlation coefficients between the carbon and nitrogen content in the humus fractions ($\alpha = 0.05$)

Parametr Parameter		C _{deka}	C _{KH}	C _{KF}	C _{KH} /C _{KF}	C _{deka}	C _{KH}	C _{KF}	C _{humín}
		mg·kg ⁻¹				%			
N _{deka}	mg·kg ⁻¹	0,741	0,622	0,615	0,449	-	-	-	-
N _{KH}		0,623	0,965	0,958	0,745	-0,710	0,603	-	-
N _{KF}		0,699	0,877	0,922	0,549	-0,589	0,462	-	-
N _{KH} /N _{KF}		0,354	0,811	0,804	0,724	-0,791	0,582	-	-
N _{deka}	%	-*	-0,394	-0,423	-	0,563	-0,366	-	-
N _{KH}		-	0,322	0,381	-	-0,752	0,316	-	-
N _{KF}		-0,627	-0,718	-0,663	-0,694	0,355	-0,453	0,362	-
N _{humín}		0,498	-	-0,694	-	-	-	-	-

* korelacja nieistotna przy $\alpha = 0,05$ – not significant correlation for $\alpha = 0.05$

3.2. Właściwości kwasów huminowych gleby lekkiej nawożonej gnojowicą bydłą

3.2.1. Skład pierwiastkowy

Skład pierwiastkowy uważany jest za jedną z podstawowych cech substancji humusowych, która jest powszechnie wykorzystywana do ich identyfikacji oraz wnioskowania o budowie. Podstawowymi pierwiastkami wchodzącymi w skład kwasów humusowych są węgiel, wodór i tlen. Ponadto kwasy te zawierają azot oraz niewielkie ilości siarki (0-2%). Skład pierwiastkowy kwasów humusowych charakteryzuje się pewną zmiennością i uwarunkowany jest zarówno czynnikami siedliskowymi, jak i sposobami ich ekstrakcji [21, 22, 26, 27, 30, 35, 38, 39, 44, 58, 108, 109, 132, 138, 155].

Wyniki analizy składu pierwiastkowego (w procentach atomowych) kwasów huminowych (KH) wyizolowanych z warstwy powierzchniowej i z warstwy 25-50 cm przedstawiono w tabelach 30 i 31.

Tabela 30. Skład pierwiastkowy (% atomowe) kwasów huminowych
Table 30. Elemental composition of humic acids (in atomic percentage)

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	C	H	N	O	C	H	N	O
	Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm							
NPK*	36,7	40,3	3,0	20,0	36,3	40,1	2,9	20,7
G(25)**	36,3	41,1	2,9	19,7	36,1	40,5	2,9	20,5
G(50)**	36,1	41,3	2,9	19,7	35,6	41,2	2,9	20,3
G(100)**	35,6	41,8	2,9	19,7	35,6	41,1	2,9	20,4
G(200)**	35,5	41,8	2,9	19,8	35,8	40,9	3,0	20,3
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm								
NPK*	37,4	39,5	2,9	20,2	37,6	38,9	2,6	20,9
G(25)**	36,6	40,5	2,8	20,1	38,0	38,6	2,6	20,8
G(50)**	36,8	40,3	2,8	20,1	37,9	38,4	2,6	21,1
G(100)**	36,7	40,4	2,9	20,0	37,1	39,5	2,8	20,6
G(200)**	36,8	40,4	2,8	20,0	36,7	40,3	2,8	20,2

* wartości średnie dla NPK1 – NPK4
average values for NPK1 – NPK4

** wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 i G2+N)
average values of four fertilization treatments (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 31. Wyniki analizy wariancji dla składu pierwiastkowego kwasów huminowych (% atomowe)

Table 31. Results of variance analysis of elemental composition of humic acids (in atomic percentage)

Czynnik – Factor		C		H		N		O	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	36,5	ni – ns	40,7	NIR	2,9	NIR	19,9	NIR
	1999	36,7		40,0	LSD = 0,63	2,8	LSD = 0,05	20,6	LSD = 0,25
II czynnik: warstwa gleby Factor II: soil layer	0-25 cm	36,0	NIR LSD = 0,53	41,1	NIR LSD = 0,63	2,9	NIR LSD = 0,05	20,1	NIR LSD = 0,25
	25-50 cm	37,2		39,7		2,8		20,4	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	37,0	ni – ns	39,7	ni – ns	2,9	ni – ns	20,5	ni – ns
	G(25)	36,8		40,2		2,8		20,3	
	G(50)	36,6		40,3		2,8		20,3	
	G(100)	36,3		40,7		2,9		20,2	
	G(200)	36,2		40,9		2,9		20,1	

Analiza statystyczna wykazała:

- brak istotnych różnic w składzie pierwiastkowym między kwasami huminowymi wyizolowanymi z próbek gleby nawożonej wyłącznie NPK a kwasami huminowymi wyizolowanymi z gleby nawożonej gnojowicą bydłą;
- brak istotnych zależności między składem pierwiastkowym kwasów huminowych a dawką gnojowicy, jaką wprowadzano do gleby;
- istotny wpływ terminu pobrania próbek do analizy na zawartość wodoru, azotu i tlenu w cząsteczkach KH. Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby pobranych w 1989 r. (bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia) zawierały więcej wodoru i azotu oraz mniej tlenu w porównaniu z KH wyizolowanymi z próbek gleby pobranych w 1999 r.;
- różnicę między zawartością poszczególnych pierwiastków w cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z warstw gleby 0-25 i 25-50 cm. Cząsteczki KH wyizolowane z warstwy gleby 25-50 cm są bogatsze w węgiel i tlen, a uboższe w azot i wodór niż KH warstwy 0-25 cm.

W przeciwieństwie do przedstawionych powyżej zależności Strączyńska [139] oraz Gonet i Wegner [43] stwierdzili, że kwasy huminowe gleb nawożonych gnojowicą charakteryzują się niższą zawartością węgla, wyższą wodoru i tlenu w porównaniu z kwasami gleb nawożonych wyłącznie mineralnie. Strączyńska [139] dodatkowo wskazała na wzbogacenie w azot cząsteczek kwasów huminowych gleb nawożonych gnojowicą.

Wprawdzie analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic między składem pierwiastkowym kwasów huminowych gleby nawożonej wyłącznie NPK i kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą, to jednak można zaobserwować pewne tendencje zmian składu pierwiastkowego w zależności od nawożenia. Przede wszystkim kwasy huminowe wyizolowane z próbek warstw 0-25 i 25-50 cm gleby nawożonej gnojowicą, bezpośrednio po zakończeniu jej stosowania, zawierały mniej węgla i więcej wodoru w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie mineralnie. Nawożenie gnojowicą nie wpłynęło natomiast na zwiększenie zawartości azotu w cząsteczkach kwasów huminowych (tab. 30).

Konsekwencją zmian składu pierwiastkowego są na ogół zmiany stosunków atomowych poszczególnych pierwiastków (tab. 32, 33). Wartości liczbowe stosunków atomowych pozwalają w przybliżeniu określić strukturę cząsteczek kwasów huminowych poprzez ocenę stopnia kondensacji pierścieni aromatycznych (stosunek H/C) oraz stopnia ich dojrzałości (O/C, O/H, ω). Niektórzy autorzy [21, 29, 38, 39, 108, 109] uważają za szczególnie uzasadnione wyznaczanie na podstawie składu pierwiastkowego wartości stopnia utlenienia wewnętrznego (parametr ω). Parametr ten może być wykorzystany zarówno do oceny stopnia zaawansowania procesu humifikacji świeżo wprowadzonych do gleby materiałów organicznych, jak i charakterystyki powstałych substancji humusowych.

Tabela 32. Wartości stosunków atomowych oraz stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) kwasów huminowych
 Table 32. Atomic ratios and degree of internal oxidation (ω) of humic acids

Wariant Treatment	Rok – Year									
	1989					1999				
	H/C	N/C	O/C	O/H	ω	H/C	N/C	O/C	O/H	ω
Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm										
NPK*	1,10	0,082	0,54	0,50	0,237	1,10	0,080	0,57	0,52	0,275
G(25)**	1,13	0,080	0,54	0,48	0,193	1,12	0,080	0,57	0,51	0,255
G(50)**	1,14	0,080	0,55	0,48	0,188	1,16	0,081	0,57	0,49	0,228
G(100)**	1,17	0,081	0,55	0,47	0,177	1,15	0,081	0,57	0,50	0,236
G(200)**	1,18	0,082	0,56	0,47	0,183	1,14	0,084	0,57	0,50	0,243
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm										
NPK*	1,06	0,078	0,54	0,51	0,257	1,03	0,069	0,56	0,54	0,285
G(25)**	1,11	0,077	0,55	0,50	0,221	1,02	0,068	0,55	0,54	0,284
G(50)**	1,10	0,076	0,55	0,50	0,226	1,01	0,069	0,56	0,55	0,306
G(100)**	1,10	0,079	0,54	0,50	0,226	1,06	0,075	0,56	0,52	0,272
G(200)**	1,10	0,076	0,54	0,50	0,217	1,10	0,076	0,55	0,50	0,232

* wartości średnie dla NPK1 – NPK4

average values for NPK1 – NPK4

** wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 i G2+N)

average values of four fertilization treatments (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 33. Wyniki analizy wariancji dla wartości stosunków atomowych i stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) kwasów huminowych
 Table 33. Results of variance analysis of atomic ratios and their degree of internal oxidation (ω) of humic acids

Czynnik – Factor		H/C		N/C		O/C		O/H		ω	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	1,12	NIR LSD = 0,028	0,079	NIR LSD = 0,002	0,55	NIR LSD = 0,007	0,49	NIR LSD = 0,017	0,213	NIR LSD = 0,023
	1999	1,09		0,076		0,56		0,52		0,262	
II czynnik: warstwa gleby Factor II: soil layer	0-25 cm	1,14	NIR LSD = 0,028	0,080	NIR LSD = 0,002	0,56	NIR LSD = 0,007	0,49	NIR LSD = 0,017	0,222	NIR LSD = 0,023
	25-50 cm	1,07		0,075		0,55		0,52		0,253	
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	1,07		0,077		0,55		0,52		0,264	
	G(25)	1,10		0,076		0,55		0,51		0,238	
	G(50)	1,10	ni – ns	0,076	ni – ns	0,56	ni – ns	0,51	ni – ns	0,237	ni – ns
	G(100)	1,12		0,079		0,56		0,50		0,228	
	G(200)	1,13		0,080		0,56		0,49		0,219	
Interakcje – Interactions: N/C – I/II, II/I – 0,007, 0,007											

Na podstawie otrzymanych wartości stosunków atomowych i przeprowadzonej analizy wariancji stwierdzono, że:

- kwasy huminowe wyekstrahowane z próbek pobranych w 1989 r., w porównaniu z KH wyizolowanymi z próbek pobranych w 1999 r., charakteryzowały się średnio niższymi wartościami stosunków O/C i O/H oraz niższą wartością parametru ω ;
- kwasy huminowe wariantu G(200) warstwy powierzchniowej oraz KH warstwy 25-50 cm gleby nawożonej NPK i gnojowicą w dawkach 25-100 m³·ha⁻¹ w 1989 r., w porównaniu z KH tych wariantów w 1999 r., charakteryzowały się niższym stopniem aromatyczności bądź kondensacji jądra (średnio wyższa wartość stosunku H/C);
- kwasy huminowe warstwy 25-50 cm wariantów NPK oraz G(25)-G(100) w 1989 r. cechowały się wyższą wartością stosunku N/C niż KH gleby tych wariantów po zakończeniu doświadczenia;
- kwasy huminowe warstwy gleby 25-50 cm nawożonej najwyższą dawką gnojowicy, wyizolowane z próbek pobranych w 1989 i 1999 r., charakteryzowały się równymi lub bardzo zbliżonymi wartościami stosunków N/C, H/C, O/C i O/H;
- kwasy huminowe warstwy 25-50 cm, niezależnie od terminu pobrania próbek gleby do analizy, cechowały się większym stopniem „dojrzałości” (humifikacji) w porównaniu z KH warstwy powierzchniowej gleby (parametry H/C, O/C, O/H i ω).

Analiza statystyczna nie wykazała wpływu rodzaju stosowanego nawozu oraz dawki gnojowicy na wartości stosunków atomowych i parametru określającego stopień utlenienia wewnętrznego. Jednak pomimo braku udowodnionych różnic zaobserwowano, że zawsze wyższymi wartościami stopnia utlenienia wewnętrznego charakteryzowały się kwasy huminowe gleby nawożonej NPK niż gleby nawożonej gnojowicą. Również wartości stosunku H/C były na ogół wyższe w cząsteczkach KH gleby nawożonej gnojowicą w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK. Z pewnym przybliżeniem można więc przyjąć, że nawożenie gnojowicą sprzyja alifatyzacji cząsteczek kwasów huminowych oraz obniża ich stopień utlenienia. Jednak otrzymane zależności wydają się raczej potwierdzać tezę, że skład pierwiastkowy kwasów huminowych jest uwarunkowany przede wszystkim czynnikami siedliskowymi i tylko w pewnych granicach może być modyfikowany przez nawożenie oraz rodzaj stosowanego zmianowania.

3.2.2. Parametry spektrometryczne kwasów huminowych w zakresie UV-VIS

Metoda absorpcji elektronowej od dawna jest stosowana w badaniach substancji humusowych, tak kwasów huminowych, jak i fulwowych. W przeciwieństwie do widm związków chemicznych, w których obserwuje się dobrze zdefiniowane pasma absorpcji, w widmach UV-VIS typowych kwasów huminowych na ogół nie występują żadne maksima, a widmo ma kształt linii mono-

tonicznie malejącej. W interpretacji widm kwasów huminowych uwzględnia się głównie wartości absorbancji przy długościach fal 280, 465 i 665 nm. Powszechnie przyjmuje się, że wartość absorbancji przy 280 nm – A_{280} – określa zawartość związków typu lignin, wartość A_{465} – zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, natomiast A_{665} odzwierciedla zawartość substancji charakteryzujących się wysokim stopniem humifikacji.

Jednak jak wynika z doniesień literaturowych [21, 37, 68, 75, 122], w widmach nowo powstałych „młodych” kwasów huminowych może występować pasmo o maksimum przy około 280 nm, które w miarę postępu procesu humifikacji powoli zanika.

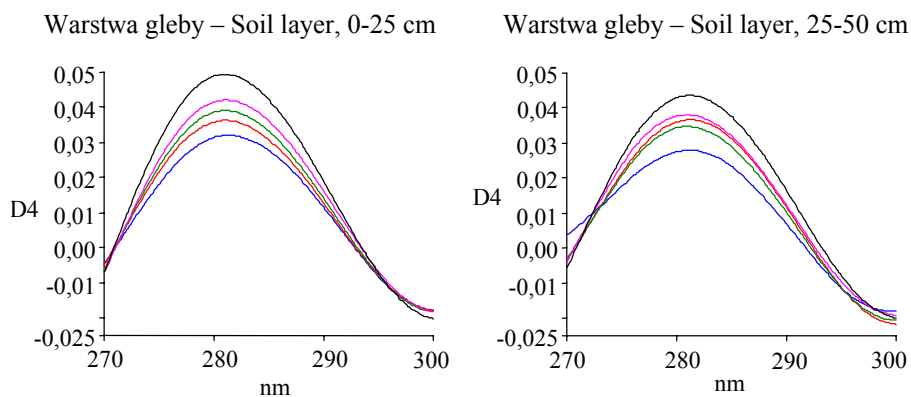
Pasmo to obserwuje się w widmach UV kwasów huminowych (humianów sodu) gleby nawożonej gnojowicą i NPK, jednak zbyt mała intensywność pasma nie pozwoliła na określenie w sposób jednoznaczny zależności między jego obecnością a rodzajem stosowanego nawozu i dawką gnojowicy czy też warstwą, z jakiej izolowane były kwasy huminowe. W celu zwiększenia czytelności otrzymanego pasma, widma absorpcji w zakresie UV wyrażono w formie ich czwartych pochodnych [15, 103].

Operacja ta pozwoliła jednoznacznie stwierdzić, że w widmach UV (rys. 10) kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą intensywność pasma przy około 280 nm jest wyższa niż w widmach UV KH gleby nawożonej wyłącznie NPK. Ponadto stwierdzono, że intensywność tego pasma zwiększa się wraz ze zwiększeniem ilości materii organicznej wprowadzonej do gleby wraz z gnojowicą, tak więc najwyższą intensywnością pasma 280 nm charakteryzowały się KH wyizolowane z próbek pobranych z warstwy powierzchniowej bezpośrednio po zakończeniu nawożenia $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy (1989 r.). Nawożenie gnojowicą powodowało również nasilenie intensywności pasma $\lambda \sim 280 \text{ nm}$ w widmach kwasów huminowych wyizolowanych z warstwy gleby 25-50 cm, ale w mniejszym stopniu niż w widmach KH warstwy powierzchniowej.

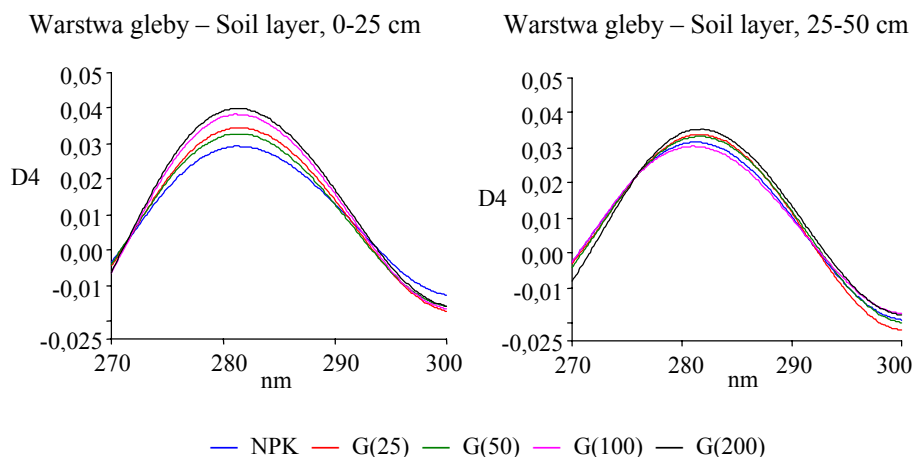
Po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) intensywność pasma występującego przy 280 nm zmniejszyła się i praktycznie nie zaobserwowano znaczących różnic w przebiegu widm kwasów huminowych warstwy powierzchniowej gleby wariantów G(25)-G(100). Nadal intensywność pasma $\lambda \sim 280 \text{ nm}$ była najwyższa w widmach kwasów huminowych wydzielonych z próbek warstwy powierzchniowej gleby nawożonej gnojowicą w dawce $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$. Nie stwierdzono natomiast wpływu wcześniej stosowanego sposobu nawożenia na przebieg widm UV kwasów huminowych wyizolowanych z próbek warstwy 25-50 cm.

Otrzymane widma UV nie wykazały również wpływu sposobu nawożenia gnojowicą (co roku, co dwa lata w dawce skompensowanej, bez/lub z dodatkiem azotu) na właściwości optyczne wyizolowanych kwasów huminowych.

1989



1999



Rys. 10. 4-te pochodne (D4) widm kwasów huminowych w zakresie 270-300 nm

Fig. 10. Fourth derivative (D4) of humic acids spectra of in the range 270-300 nm

Wartości absorbancji przy długościach fal 280, 400, 465, 600 i 665 nm wykorzystano do obliczenia stosunków absorbancji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i współczynnika $\Delta\log K$ (tab. 34, 35). Współczynniki $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ są parametrami, które mogą być wykorzystane do oceny stopnia zaawansowania procesu humifikacji materiałów organicznych oraz charakterystyki powstałych substancji humusowych. „Młode” kwasy huminowe, na ogół o mniejszej masie cząsteczkowej i niższym stopniu kondensacji struktur aromatycznych, charakteryzują się wyższymi wartościami współczynników: $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i $\Delta\log K$ w porównaniu z KH o wysokim stopniu humifikacji [21, 35, 38, 39, 58, 75].

W 1989 r., a więc bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy, kwasy huminowe wyizolowane z próbek warstwy 0-25 cm wariantów

G(50)-G(200) charakteryzowały się wyższymi wartościami współczynników absorpcji w porównaniu z kwasami huminowymi gleby nawożonej wyłącznie NPK.

Tabela 34. Wartości współczynników absorpcji kwasów huminowych
Table 34. Absorbance coefficients of humic acids

Wariant Treatment	Rok – Year							
	1989				1999			
	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	ΔlogK	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	ΔlogK
Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm								
NPK*	5,21	24,2	4,64	0,660	5,23	24,7	4,70	0,659
G(25)**	5,60	27,3	4,87	0,692	5,25	24,8	4,72	0,663
G(50)**	6,01	30,6	5,09	0,721	5,79	29,8	5,14	0,713
G(100)**	6,37	35,1	5,50	0,773	5,82	29,7	5,10	0,724
G(200)**	6,70	41,6	6,21	0,841	6,54	36,8	5,62	0,782
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm								
NPK*	4,95	22,7	4,59	0,629	4,71	20,2	4,30	0,594
G(25)**	4,94	23,0	4,66	0,642	4,75	20,4	4,30	0,597
G(50)**	5,05	23,7	4,70	0,649	4,77	20,5	4,30	0,597
G(100)**	5,24	25,5	4,86	0,678	5,07	22,8	4,49	0,634
G(200)**	5,56	28,6	5,13	0,720	5,15	24,5	4,75	0,649

* wartości średnie dla NPK1 – NPK4
average values for NPK1 – NPK4

** wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 i G2+N)
average values of four fertilization treatments (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 35. Wyniki analizy wariancji dla wartości współczynników absorpcji kwasów huminowych

Table 35. Results of variance analysis of absorbance coefficients of humic acids

Czynnik – Factor		A _{2/4}		A _{2/6}		A _{4/6}		ΔlogK	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	5,56	NIR	28,2	NIR	5,03	NIR	0,701	NIR
	1999	5,31	LSD = 0,174	25,4	LSD = 1,49	4,74	LSD = 0,169	0,661	LSD = 0,012
II czynnik: warstwa gleby Factor II: soil layer	0-25 cm	5,86	NIR	30,5	NIR	5,16	NIR	0,723	NIR
	25-50 cm	5,02	LSD = 0,174	23,2	LSD = 1,49	4,61	LSD = 0,169	0,639	LSD = 0,012
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of ferti- zation	NPK	5,02		22,9		4,56		0,635	
	G(25)	5,13	NIR	23,9	NIR	4,64	NIR	0,648	NIR
	G(50)	5,40	LSD	26,1	LSD	4,81	LSD	0,670	LSD
	G(100)	5,62	= 0,441	28,3	= 3,76	4,99	= 0,427	0,702	= 0,030
	G(200)	5,98		32,8		5,43		0,748	
Interakcje – Interactions									
II/III; III/II		ni – ns		3,33; 5,32		ni – ns		0,026; 0,042	

W większości przypadków wartości współczynników absorpcji wykazywały tendencję zwiększania się wraz ze zwiększaniem dawki stosowanej gnojowicy (tab. 34). Ponadto należy podkreślić, że kwasy huminowe wyizolowane z warstwy 0-25 cm, w porównaniu z kwasami huminowymi warstwy 25-50 cm, niezależnie od rodzaju stosowanego nawozu i dawki gnojowicy cechowały się istotnie wyższymi wartościami współczynników absorpcji (tab. 35). W warstwie gleby 25-50 cm najwyższe wartości stosunków absorpcji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz parametru $\Delta \log K$ odnotowano dla kwasów huminowych gleby nawożonej najwyższą dawką gnojowicy (tab. 34).

Kwasy huminowe wyizolowane z próbek warstw 0-25 i 25-50 cm, pobranych po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.), charakteryzowały się istotnie niższymi wartościami stosunków absorpcji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz parametru $\Delta \log K$ w porównaniu z KH wyizolowanymi bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (tab. 35). Jedynie dla kwasów huminowych wyizolowanych z warstwy 0-25 cm gleby nawożonej wyłącznie NPK nie otrzymano istotnych różnic wartości współczynników absorpcji pomiędzy terminami pobrania próbek do analizy. Po zakończeniu II etapu doświadczenia najwyższymi wartościami współczynników absorpcji w warstwie powierzchniowej charakteryzowały się KH gleby wcześniej nawożonej najwyższą dawką gnojowicy, a najniższymi, bardzo zbliżonymi do KH gleby nawożonej NPK, kwasy huminowe wariantu G(25). Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic wartości współczynników absorpcji między kwasami huminowymi wariantów G(50) i G(100).

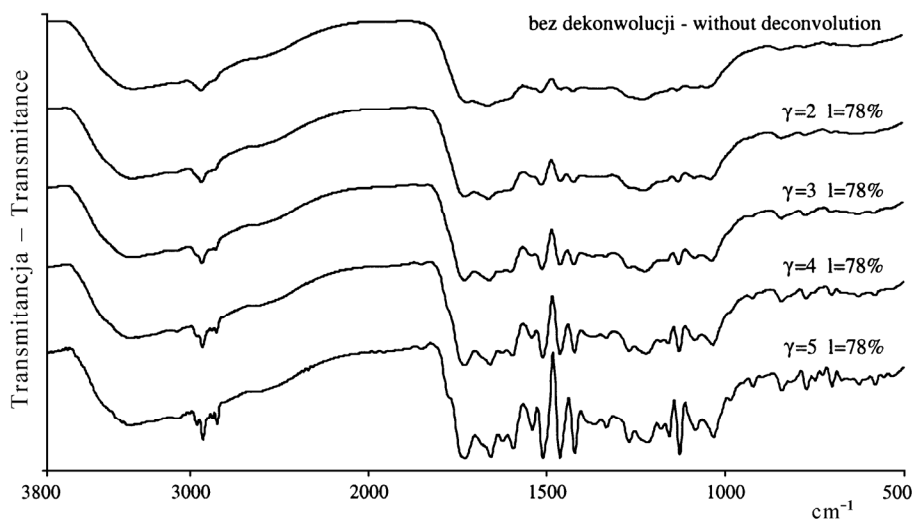
Najniższe wartości współczynników absorpcji otrzymano dla KH wydzielonych z próbek pobranych po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.) z warstwy 25-50 cm (tab. 34). Wartości współczynników absorpcji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz $\Delta \log K$ kwasów huminowych tej warstwy były modyfikowane wcześniejszym nawożeniem gnojowicą, ale tylko dawką najwyższą. Należy jednak podkreślić, że nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między wartościami stosunków absorpcji $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz parametru $\Delta \log K$ uzyskanymi dla kwasów huminowych wariantów G(100) i G(200).

Otrzymane wyniki wskazują, że nawożenie gnojowicą modyfikuje istotnie właściwości optyczne kwasów huminowych nie tylko warstwy powierzchniowej, ale również warstwy 25-50 cm. Wraz ze zwiększeniem dawki gnojowicy zmniejsza się między innymi stopień skondensowania jądra aromatycznego, masa cząsteczkowa kwasów huminowych i to zarówno w wyniku jej bezpośredniego, jak i następczego działania. Gonet i Wegner [43] podkreślają również, że nawożenie gnojowicą obniża stopień humifikacji wyizolowanych cząsteczek kwasów huminowych, a kierunek zmian właściwości optycznych kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą jest taki sam jak gleby nawożonej obornikiem. Jak wynika z doniesień literaturowych [35, 38, 39, 68], właściwości optyczne glebowych kwasów huminowych zmieniają się również pod wpływem resztek roślinnych pozostawianych po sprzęcie uprawianych roślin. Ponieważ na wszystkich poletkach, niezależnie od sposobu nawożenia, upra-

wiano zawsze te same rośliny, można wnioskować, że zmiany parametrów spektrometrycznych kwasów huminowych determinowane są wyłącznie materią organiczną wprowadzoną do gleby z gnojowicą. Mając jednak na uwadze fakt, że parametry spektrometryczne KH – podobnie jak plony roślin, a w konsekwencji i ilość resztek pozbiorowych – zależały od dawki gnojowicy, nie można wykluczyć, że właściwości KH mogły być w pewnym zakresie modyfikowane również właściwościami resztek pozbiorowych.

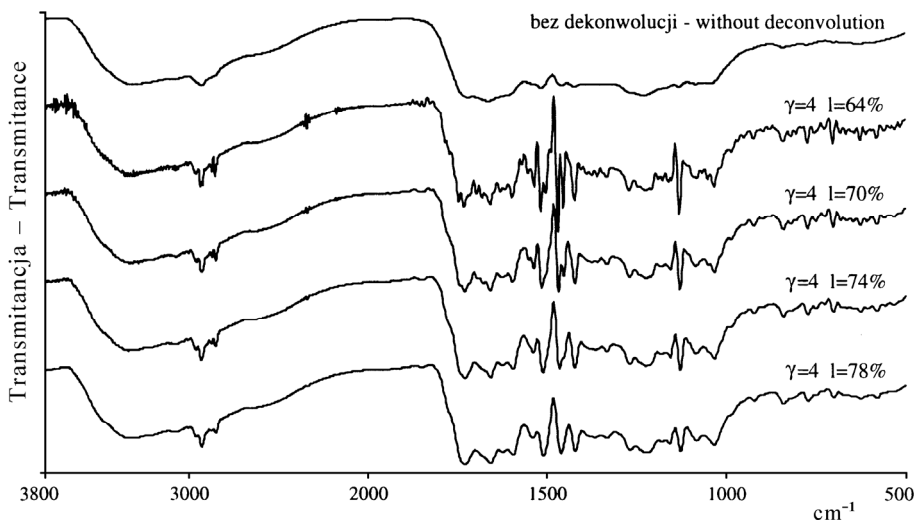
3.2.3. Charakterystyka kwasów huminowych na podstawie widm w podczerwieni

Spektrometria w podczerwieni (IR) jest metodą opartą na absorpcji promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Widmo IR jest właściwością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i dlatego wykorzystuje się je do ich identyfikacji. Zebrany dotychczas bogaty materiał doświadczalny pozwala na przypisanie poszczególnym grupom funkcyjnym ściśle określonych obszarów, w których występują charakterystyczne dla nich pasma absorpcyjne. Jednak złożona budowa substancji humusowych, a przede wszystkim duża ilość grup funkcyjnych i ich wzajemne oddziaływania powodują nakładanie się pasm absorpcyjnych. Zjawisko to w znacznym stopniu utrudnia interpretację widm oraz możliwość jednoznacznego określenia typu grup funkcyjnych odpowiadających danemu pasmu. Jedną z metod, które mogą być wykorzystane do oszacowania pozycji i intensywności nakładających się pasm absorpcyjnych, jest proces dekonwolucji [18, 116]. W procesie tym następuje zawężanie linii (pasma) w celu zmniejszenia interferencji nakładających się pasm. Tradycyjnie podobny efekt osiągany jest przy wykorzystaniu pochodnych widm, jednak stosując metodę pochodnych, można otrzymać dodatkowe maksima i minima, które mogą być błędnie interpretowane z nakładającymi się pasmami. W procesie dekonwolucji stosuje się metodę nazywaną auto-dekonwolucją Fouriera, która działa na widmo po transformacji Fouriera. Dekonwolucja obejmuje dwa etapy: (1) usunięcie poszerzenia odpowiadającego kształtowi linii Lorentza poprzez filtr zwiężający pasmo charakteryzowany za pomocą parametru gamma (zwiększenie wielkości parametru gamma powoduje zawężenie linii, rys. 11), (2) wygładzenie poprzez zmiany parametru „długości” (zwiększanie długości prowadzi do większego stopnia wygładzenia, rys. 12). Proces wygładzenia powoduje redukcję szumów i efektu powstawania dodatkowych pasm, jednak kosztem ich poszerzenia.



Rys. 11. Widma FTIR kwasów huminowych (wariant G(50) – 1989 r.) poddanych obróbce auto-dekonwolucji w zależności od wartości parametru γ

Fig. 11. FTIR spectra of humic acids (treatment G(50) – 1989) treated with auto-deconvolution depending on the γ parameter

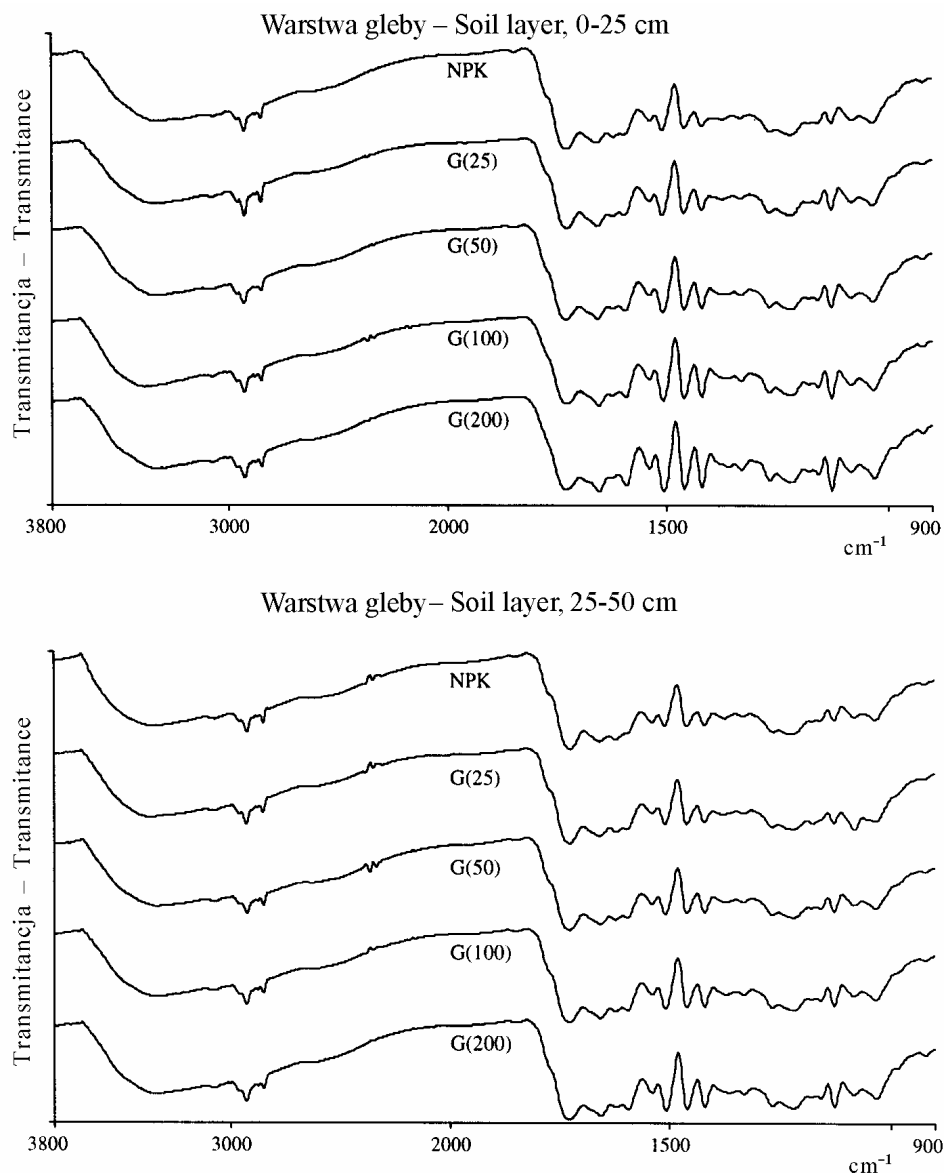


Rys. 12. Widma FTIR kwasów huminowych (wariant G(50) – 1989 r.) poddanych obróbce auto-dekonwolucji w zależności od wartości parametru długości (l)

Fig. 12. FTIR spectra of humic acids (variant G(50) – 1989) treated with auto-deconvolution depending on the length parameter value (l)

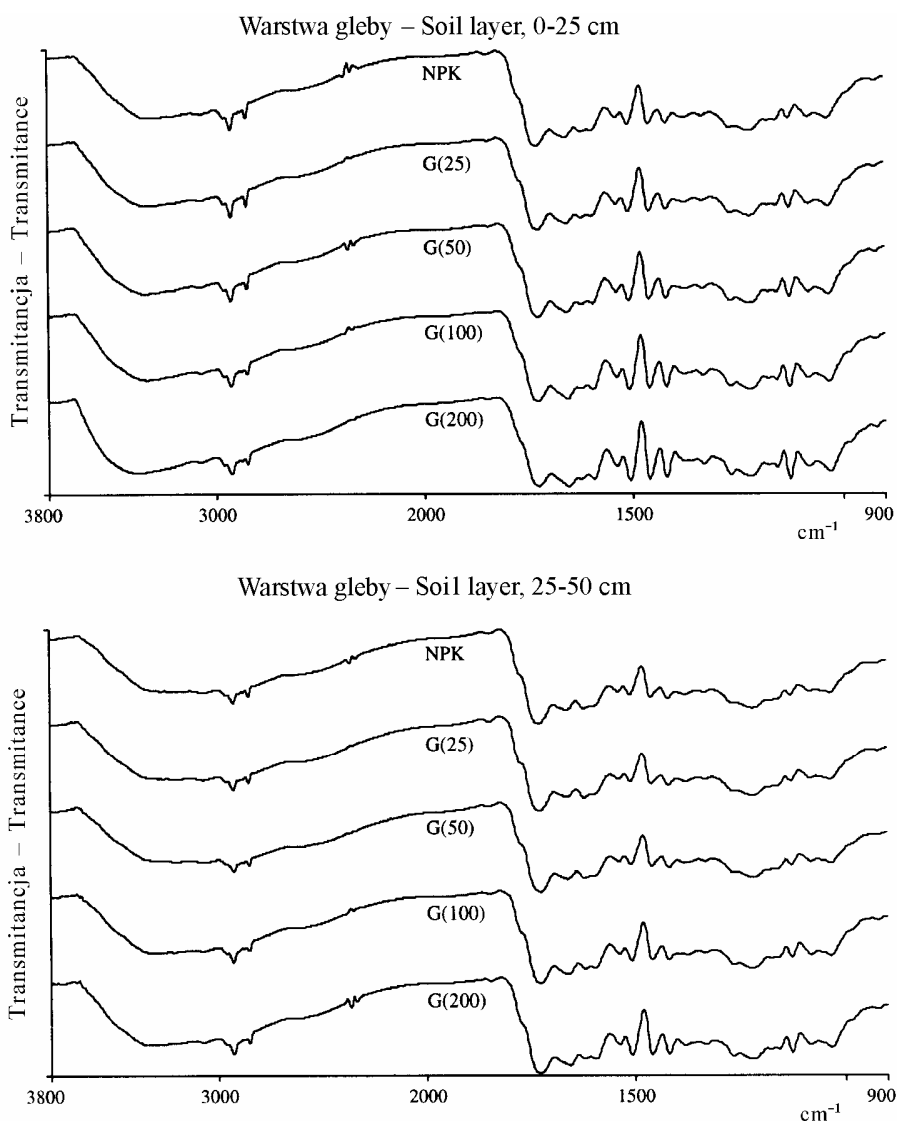
Widma kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby nawożonej NPK i gnojowicą bydlęcą opracowano metodą auto-dekonwolucji stosując filtr

zweżający pasma o wartości $\gamma = 4$ i proces wygładzania, dla którego parametr długości (l) wynosił 78% (rys. 13, 14). Zastosowanie takich parametrów procesu auto-dekonwolucji pozwoliło na otrzymanie wyraźnych pasm absorpcji interesujących nas obszarów, jednocześnie uniknięto powstawania dodatkowych pasm, które mogłyby prowadzić do błędnej interpretacji widma.



Rys. 13. Widma FTIR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1989 r.

Fig. 13. FTIR spectra of humic acids isolated from soil sampled in 1989



Rys. 14. Widma FTIR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1999 r.

Fig. 14. FTIR spectra of humic acids isolated from soil sampled in 1999

Widma analizowanych kwasów huminowych, niezależnie od stosowanego sposobu nawożenia, charakteryzowały się obecnością następujących pasm absorpcyjnych:

- pasma w zakresie liczb falowych $3100-3600\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającego drganiom rozciągającym grup $-OH$ w alkoholach, fenolach i kwasach. Ponadto

- w zakresie 3100-3300 cm^{-1} mogą występować drgania rozciągające wiązania N-H;
- pasma w zakresie liczb falowych 3000-3100 cm^{-1} , związanego z obecnością wiązań C-H związków aromatycznych i alicyklicznych;
 - pasm w zakresie 2920-2960 cm^{-1} oraz około 2850 cm^{-1} , uwarunkowanych obecnością grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$;
 - pasma 1710-1730 cm^{-1} , wskazującego na obecność grup karbonylowych C=O w kwasach i ketonach;
 - pasm w zakresie liczb falowych 1600-1660 cm^{-1} , związanych z występowaniem drgań rozciągających C=O peptydów (1630-1660 cm^{-1}), C=O w amidach I-rzędowych (1650-1620 cm^{-1}), deformacyjnych N-H (1620-1660 cm^{-1}) oraz rozciągających C=C (1610 cm^{-1}) w pierścieniu aromatycznym. Pasma 1600-1625 cm^{-1} wskazuje również na obecność grup $-\text{COO}^-$. W zakresie 1600-1660 cm^{-1} mogą także występować pasma pochodzące od drgań wiązań C=N oraz C=C sprzężonych z grupą karbonylową;
 - pasma 1530-1550 cm^{-1} , determinowanego obecnością grup aminowych;
 - pasma 1500-1520 cm^{-1} , charakterystycznego dla związków aromatycznych (C=C);
 - pasma 1440-1460 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom deformacyjnym C-H grup $-\text{CH}_3$ i $=\text{CH}_2$;
 - pasma 1400-1420 cm^{-1} , wskazującego na obecność grup $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ w estrach i C=O w kwasach karboksylowych oraz -OH;
 - pasm w zakresie liczb falowych 1320-1380 cm^{-1} , związanych z obecnością grup $-\text{COO}^-$ oraz wiązań C-H w łańcuchu alifatycznym;
 - pasm 1200-1280 cm^{-1} , determinowanych obecnością C-O fenoli, kwasów karboksylowych, estrów i eterów;
 - pasm w zakresie 1160-1030 cm^{-1} , wskazujących na obecność polisacharydów. Można je również wiązać z obecnością grup $-\text{OCH}_3$ występujących w ligninach i -OH w alkoholach;
 - pasm w zakresie liczb falowych od 500 cm^{-1} do 900 cm^{-1} związanych z obecnością połączeń aromatycznych. Jednak ze względu na małe praktyczne znaczenie tych pasm w interpretacji widm w podczerwieni związków humusowych nie przedstawiono ich w pracy.

Widma w podczerwieni analizowanych kwasów huminowych w zależności od rodzaju stosowanego nawozu i dawki wprowadzonej do gleby gnojowicy różniły się przede wszystkim intensywnością pasm absorpcyjnych występujących w zakresie liczb falowych 1420-1460 cm^{-1} i 1320-1380 cm^{-1} oraz 1130, 1080 i 1030 cm^{-1} . Najwyższą intensywność wyżej wymienionych pasm absorpcyjnych stwierdzono w widmach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek pobranych w 1989 r. z warstwy powierzchniowej gleby nawożonej gnojowicą w dawce 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (rys. 13). Ponadto kwasy huminowe wariantu G(200) charakteryzowały się najwyższą intensywnością pasm 1600-1625 cm^{-1} i 1500-1520 cm^{-1} związanych przede wszystkim z obecnością wiązań C=C w pierścieniu aromatycznym oraz najniższym udziałem grup karbonylowych (pasma

1710-1730 cm^{-1}). Najniższą intensywność pasm w zakresie liczb falowych 1600-1625 cm^{-1} , 1500-1520 cm^{-1} i 1320-1460 cm^{-1} oraz pasm 1130, 1080 i 1030 cm^{-1} i najwyższą pasma 1710-1730 cm^{-1} zaobserwowano w widmach KH wyseparowanych z gleby nawożonej wyłącznie NPK (niezależnie od dawki nawozu). Można więc przyjąć, że zmiany struktury otrzymywanych cząsteczek kwasów huminowych następują już po wprowadzeniu do gleby 25 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ gnojowicy, a intensywność zmian nasila się wraz ze zwiększeniem ilości gnojowicy wprowadzanej do gleby.

Nawożenie gnojowicą powodowało również zmianę struktury cząsteczek kwasów huminowych warstwy 25-50 cm, jednak w mniejszym stopniu niż cząsteczek KH warstwy 0-25 cm (rys. 13).

Po 10 latach od zaprzestania nawożenia gnojowicą intensywność pasm absorpcyjnych występujących w zakresach liczb falowych: 1600-1620 cm^{-1} , 1500-1520 cm^{-1} , 1320-1460 cm^{-1} oraz pasm 1130, 1080 i 1030 cm^{-1} była niższa niż w widmach KH wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1989 r. (rys. 13, 14). Obserwowane zmiany wymienionych pasm absorpcyjnych zależały od dawki gnojowicy, jaką wcześniej wprowadzono do gleby. Jedynie widma IR kwasów huminowych wyseparowanych z próbek warstwy powierzchniowej pobranych po 27 latach (1999 r.) stosowania nawożenia wyłącznie mineralnego nie różniły się od widm KH wyizolowanych z próbek gleby nawożonej NPK przez 17 lat trwania doświadczenia.

Najwyższy udział grup karboksylowych oraz struktur aromatycznych o wysokim stopniu kondensacji, a tym samym najmniejszy stopień alifatyczności stwierdzono w cząsteczkach KH warstwy 25-50 cm wyizolowanych z próbek wariantów NPK, G(25) i G(50) pobranych w 1999 r. (rys. 14).

Szczegółowa analiza widm IR kwasów huminowych wyseparowanych z próbek gleby pobranych z poletek, na których stosowano różne systemy nawożenia gnojowicą (co roku, co dwa lata w skompensowanej dawce, z dodatkiem azotu i bez azotu), nie wykazała istotnych różnic w ich przebiegu, stąd też nie zamieszczono ich w pracy.

Jak wynika z doniesień literaturowych [21, 35, 37, 58, 67, 107, 122, 146, 158], obecność w widmach IR kwasów huminowych wyraźnych pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych od 1460 do 1000 cm^{-1} świadczy o ich „chemicznej młodości”. Strączyńska [139], badając właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wyseparowanych z gleby pól nawożonej gnojowicą bydłą, zwraca uwagę na znacznie większą intensywność pasm 1630 i 1530 cm^{-1} wskazujących na większy udział słabo skondensowanych jąder aromatycznych w cząsteczkach KH gleby nawożonej gnojowicą w porównaniu z KH gleby nienawożonej. Również Plaza i in. [120] podkreślają, że nawożenie gnojowicą zwiększa alifatyczność cząsteczek kwasów huminowych.

Na podstawie otrzymanych zależności można stwierdzić, że nawożenie gnojowicą bydłą sprzyja tworzeniu kwasów huminowych o niższym stopniu humifikacji, bogatych w łańcuchy alifatyczne, grupy metoksyłowe, jak i proste związki aromatyczne (pasma w zakresie liczb falowych 1600-1620 cm^{-1} i 1500-

-1520 cm^{-1}). W omawianym doświadczeniu nawożenie gnojowicą powodowało nie tylko modyfikację cząsteczek kwasów huminowych warstwy powierzchniowej gleby, również KH wyizolowane z próbek warstwy 25-50 cm charakteryzowały się mniejszym „stopniem dojrzałości” w porównaniu z kwasami huminowymi gleby nawożonej wyłącznie NPK.

Generalnie przyjmuje się, że gnojowica jest nawozem działającym podobnie jak nawozy mineralne i odmiennie niż obornik tak pod względem efektywności, jak i okresu działania. Bezpośrednio po wprowadzeniu do gleby ulega ona intensywnemu rozkładowi, stąd też raczej nie mówi się o jej długoterminowym oddziaływaniu na właściwości materii organicznej gleb. Okazuje się jednak, że po 10 latach od zaprzestania stosowania gnojowicy jądro aromatyczne kwasów huminowych, w porównaniu z kwasami huminowymi materiału glebowego nawożonego wyłącznie NPK, jest nadal słabiej skondensowane i połączone z większą ilością łańcuchów bocznych. Nie odnotowano natomiast wpływu wcześniejszego nawożenia gnojowicą w dawkach 25 i 50 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ na właściwości spektrometryczne w zakresie promieniowania IR kwasów huminowych wyseparowanych z próbek warstwy gleby 25-50 cm, a wpływ gnojowicy stosowanej w dawce 100 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ na właściwości strukturalne kwasów huminowych był znacznie mniejszy w porównaniu z dawką 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.

3.2.4. Struktura kwasów huminowych w świetle widm ^{13}C NMR

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest jedną z metod cząsteczkowej spektroskopii absorpcyjnej. Jądra atomowe niektórych izotopów umieszczone w jednorodnym polu magnetycznym mogą absorbować promieniowanie elektromagnetyczne o częstości radiowej. W ostatnich latach spektroskopia magnetycznego rezonansu ^{13}C i ^1H stała się jedną z podstawowych metod badań strukturalnych substancji humusowych [12, 53, 144, 153, 156]. Widma NMR, zwłaszcza widmo węglowe, pozwalają na bardziej szczegółową charakterystykę tak bogatych układów, jakimi są substancje humusowe. Zakres przesunięć chemicznych jąder ^{13}C jest bardzo szeroki dla różnych związków chemicznych i może obejmować aż 665 ppm (dla ^1H – 20 ppm).

W widmach ^{13}C NMR kwasów huminowych wyróżnia się trzy podstawowe zakresy:

- 0-95 ppm – obejmujący węgiel połączeń alifatycznych,
- 95-160 ppm – związany z obecnością węgla połączeń aromatycznych,
- 160-190 ppm – węgiel grupy karboksylowej.

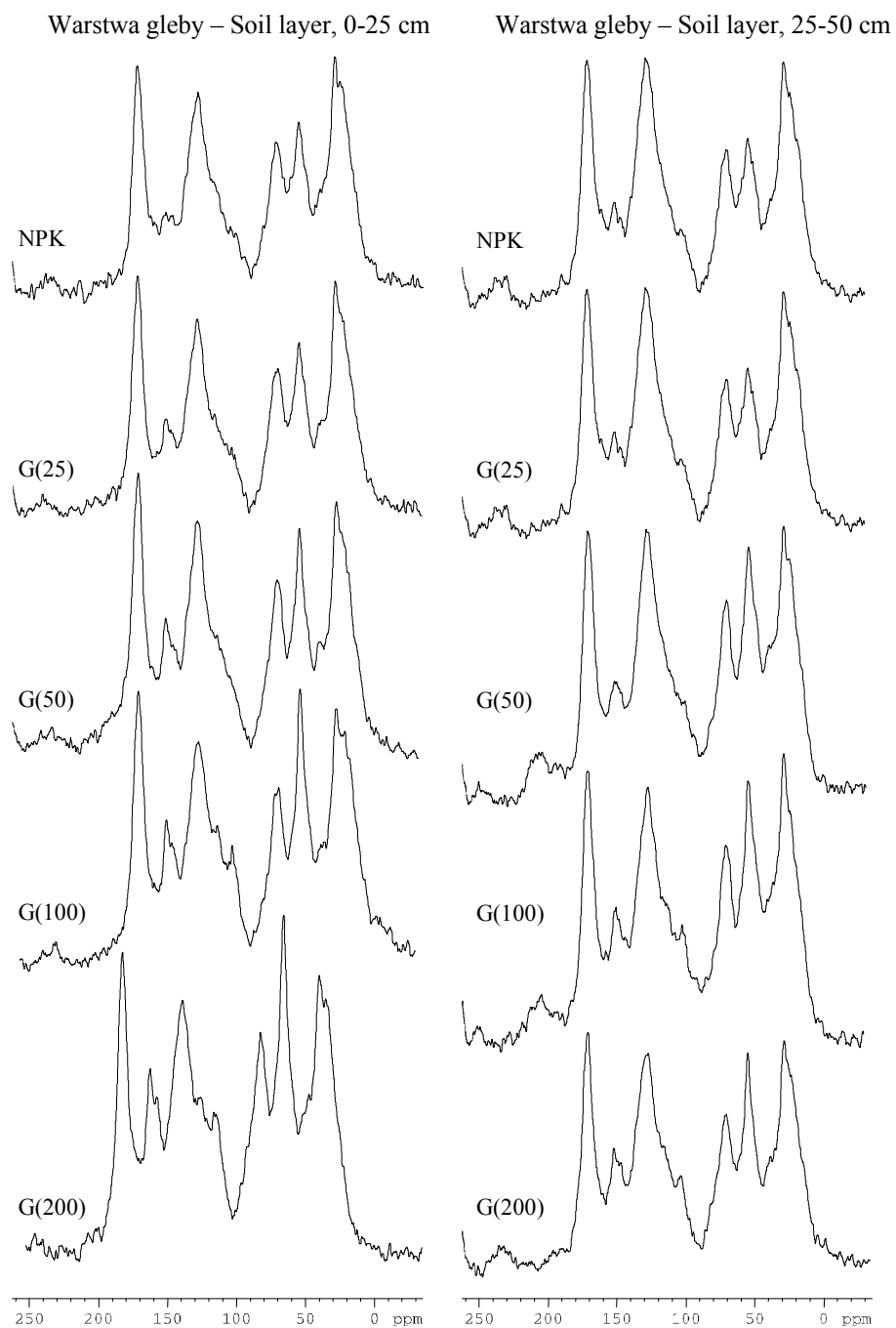
W obszarze od 0 do około 95 ppm można dodatkowo wyróżnić zakres 0-45 ppm, związany z obecnością w cząsteczkach kwasów huminowych grup metylowych i metylenowych, oraz dwa pasma w zakresie od 45 do 95 ppm, odpowiadające połączeniom C-O, C-N, C-OH protein, peptydów, aminokwasów, alkoholi i grup metoksylowych. Piki występujące w zakresach od 65 do 95 ppm i od 95 do 110 ppm mogą świadczyć o obecności węgla pochodnych celulozowych i hemicelulozy. Zakres od 45 do 65 ppm obejmuje głównie połą-

czenia C-O grup metoksylowych. W obszarze obejmującym węgiel połączeń aromatycznych obserwuje się niekiedy dodatkowe pasmo w zakresie od 140 do 160 ppm, związane z obecnością węgla połączeń aromatycznych występującego w strukturach ligninowych [12, 23, 53, 133, 138, 153, 156]. Udział węgla aromatycznych struktur ligninowych (Clig) w puli całkowitego węgla połączeń aromatycznych (Car + Clig) określono w pracy parametrem „P”.

W widmach ^{13}C NMR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek warstwy 0-25 cm gleby nawożonej przez 17 lat wyłącznie NPK stwierdzono obecność pięciu pików o wysokiej intensywności, występujących w zakresach: 0-45, 45-65, 65-90 i 90-140 ppm oraz 155-190 ppm, i pików o bardzo słabej intensywności, występującego w zakresie 140-155 ppm (rys. 15). Przebieg widm ^{13}C NMR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby nawożonej najniższą dawką gnojowicy był bardzo zbliżony do widm KH wariantu NPK. Nawożenie gnojowicą w dawkach od 50 do 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ powodowało zwiększenie intensywności pasm w zakresie 45-65 ppm i 140-155 ppm. W widmach kwasów huminowych wyseparowanych z próbek gleby nawożonej gnojowicą w dawkach 100 i 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ stwierdzono obecność dodatkowego pasma w przedziale 95-110 ppm, jednak o słabej intensywności. Nawożenie gnojowicą w dawkach 50-200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ powodowało więc zwiększenie udziału węgla występującego w połączeniach C-O (pasmo 45-65 ppm) i węgla aromatycznych struktur ligninowych (Clig, parametr P, tab. 36, 37).

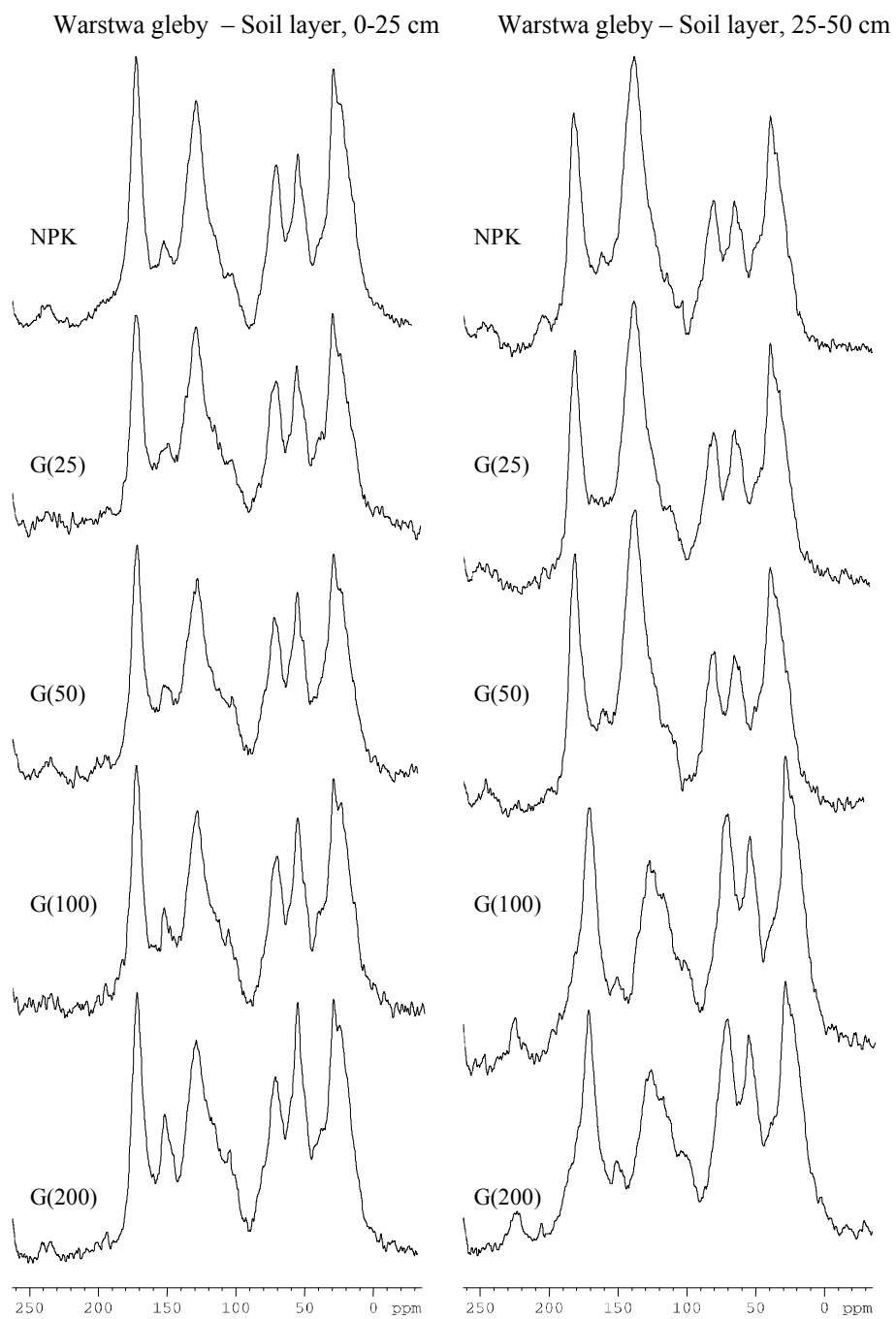
Udział poszczególnych połączeń węglowych w cząsteczkach kwasów huminowych gleby nawożonej wyłącznie NPK nie zależał od terminu pobrania próbek do analizy. Po zakończeniu doświadczenia (1999 r.) w cząsteczkach KH gleby nawożonej wcześniej gnojowicą w dawkach 100 i 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK i gnojowicą w dawkach 25 i 50 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, zaobserwowano niższy udział węgla połączeń aromatycznych i wyższy węgla aromatycznych struktur ligninowych (rys. 15, 16, tab. 36).

Kwasy huminowe warstwy gleby 25-50 cm (niezależnie od terminu pobrania próbek do analizy) charakteryzowały się mniejszym udziałem węgla związanego z obecnością nierozłożonych struktur ligninowych (Clig), większym udziałem węgla połączeń aromatycznych (Car) oraz mniejszą intensywnością pasma związanego z obecnością grup metoksylowych, a w konsekwencji niższą wartością stosunku Cal/Car w porównaniu z KH warstwy 0-25 cm (tab. 37, rys. 15, 16). Wprawdzie analiza statystyczna nie wykazała wpływu sposobu nawożenia, terminu i głębokości, z jakiej były pobierane próbki do analiz, na udział w cząsteczkach kwasów huminowych węgla grupy karboksylowej, to jednak należy podkreślić, że szczególnie wysoki udział C-COOH stwierdzono w KH warstwy 25-50 cm, wyizolowanych z próbek pobranych po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r., tab. 36).



Rys. 15. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1989 r.

Fig. 15. ^{13}C NMR spectra of humic acids isolated from soil sampled in 1989



Rys. 16. Widma ^{13}C NMR kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1999 r.

Fig. 16. ^{13}C NMR spectra of humic acids isolated from soil sampled in 1999

Tabela 36. Procentowy udział wybranych połączeń węgla w cząsteczkach kwasów huminowych obliczony na podstawie widm ¹³C NMR

Table 36. Percentages of some carbon links in humic acids molecules calculated from the ¹³C NMR spectra

Wariant Treatment	Rok – Year									
	1989					1999				
	Car	Clig	C-COOH	P	Cal/Car	Car	Clig	C-COOH	P	Cal/Car
	Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm									
NPK*	26,9	6,5	16,0	19,4	1,88	27,0	6,6	16,6	19,5	1,84
G(25)**	26,7	7,0	15,1	20,8	1,91	29,0	6,8	15,1	18,7	1,69
G(50)**	26,0	8,3	16,9	24,2	1,87	27,3	6,6	15,4	19,5	1,86
G(100)**	26,9	7,6	14,5	22,0	1,89	26,6	7,6	14,5	22,3	1,93
G(200)**	26,6	9,0	12,3	25,3	1,96	26,2	7,2	14,4	21,6	1,99
	Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm									
NPK*	30,7	5,1	16,6	14,3	1,55	34,4	2,6	19,0	7,0	1,28
G(25)**	30,7	5,1	16,6	14,3	1,55	35,0	2,3	15,6	6,1	1,33
G(50)**	29,8	6,5	13,6	17,9	1,68	34,4	3,1	18,2	8,2	1,29
G(100)**	29,3	7,0	14,6	19,3	1,68	29,6	3,7	16,2	11,0	1,71
G(200)**	29,3	7,3	14,6	20,0	1,67	29,8	3,6	16,9	10,7	1,67

P = (Clig/(Car + Clig)) · 100%

* wartości średnie dla NPK1 – NPK4

average values for NPK1 – NPK4

** wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 i G2+N)

average values of four fertilization treatments (G1, G1+N, G2 and G2+N)

Tabela 37. Wyniki analizy wariacji dla udziału wybranych połączeń węgla w cząsteczkach kwasów huminowych wyznaczonych na podstawie widm ^{13}C NMR

Table 37. Results of variance analysis of the percentage of some carbon links in humic acids molecules calculated from the ^{13}C NMR spectra

Czynnik – Factor		Car		Clig		C-COOH		P		Cal/Car	
I czynnik: rok Factor I: year	1989	28,3	NIR	6,9	NIR	15,1	ni – ns	19,8	NIR	1,76	NIR
	1999	29,9	LSD = 0,85	5,0	LSD = 0,41	16,2		14,5	LSD = 0,91	1,66	LSD = 0,089
II czynnik: warstwa gleby Factor II: soil layer	0-25 cm	26,9	NIR	7,3	NIR	15,1	ni – ns	21,3	NIR	1,88	NIR
	25-50 cm	31,3	LSD = 0,85	4,6	LSD = 0,41	16,2		12,9	LSD = 0,91	1,54	LSD = 0,089
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	29,8		5,2		17,1		15,1		1,64	
	G(25)	30,4	NIR	5,3	NIR	15,7		15,0	NIR	1,62	
	G(50)	29,4	LSD	6,1	LSD	16,0	ni – ns	17,5	LSD	1,68	ni – ns
	G(100)	28,1	= 2,15	6,5	= 1,03	15,0		18,7	= 2,30	1,80	
	G(200)	28,0		6,8		14,5		19,4		1,82	
Interakcje – Interactions: Car – I/II, II/I – 1,20, 1,20; Clig – I/II, II/I – 0,58, 0,58; P – I/II, II/I – 1,19, 1,19											

Zech i Guggenberger [157] podają, że w glebach mineralnych wraz ze zwiększeniem głębokości następuje zmniejszenie udziału węgla połączeń C-O grup metoksylowych, jak również zwiększenie udziału węgla w połączeniach aromatycznych i węgla grupy karboksylowej. Zwiększenie udziału C-połączeń aromatycznych i węgla grupy karboksylowej oraz zmniejszenie udziału C-O związane jest przede wszystkim z degradacją lignin. Zmniejszenie udziału połączeń C-O, zdaniem autorów, może być także wynikiem mineralizacji polisacharydów, jak również mniejszej ilości resztek roślinnych dostających się do głębszych warstw gleby.

Stąd też obserwowany w doświadczeniu niższy udział węgla występującego w połączeniach aromatycznych i węgla grupy karboksylowej (choć nieistotny statystycznie) oraz wyższy udział nierozłożonych struktur ligninowych (Clig, parametr P) w cząsteczkach kwasów huminowych warstwy gleby 25-50 cm nawożonej gnojowicą w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹ – w porównaniu z KH tej warstwy wariantów NPK – jest najprawdopodobniej konsekwencją migracji substancji organicznych wprowadzanych do gleby w dużej ilości z gnojowicą, których obecność utrzymuje się jeszcze po 10 latach od zaprzestania jej stosowania (tab. 36). Również Trenner i Rauhe (cyt. za [77]) stwierdzili, że gnojowica z dużym udziałem frakcji stałej trudniej ulega rozkładowi w glebie, co zdaniem autorów jest związane z zawartością w gnojowicy odpornych na rozkład niestrawionych resztek paszy.

Na podstawie otrzymanych zależności (tab. 36, 37, rys. 15, 16) można przypuszczać, że właściwości (budowa) cząsteczek kwasów huminowych gleby są modyfikowane zarówno w wyniku dostarczenia wraz z gnojowicą świeżej materii organicznej, jak i właściwościami resztek pozbiorowych pozostawianych po sprzęcie uprawianych roślin. O udziale resztek pozbiorowych w kształtowaniu właściwości kwasów huminowych może świadczyć stosunkowo wysoki udział węgla aromatycznych połączeń ligninowych w cząsteczkach kwasów huminowych warstwy powierzchniowej gleby nawożonej wyłącznie NPK.

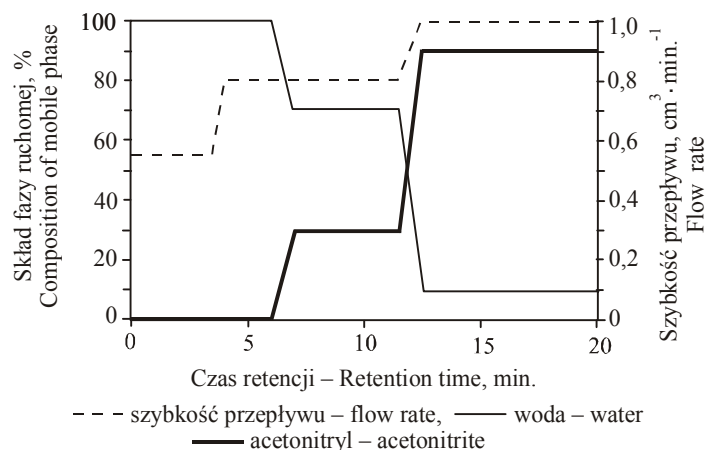
Należy również podkreślić, że analiza widm ¹³C NMR nie wykazała wpływu sposobu nawożenia gnojowicą na ich przebieg, stąd też omówiono tylko zmiany przebiegu widm w zależności od rodzaju stosowanego nawozu i dawki gnojowicy, jaką wprowadzano do gleby.

3.2.5. Rozdział kwasów huminowych na frakcje metodą RP-HPLC

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) jest techniką chromatograficzną od niedawna stosowaną w badaniach substancji humusowych [54, 80, 81, 143, 154]. HPLC może być stosowana w normalnym układzie faz: adsorbent polarny (hydrofilowy) i mniej polarny rozpuszczalnik, a także w układzie odwróconym (RP), gdy faza stacjonarna jest słabo polarna lub niepolarna (np. C₈, C₁₈), a rozpuszczalnik polarny. W układzie RP jako eluentów używa się najczęściej mieszaniny: metanol – woda lub acetonitryl – woda. Zwiększenie ilości wody w układzie powoduje wydłużenie czasu retencji chromatografowa-

nych substancji niepolarnych, natomiast większa ilość rozpuszczalnika organicznego – skrócenie czasu retencji. Stosowanie HPLC w odwróconym układzie faz pozwala na analizowanie próbek w roztworach wodnych, co w przypadku substancji humusowych ma duże znaczenie. Jakość otrzymywanych chromatogramów substancji humusowych zależy m.in. od sposobu przygotowania próbki do analizy (stężenie, pH roztworu, sposób filtrowania roztworów), objętości próbki wprowadzanej do kolumny oraz mocy elucyjnej eluentu. Skład eluentu może być jednakowy przez cały czas chromatografowania próbki (elucja izokratyczna) lub może zmieniać się w czasie (elucja gradientowa). Elucja gradientowa ma szerokie zastosowanie w przypadku chromatografowania mieszanin złożonych, zawierających składniki różniące się polarnością w sposób zasadniczy.

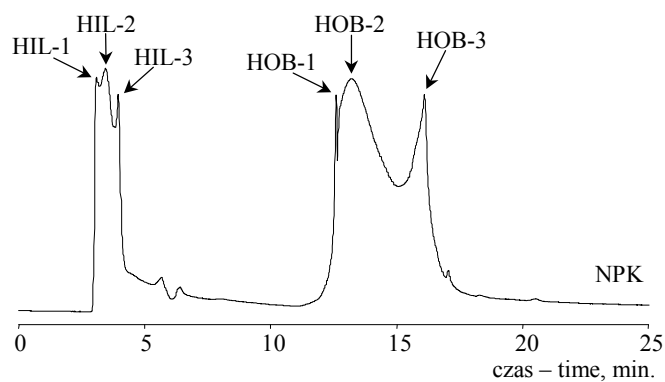
Analizę chromatograficzną badanych kwasów huminowych przeprowadzono stosując zmienny w czasie przepływ mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl – woda (elucja gradientowa, rys. 17).



Rys. 17. Program gradientowy stosowany do rozdzielania kwasów huminowych
Fig. 17. Stepwise gradient program for humic acids separation

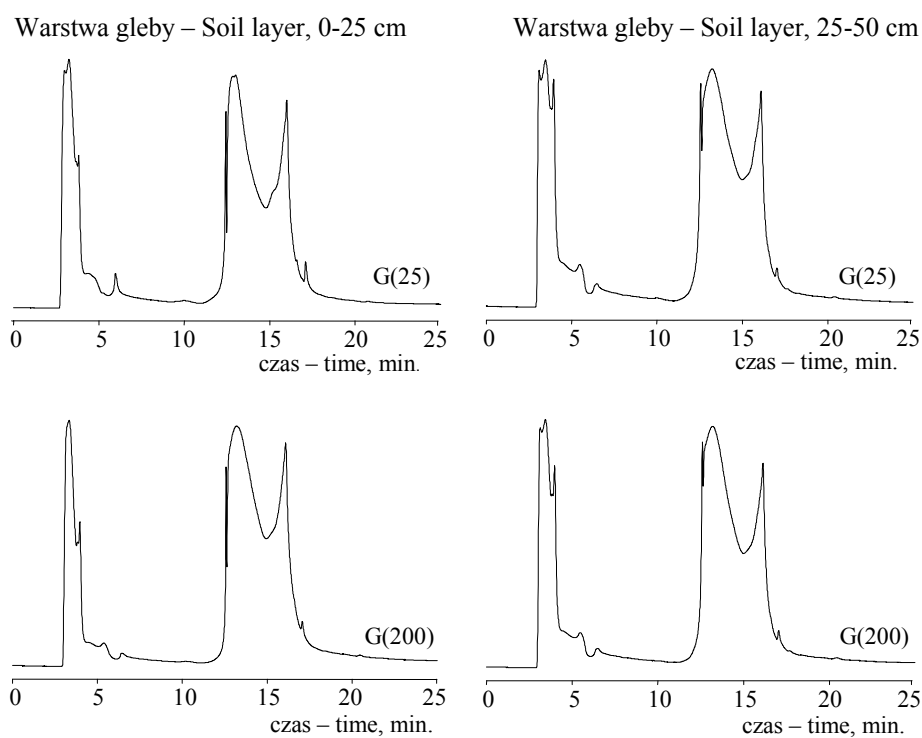
Typowe chromatogramy RP-HPLC kwasów huminowych przedstawiono na rysunkach 18-20. Kwasy huminowe, niezależnie od sposobu nawożenia, głębokości i terminu pobrania próbek do analizy, charakteryzowały się z reguły obecnością sześciu pików (frakcji) o dużej intensywności, dla których czasy retencji wynosiły odpowiednio:

- I pik – 3,03 – 3,05 min.,
- II pik – 3,48 – 3,51 min.,
- III pik – 3,90 – 3,92 min.,
- IV pik – 12,40 – 12,60 min.,
- V pik – 12,99 – 13,30 min.,
- VI pik – 16,02 – 16,09 min.



Rys. 18. Chromatogram RP-HPLC kwasów huminowych wyizolowanych z gleby nawożonej nawozami mineralnymi

Fig. 18. RP-HPLC chromatogram of humic acids isolated from soil fertilized with minerals

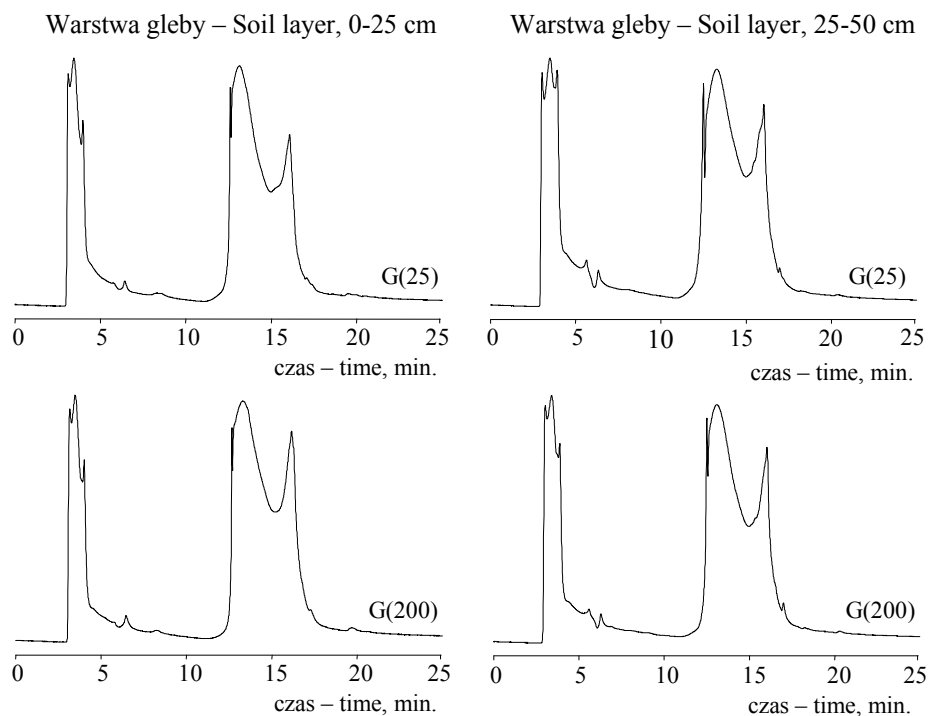


Rys. 19. Chromatogramy RP-HPLC kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1989 r.

Fig. 19. RP-HPLC chromatograms of humic acids isolated from soil sampled in 1989

Należy jednak zauważyć, że o ile frakcje, których piki występowały w zakresie czasów retencji od 12,40 do 16,09 min., były dość wyraźnie rozdzielone,

to w zakresie 3,03-3,92 min. nie otrzymano ich pełnego rozdziału, a w przypadku KH wariantu G(200) wyizolowanych z próbek warstwy powierzchniowej gleby – pobranych bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia – w zakresie 3,03-3,92 min. otrzymano tylko dwie frakcje o dłuższych czasach retencji (3,48-3,92 min., rys. 19).



Rys. 20. Chromatogramy RP-HPLC kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleby pobranych w 1999 r.

Fig. 20. RP-HPLC chromatograms of humic acids isolated from soil sampled in 1999

Rozdział kwasów huminowych na poszczególne frakcje jest oparty na różnicach ich hydrofobowości. Frakcje występujące w zakresie 3,03 do 3,92 min. wykazują większe właściwości hydrofilowe, podczas gdy frakcje znajdujące się w zakresie od 12,40 do 16,09 min. charakteryzują się głównie właściwościami hydrofobowymi [121, 154].

Ilościową interpretację otrzymanych wyników przeprowadzono na podstawie procentowego udziału wyodrębnionych frakcji, oznaczając frakcje hydrofilowe jako HIL (odpowiednio: HIL-1, HIL-2 i HIL-3), a frakcje o właściwościach hydrofobowych jako HOB (HOB-1, HOB-2 i HOB-3) (rys. 18). Udział frakcji hydrofilowych wyniósł średnio: HIL-1 – 4,6%, HIL-2 – 14,8%, a HIL-3 – 6,9%. Jednak ze względu na bardzo słaby ich rozdział, frakcje HIL-1, HIL-2 i HIL-3 potraktowano jako jedną frakcję hydrofilową – HIL. Udział frakcji

o charakterze hydrofobowym w cząsteczkach analizowanych KH był znacznie wyższy niż hydrofilowych i wynosił średnio: HOB-1 – 4,1%, HOB-2 – 47,3% i HOB-3 – 22,2% (tab. 38, 39).

Udział frakcji o charakterze hydrofilowym w cząsteczkach KH zależał od głębokości i terminu pobrania próbek do analizy oraz dawki gnojowicy, jaką wprowadzano do gleby (tab. 39). Najniższym udziałem tej frakcji zarówno bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.), jak i po 10 latach od zaprzestania stosowania gnojowicy, charakteryzowały się kwasy huminowe warstwy gleby 0-25 cm nawożonej tym nawozem w dawce najwyższej (tab. 38). Udział frakcji hydrofilowej w cząsteczkach KH warstwy powierzchniowej (niezależnie od terminu pobrania próbek) wariantów NPK, G(25) i G(50) był bardzo zbliżony. Po zakończeniu I etapu doświadczenia (1989 r.) w cząsteczkach KH warstwy 25-50 cm wariantów G(50)-G(200) stwierdzono większy udział frakcji hydrofilowej w porównaniu z udziałem tej frakcji w cząsteczkach KH warstwy powierzchniowej. Najwięcej frakcji o właściwościach hydrofilowych zawierały cząsteczki kwasów huminowych wariantów NPK oraz G(25)-G(100), wyizolowane z próbek pobranych z warstwy gleby 25-50 cm po zakończeniu II etapu doświadczenia (1999 r.).

Kierunek zmian udziału frakcji HOB-1 w cząsteczkach kwasów huminowych w zależności od sposobu nawożenia gleby, terminu i głębokości, z jakiej pobierano próbki, był analogiczny jak frakcji hydrofilowej (tab. 39).

Bezpośrednio po zakończeniu I etapu doświadczenia udział frakcji HOB-2 – niezależnie od głębokości, z jakiej pobierano próbki do analizy – był wyższy w cząsteczkach KH gleby nawożonej gnojowicą w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK (tab. 38, 39). Po zakończeniu II etapu doświadczenia KH warstwy 25-50 cm charakteryzowały się mniejszym udziałem frakcji HOB-2 w porównaniu z jej udziałem w cząsteczkach KH warstwy powierzchniowej gleby.

Udział frakcji HOB-3 w cząsteczkach kwasów huminowych nie zmieniał się istotnie w zależności od terminu pobrania próbek do analizy i stosowanego sposobu nawożenia, a KH warstwy gleby 25-50 cm cechowały się średnio niższym udziałem tej frakcji w porównaniu z KH warstwy powierzchniowej (tab. 39).

Konsekwencją zmian udziału frakcji hydrofilowych i hydrofobowych są wartości stosunku HIL/HOB (tab. 38, 39). Najniższymi wartościami tego stosunku cechowały się KH gleby nawożonej najwyższą dawką gnojowicy. Nawożenie 25 i 50 m³·ha⁻¹ gnojowicy na ogół nie zmieniało w cząsteczkach kwasów huminowych wzajemnego stosunku frakcji hydrofilowych do hydrofobowych w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK. W warstwie powierzchniowej po 10 latach od zaprzestania stosowania gnojowicy w dawkach 50-200 m³·ha⁻¹ otrzymano KH charakteryzujące się wyższymi wartościami stosunku HIL/HOB w porównaniu z KH tych wariantów wyizolowanymi po zakończeniu I etapu doświadczenia. Najwyższymi wartościami stosunku HIL/HOB cechowały się KH wyizolowane z warstwy gleby 25-50 cm po zakończeniu II etapu doświadczenia (tab. 38, 39).

Tabela 38. Udział (%) frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach kwasów huminowych obliczony na podstawie analiz RP-HPLC

Table 38. Percentage of hydrophilic and hydrophobic fractions in humic acids molecules calculated from the RP-HPLC analysis

Wariant Treatment	Rok – Year											
	1989					1999						
	HIL	HOB-1	HOB-2	HOB-3	HIL/HOB	HIL/HOB ¹	HIL	HOB-1	HOB-2	HOB-3	HIL/HOB	HIL/HOB ¹
Warstwa gleby – Soil layer, 0-25 cm												
NPK*	27,3	4,3	46,7	21,7	0,375	0,462	27,4	4,6	46,3	21,6	0,378	0,472
G(25)**	28,8	4,0	48,0	19,2	0,405	0,488	27,3	4,3	48,1	20,4	0,375	0,461
G(50)**	25,2	3,4	45,5	25,8	0,337	0,402	26,9	3,7	48,2	21,2	0,368	0,441
G(100)**	22,3	2,9	50,2	24,6	0,286	0,336	23,5	3,2	47,5	25,7	0,308	0,365
G(200)**	20,4	2,3	50,1	27,2	0,256	0,293	22,3	2,5	50,7	24,5	0,287	0,330
Warstwa gleby – Soil layer, 25-50 cm												
NPK*	26,6	4,8	46,5	22,2	0,362	0,457	30,5	5,3	44,2	20,0	0,438	0,557
G(25)**	26,4	5,1	50,1	18,5	0,359	0,459	29,0	5,7	44,1	21,1	0,409	0,532
G(50)**	28,2	4,7	45,1	21,9	0,394	0,491	29,7	5,4	43,4	21,4	0,423	0,542
G(100)**	25,0	4,4	48,3	22,3	0,334	0,416	29,5	4,8	44,4	21,3	0,419	0,523
G(200)**	24,3	3,4	50,3	22,1	0,321	0,382	25,7	4,2	48,2	21,9	0,345	0,426

* wartości średnie dla NPK1-NPK4

average values for NPK1-NPK4

** wartości średnie z 4 kombinacji nawozowych (G1, G1+N, G2 i G2+N)

average values of four fertilization treatments (G1, G1+N, G2 and G2+N)

HIL/HOB = HIL/(HOB-1+HOB-2+HOB-3)

HIL/HOB¹ = (HIL + HOB-1)/(HOB-2+HOB-3)

Tabela 39. Wyniki analizy wariancji dla udziału (%) frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach kwasów huminowych
 Table 39. Results of variance analysis of the percentage of hydrophilic and hydrophobic fractions in humic acids molecules

Czynnik – Factor	HIL		HOB-1		HOB-2		HOB-3		HIL/HOB		HIL/HOB ¹	
	NIR	LSD =	NIR	LSD =	NIR	LSD =	NIR	LSD =	NIR	LSD =	NIR	LSD =
I czynnik: rok Factor I: year	1989	25,4	3,9	48,1	22,6	0,343	0,419	ni – ns	NIR	NIR	NIR	NIR
	1999	27,2	4,4	46,5	21,9	0,375	0,465		LSD = 1,39	LSD = 1,22	LSD = 0,026	LSD = 0,028
II czynnik: warstwa gleby Factor II: soil layer	0-25 cm	25,1	3,5	48,1	23,2	0,337	0,405	NIR	NIR	NIR	NIR	NIR
	25-50 cm	27,5	4,8	46,5	21,3	0,380	0,478	LSD = 1,75	LSD = 1,22	LSD = 0,026	LSD = 0,028	LSD = 0,028
III czynnik: sposób nawożenia Factor III: mode of fertilization	NPK	27,9	4,7	45,9	21,3	0,388	0,487		0,388	0,487	0,487	
	G(25)	27,9	4,8	47,6	19,8	0,387	0,485		0,387	0,485	0,485	
	G(50)	27,5	4,3	45,6	22,6	0,380	0,469	ni – ns	0,380	0,469	0,469	
	G(100)	25,1	3,8	47,6	23,5	0,337	0,410		0,337	0,410	0,410	
	G(200)	23,1	3,1	49,8	23,9	0,303	0,358		0,303	0,358	0,358	

Interakcje – Interactions:

HOB-1 – I/II, II/I – 0,07; II/III, III/II – 0,24, 0,39; HOB-2 – I/II, II/I – 1,73, 1,73; HIL/HOB¹ – I/II, II/I – 0,039; 0,039

Jak podają Woelki i in. [154], rozdział kwasów huminowych na frakcje hydrofilowe i hydrofobowe należy traktować bardziej umownie. Autorzy na podstawie rozdziału chromatograficznego kwasów huminowych wyodrębnili jedną frakcję hydrofilową i dwie hydrofobowe, które ponownie poddali obróbce chromatograficznej. Przebieg chromatogramów wyodrębnionych frakcji był bardzo zbliżony do przebiegu, jaki otrzymano dla cząsteczek kwasów huminowych przed dokonaniem rozdziału na frakcje. Frakcja hydrofilowa zawierała piki odpowiadające frakcjom hydrofobowym, a frakcje hydrofobowe zawierały dodatkowo piki związane z obecnością struktur o charakterze hydrofilowym. Jednak dla każdej z tych frakcji dominującym był pik, na podstawie którego dokonano rozdziału. Analiza widm w podczerwieni wyodrębnionych frakcji wykazała, że największym udziałem struktur alifatycznych, zawartością grup OH-alkoholowych i fenolowych oraz grup metoksyłowych charakteryzuje się frakcja hydrofobowa o dłuższym czasie retencji, a najmniejszym – frakcja hydrofilowa. Frakcja hydrofobowa o krótszym czasie retencji to frakcja o dużym udziale grup aminowych.

W tabelach 40-41 przedstawiono istotne wartości współczynników korelacji między udziałem frakcji hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach kwasów huminowych a składem pierwiastkowym KH, parametrami spektrometrycznymi w zakresie UV-VIS oraz wynikami analizy ^{13}C NMR. Udziały frakcji HIL oraz HOB-1 korelowały dodatnio z zawartością węgla i tlenu w cząsteczkach kwasów huminowych, z wartościami stosunku O/H oraz parametrem określającym stopień utlenienia wewnętrznego, z zawartością węgla połączeń aromatycznych i grup karboksylowych. Ujemną korelację otrzymano między udziałem tych frakcji a zawartością wodoru i azotu w cząsteczkach KH, wartościami stosunków H/C i N/C oraz $A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ i wartościami parametru $\Delta\log K$, a także z udziałem węgla występującego w połączeniach alifatycznych i węgla nierozłożonych struktur ligninowych. Udziały frakcji HOB-2 i HOB-3 korelowały z tymi samymi parametrami co frakcji HIL i HOB-1, ale ze znakiem przeciwnym (wyjątek dla HOB-3 – brak istotnej korelacji z zawartością tlenu w cząsteczkach KH i ich stopniem utlenienia wewnętrznego).

Na podstawie otrzymanych zależności korelacyjnych analizowane frakcje można podzielić na dwie grupy: do pierwszej zaliczono frakcję hydrofilową (HIL) i hydrofobową o najkrótszym czasie retencji (HOB-1), do drugiej – frakcje HOB-2 i HOB-3. Pewne kontrowersje budzi więc określanie frakcji HOB-1 mianem hydrofobowej, ponieważ wykazane zależności sugerują, że jest to frakcja zawierająca układy z przewagą właściwości hydrofilowych, stąd bardziej uzasadnione byłoby określanie jej jako frakcji hydrofilowej. Na podstawie otrzymanych zależności skorygowano sposób wyznaczania stosunku HIL/HOB uwzględniając w liczniku również udział frakcji HOB-1 ($\text{HIL}/\text{HOB}^1 = (\text{HIL} + \text{HOB1})/(\text{HOB-2} + \text{HOB-3})$), (tab. 38, 39). Powyższa zmiana pozwoliła na otrzymanie wyższych wartości współczynników korelacji z parametrami jakościowymi kwasów huminowych, wyznaczonymi na podstawie innych metod analitycznych (tab. 40, 41). Wartości stosunku HIL/HOB¹ korelowały ujemnie

między innymi z wartościami stosunków H/C, Cal/Car oraz udziałem węgla aromatycznych struktur ligninowych i parametrami spektrometrycznymi w zakresie UV-VIS, a dodatkowo – z wartościami stosunku O/H, stopniem utlenienia wewnętrznego oraz zawartością grup karboksylowych i węgla występującego w połączeniach aromatycznych (Car).

Tabela 40. Istotne wartości współczynników korelacji między właściwościami chromatograficznymi a składem pierwiastkowym kwasów huminowych ($\alpha = 0,05$)

Table 40. Significant correlation coefficients between chromatographic properties and elemental composition of humic acids ($\alpha = 0.05$)

Parametr Parameter	C	H	N	O	H/C	N/C	O/H	ω
HIL	0,729	-0,756	-0,556	0,602	-0,768	-0,630	0,688	0,665
HOB-1	0,848	-0,848	-0,661	0,641	-0,866	-0,751	0,782	0,699
HOB-2	-0,721	0,724	0,632	-0,569	0,744	0,683	-0,659	-0,606
HOB-3	-0,569	0,538	0,403	-*	0,579	0,488	-0,461	-
HIL/HOB	0,734	-0,761	-0,572	0,612	-0,774	-0,643	0,696	0,672
HIL/HOB ¹	0,792	-0,812	-0,629	0,643	-0,827	-0,705	0,746	0,702

* korelacja nieistotna przy $\alpha = 0,05$ – not significant correlation for $\alpha = 0.05$

Tabela 41. Istotne wartości współczynników korelacji między właściwościami chromatograficznymi a właściwościami optycznymi i udziałem wybranych połączeń węgla występujących w cząsteczkach kwasów huminowych ($\alpha = 0,05$)

Table 41. Significant correlation coefficients between chromatographic and optical properties of humic acids and the percentage of some carbon links in humic acids molecules ($\alpha = 0.05$)

Parametr Parameter	A _{2/4}	A _{2/6}	A _{4/6}	$\Delta\log K$	Cal	Car	Clig	C-COOH	Cal/Car
HIL	-0,851	-0,885	-0,909	-0,897	-0,613	0,631	-0,715	0,695	-0,613
HOB-1	-0,968	-0,958	-0,947	-0,972	-0,744	0,805	-0,796	0,709	-0,824
HOB-2	0,643	0,676	0,723	0,717	0,612	-0,587	0,664	-0,686	0,596
HOB-3	0,782	0,789	0,770	0,772	0,509	-0,545	0,545	-0,493	0,577
HIL/HOB	-0,842	-0,875	-0,900	-0,890	-0,616	0,640	-0,727	0,703	-0,654
HIL/HOB ¹	-0,892	-0,913	-0,930	-0,931	-0,676	0,712	-0,790	0,682	-0,726

Wartości współczynników korelacji upoważniają do stwierdzenia, że udział frakcji hydrofilowych (HIL oraz HOB-1) zwiększa się wraz ze zwiększeniem stopnia „dojrzałości” cząsteczek kwasów huminowych. Wyższym udziałem frakcji hydrofobowych (HOB-2 i HOB-3), a więc mniejszymi wartościami stosunku HIL/HOB¹ charakteryzują się cząsteczki kwasów huminowych o większym stopniu alifatyczności i mniejszej masie cząsteczkowej, zawierające więcej prostych struktur aromatycznych.

4. PODSUMOWANIE

Głównym celem badań było określenie wpływu wieloletniego nawożenia zróżnicowanymi dawkami gnojowicy na właściwości materii organicznej gleby lekkiej oraz jej roli w wymywaniu związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu gleby, a także ocena efektu następczego działania gnojowicy. Ocenę wpływu nawożenia gnojowicą na właściwości materii organicznej gleby lekkiej w wyniku jej bezpośredniego i następczego działania przeprowadzono w porównaniu z nawożeniem wyłącznie mineralnym (NPK).

Powszechnie wiadomo, że zawartość materii organicznej w glebach jest wynikiem równowagi procesów prowadzących do jej nagromadzenia i rozkładu, uzależnionych od zespołu naturalnych warunków środowiska, a także od czynników agrotechnicznych.

Wieloletnie nawożenie gnojowicą w dawkach 50-200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ w porównaniu z nawożeniem wyłącznie NPK powodowało zwiększenie zasobności gleby w materię organiczną (tab. 42). Wprowadzając do gleby 100 i 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ gnojowicy, co odpowiadało 3,36 i 6,72 t C·ha⁻¹·rok⁻¹, zapewniono wyraźną nadwyżkę Corg jeszcze po 10 latach od zaprzestania jej stosowania, a nawożenie 50 m³·ha⁻¹ gnojowicy (1,68 t C·ha⁻¹·rok⁻¹) utrzymywało zawartość próchnicy na poziomie jej zawartości w glebie wyjściowej – 7,9 g·kg⁻¹ (tab. 2); dla porównania – z dawką obornika 30 t·ha⁻¹ wnosi się do gleby średnio 2,66 t C·ha⁻¹ [95].

Tabela 42. Zawartość (g·kg⁻¹) oraz zasoby (t·ha⁻¹) węgla organicznego w warstwie 0-25 cm gleby nawożonej wyłącznie NPK oraz różnymi dawkami gnojowicy
Table 42. Content (g·kg⁻¹) and stock (t·ha⁻¹) of organic carbon in the 0-25 cm soil layer fertilized only with minerals (NPK) and fertilized with different doses of slurry

Nawożenie Fertilization	Corg wniesiony z gnojowicą TOC introduced with slurry t·ha ⁻¹ ·rok ⁻¹	Zawartość węgla – Carbon content					
		Po 17 latach stosowania gnojowicy After 17 years of slurry application			Po 10 latach od zaprzestania nawożenia gnojowicą 10 years since slurry application was stopped		
		g·kg ⁻¹	t·ha ⁻¹	%	g·kg ⁻¹	t·ha ⁻¹	%
NPK	0	7,6	22,8	100	6,2	18,6	82
G(25)	0,84	8,0	24,0	105	6,7	20,1	88
G(50)	1,68	10,4	31,2	137	7,7	23,1	101
G(100)	3,36	11,9	35,7	157	9,1	27,3	120
G(200)	6,72	17,4	52,2	229	12,2	36,6	161

Nawożenie gnojowicą zwiększyło zawartość najbardziej mobilnej frakcji węgla organicznego (EWO). W warunkach stosowanego nawożenia i zmianowania istotne zwiększenie zawartości węgla organicznego ekstrahowanego chlorkiem wapnia, w porównaniu z jego zawartością w glebie nawożonej wyłącznie NPK, otrzymano po zastosowaniu gnojowicy w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹, a podwyższona zawartość EWO utrzymywała się jeszcze 10 lat po zaprzestaniu jej stosowania w dawce 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹. Zwiększenie zawartości EWO nie skutkowało jednak zwiększeniem udziału tej frakcji węgla w puli całkowitego węgla organicznego. Można więc przyjąć, że udział frakcji EWO jest charakterystyczny dla próchnicy danego typu gleby, wytworzonej w warunkach określonego zmianowania i nawożenia.

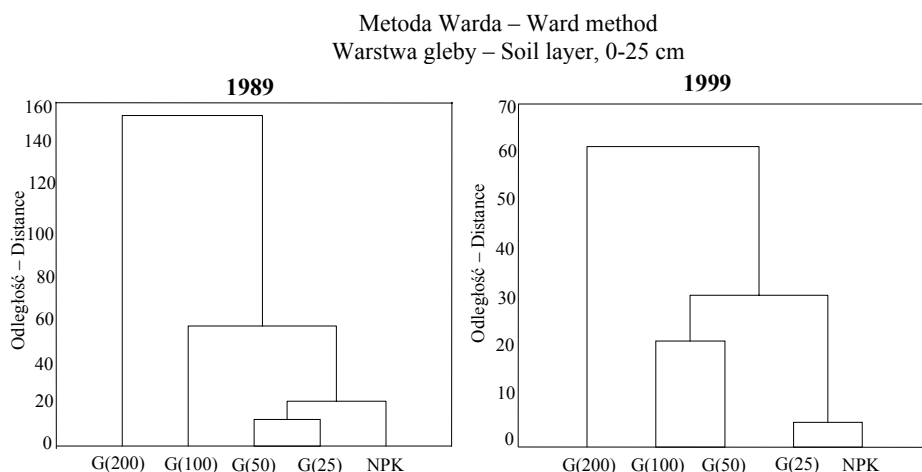
Przy stosowaniu gnojowicy ważna jest obserwacja zmian zawartości azotu, gdyż często spotyka się opinie, że wprowadzony z gnojowicą do gleby azot, niewykorzystany przez rośliny, w większości ulega wymyciu lub ulatnia się do atmosfery, a tylko niewielka jego ilość pozostaje w glebie. Nawożenie gnojowicą zwiększyło od około 27 do 108% zawartość azotu ogółem w warstwie powierzchniowej gleby, a w efekcie następczym, zawartość azotu w glebie nawożonej wcześniej gnojowicą w dawkach 50-200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ była od 29 do 105% wyższa w porównaniu z zawartością tego składnika w glebie nawożonej wyłącznie NPK.

Gleba nawożona 100 i 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ gnojowicy – w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK – zawierała więcej azotu ekstrahowanego chlorkiem wapnia (ENt), a dawki te były wystarczające dla utrzymania podwyższonej zawartości ENt jeszcze 10 lat po zaprzestaniu nawożenia gnojowicą. Parametr ENt wydaje się być ważnym wskaźnikiem oceny jakości materii organicznej gleb, szczególnie ze względu na ewentualne straty azotu, związane z jego ulatnianiem i wymywaniem w głąb profilu glebowego. Należy jednak pamiętać, że oznaczona zawartość ENt jest nie tylko związana z bezwzględną zawartością w glebie łatwo dostępnych form azotu, ale jest również konsekwencją stosowanej procedury ekstrakcji.

Glebę nawożoną gnojowicą, w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie nawozami mineralnymi, cechowała wyższa zawartość frakcji węgla kwasów huminowych i fulwowych oraz z reguły wyższa wartość stosunku C_{KH}/C_{KF}, co jest konsekwencją większego udziału frakcji kwasów huminowych niż fulwowych. Wykazano, że wysokie wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} utrzymują się po 10 latach od zaprzestania stosowania gnojowicy w glebie nawożonej wcześniej jej wysokimi dawkami. Nawożenie gnojowicą wprawdzie zmienia bezwzględną zawartość poszczególnych frakcji próchnicy, ale nie zmienia w sposób istotny ich udziału, wyrażonego w procentach całkowitego węgla organicznego. Nie stwierdzono również statystycznie udowodnionych różnic wartości stosunku azotu frakcji kwasów huminowych do azotu frakcji kwasów fulwowych (N_{KH}/N_{KF}) między glebą nawożoną gnojowicą a glebą nawożoną wyłącznie NPK, co sugeruje, że gnojowica jest nawozem, który nie narusza drastycznie ustalonej równowagi systemu glebowego.

Przeprowadzona analiza statystyczna nie wykazała zasadniczo wpływu sposobu aplikacji gnojowicy (co roku lub w skompensowanej dawce co dwa lata, bez i z dodatkiem azotu mineralnego) na właściwości materii organicznej badanej gleby. W pewnym zakresie wydaje się to być rozbieżne z tezą Apfelthalera [3], który stwierdził, że tempo przemian związków organicznych jest większe przy wielokrotnym stosowaniu małych dawek gnojowicy niż przy wprowadzaniu do gleby jednorazowo dużych dawek tego nawozu.

Na podstawie przedstawionych zależności przeprowadzono analizę skupień, która pozwala na ustalenie podobieństw obiektów (ocena odległości Euklidesowej) badań na podstawie ich cech charakterystycznych. Obiekty o podobnych właściwościach lokalizowane są na dendrogramach w jednorodnych grupach. Do analizy skupień, której wyniki przedstawiono na rysunku 21, wykorzystano następujące parametry: wartość pH gleby, zawartość węgla organicznego, azotu ogółem, ekstrahowalnego węgla organicznego, ekstrahowalnego azotu ogółem, wartości stosunku C_{KH}/C_{KF} , oraz N_{KH}/N_{KF} , a więc parametry charakteryzujące ilość i jakość materii organicznej gleby. Na podstawie otrzymanych dendrogramów stwierdzono, że stosowanie wysokich dawek gnojowicy modyfikuje istotnie podstawowe właściwości próchnicy gleby lekkiej. Również wysokie dawki gnojowicy zapewniają długoletni efekt następstwa jej działania. Dawka $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ jest optymalna dla stabilizacji badanego systemu glebowego, natomiast stosowanie dawki $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ najwyraźniej i w sposób długotrwały zmienia właściwości materii organicznej.

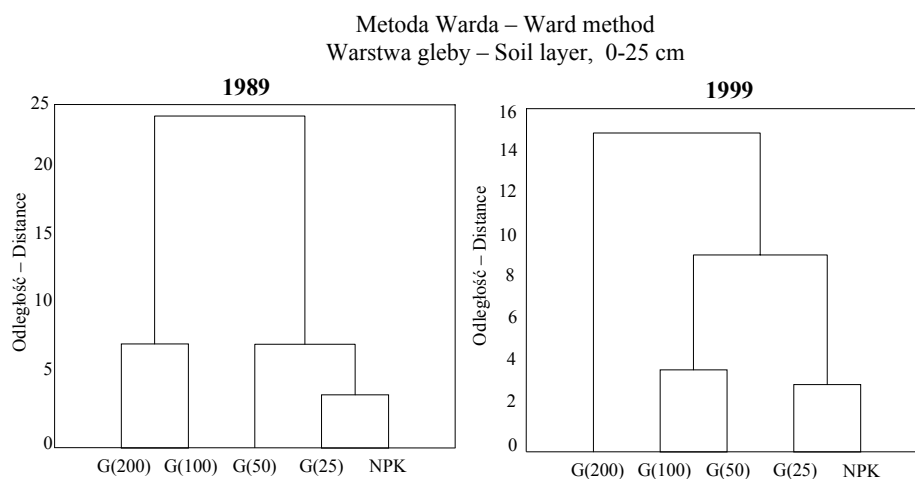


Rys. 21. Wyniki analizy skupień wyznaczone na podstawie parametrów określających podstawowe właściwości gleby

Fig 21. Cluster analysis based on parameters determining fundamental soil properties

Po zastosowaniu do analizy skupień wybranych właściwości kwasów huminowych otrzymano zależności prowadzące do niemal identycznych wnio-

sków. Można więc sądzić, że w danych warunkach siedliskowych właściwości kwasów huminowych są konsekwencją stosowanych zabiegów agrotechnicznych (rys. 22). Kwasy huminowe wydzielone z gleby nawożonej gnojowicą w dawkach od 50 do 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ istotnie różniły się parametrami jakościowymi w porównaniu z kwasami huminowymi gleby nawożonej wyłącznie NPK, a dawka 25 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ zarówno w bezpośrednim jej działaniu, jak i w następczym wpływała na właściwości KH podobnie jak nawożenie mineralne. Analiza dendrogramów (rys. 22) dokumentuje również wpływ wcześniejszego wieloletniego nawożenia gnojowicą w dawkach 50-200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ na parametry jakościowe otrzymanych kwasów huminowych oraz wskazuje, że efekt następczy jest najbardziej widoczny w wyniku wcześniejszego stosowania dawki 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$.



Rys. 22. Wyniki analizy skupień kwasów huminowych, wyznaczone na podstawie następujących parametrów: C, H/C, N/C, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, Car, Clig, HIL, HOB-2, HIL/HOB¹ oraz Cal/Car

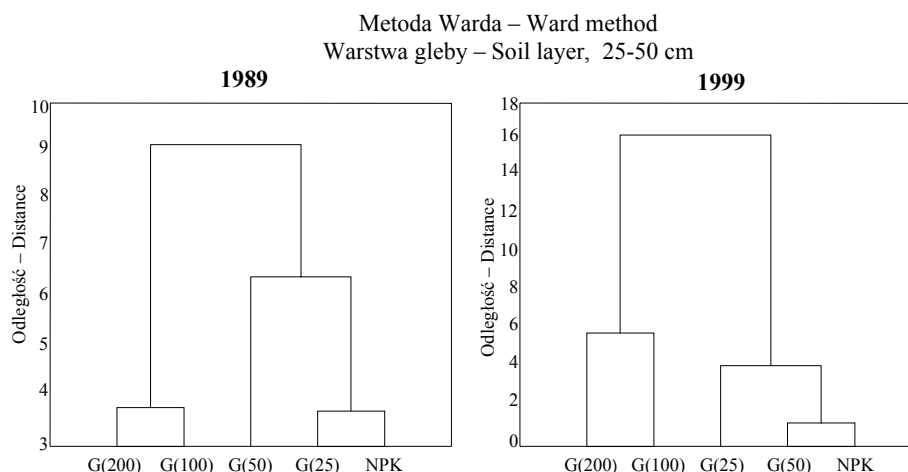
Fig. 22. Cluster analysis of humic acids determined based on the following parameters: C, H/C, N/C, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, Car, Clig, HIL, HOB-2, HIL/HOB¹ and Cal/Car

Stosowanie gnojowicy na ogół budzi szereg kontrowersji, ze względu na możliwość przemieszczania się jej składników w głąb profilu glebowego. Nawożenie gnojowicą, w porównaniu ze stosowanym nawożeniem mineralnym, powodowało zwiększenie wartości pH gleby oraz istotne zwiększenie zawartości Corg, ale tylko w warstwie 25-50 cm. Dodatkowo w wyniku stosowania wysokich dawek gnojowicy (100 i 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) stwierdzono wzbogacenie tej warstwy w ekstrahowalny węgiel organiczny. Rozmieszczenie azotu ogółem oraz ENt w warstwach od 25 do 100 cm nie zależało od rodzaju stosowanego nawozu (gnojowica, NPK). Przedstawione zależności sugerują, że nawożenie gnojowicą decyduje głównie o migracji organicznych związków węgla w głąb profilu gleby, natomiast w porównaniu z zastosowanym nawożeniem mineral-

nym nie zwiększa wymywania związków azotu, co nie oznacza, że nawożenie gnojowicą nie wzbogaca głębszych warstw gleby w związki azotu.

Warstwa 25-50 cm gleby nawożonej wysokimi dawkami gnojowicy charakteryzowała się wyższą zawartością węgla frakcji kwasów huminowych, jak i węgla kwasów fulwowych oraz wyższymi wartościami stosunku C_{KH}/C_{KF} , w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK, co oznacza, że wraz z gnojowicą wprowadza się do gleby substancje organiczne bogatsze w związki sprzyjające zwiększaniu zawartości frakcji kwasów huminowych.

Zastosowanie analizy skupień do parametrów jakościowych KH wydzielonych z próbek pobranych z warstwy 25-50 cm, niezależnie od terminu ich pobrania, pozwoliło na wydzielenie dwóch grup tych kwasów (rys. 23). W pierwszej grupie znalazły się KH wariantów NPK, G(25) i G(50), drugą grupę stanowiły KH wariantów G(100) i G(200). Po zastosowaniu gnojowicy w dawkach 100 i 200 $m^3 \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ właściwości kwasów huminowych w warstwie 25-50 cm są więc istotnie modyfikowane zarówno w wyniku jej bezpośredniego, jak i następczego działania, co jest konsekwencją migracji do warstwy 25-50 cm związków organicznych wprowadzonych do gleby z gnojowicą.



Rys. 23. Wyniki analizy skupień kwasów huminowych, wyznaczone na podstawie następujących parametrów: C, H/C, N/C, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, Car, Clig, HIL, HOB-2, HIL/HOB¹ oraz Cal/Car

Fig. 23. Cluster analysis of humic acids determined based on the following parameters: C, H/C, N/C, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$, Car, Clig, HIL, HOB-2, HIL/HOB¹ and Cal/Car

Analiza podstawowych parametrów jakościowych kwasów huminowych wykazała znaczny wpływ nawożenia gnojowicą na ich właściwości, podczas gdy wieloletnie nawożenie wyłącznie nawozami mineralnymi nie powodowało istotnych zmian właściwości kwasów huminowych w latach objętych badaniami. W wyniku stosowania gnojowicy w cząsteczkach KH zwiększył się udział struktur aromatycznych głównie pochodzenia ligninowego oraz zawartość grup

metoksylowych, OH-fenolowych i alkoholowych. W cząsteczkach kwasów huminowych wyizolowanych z gleby nawożonej gnojowicą, w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK, zaobserwowano również nieznaczne zwiększenie zawartości wodoru i zmniejszenie zawartości węgla, jak i zmniejszenie wartości stopnia utlenienia wewnętrznego. Konsekwencją tych zmian było zwiększenie wartości współczynników absorpcji ($A_{2/4}$, $A_{2/6}$, $A_{4/6}$ oraz $\Delta \log K$) wskazujących, że kwasy huminowe powstające w glebie z materiału organicznego wprowadzonego z gnojowicą posiadają niski stopień humifikacji. Intensywność zmian zachodzących w cząsteczkach kwasów huminowych zależała od dawki gnojowicy, jaką wprowadzano do gleby.

Jak już wykazano wcześniej (rys. 23), właściwości kwasów huminowych warstwy 25-50 cm były również determinowane ilością materii organicznej wprowadzonej do gleby wraz z gnojowicą. Kwasy huminowe warstwy gleby 25-50 cm, niezależnie od stosowanego sposobu nawożenia (gnojowica, NPK), charakteryzowały się wyższym stopniem humifikacji w porównaniu z kwasami huminowymi warstwy powierzchniowej gleby, co jest głównie konsekwencją mniejszej ilości materii organicznej dostającej się do głębszych warstw gleby.

Na podstawie przeprowadzonej analizy chromatograficznej wyodrębniono dwie główne frakcje kwasów huminowych: hydrofilową, której udział wynosił średnio około 26%, i hydrofobową. W cząsteczkach KH gleby nawożonej wysokimi dawkami gnojowicy, w porównaniu z KH gleby nawożonej wyłącznie NPK, stwierdzono istotnie wyższy udział frakcji hydrofobowej i mniejszy hydrofilowej, w konsekwencji kwasy te charakteryzowały się niższymi wartościami stosunku HIL/HOB¹.

Tabela 43. Wartości współczynników korelacji między wybranymi parametrami jakościowymi określającymi właściwości kwasów huminowych ($\alpha = 0,05$)

Table 43. Correlation coefficients between some qualitative parameters describing humic acids properties ($\alpha = 0.05$)

Parametr Parameter	N/C	ω	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	Clig	Cal/Car	C-COOH	HIL/HOB ¹
H/C	0,876	-0,811	0,841	0,846	0,892	0,909	-0,669	-0,827
	N/C	-0,605	0,667	0,668	0,810	0,901	-0,516	-0,705
		ω	-0,682	-0,710	-0,775	-0,680	0,633	0,702
			$A_{2/6}$	0,987	0,784	0,769	-0,692	-0,913
				$A_{4/6}$	0,796	0,749	-0,733	-0,930
					Clig	0,843	-0,703	-0,790
						Cal/Car	-0,633	-0,726
							C-COOH	0,682

Istotne wartości współczynników korelacji między parametrami jakościowymi kwasów huminowych wyznaczonymi na podstawie składu pierwiastkowego, właściwości spektrometrycznych w zakresie UV-VIS, analizy spektroskopowego rezonansu magnetycznego ^{13}C i wartościami stosunku HIL/HOB¹ wskazują, że stosunek HIL/HOB¹ może być parametrem wykorzystanym do oceny właściwości kwasów huminowych (tab. 43).

Generalnie przyjmuje się, że gnojowica jest nawozem działającym podobnie jak nawozy mineralne tak pod względem efektywności, jak i okresu działania. Ulega ona intensywnemu rozkładowi bezpośrednio po wprowadzeniu do gleby, stąd też raczej nie mówi się o jej długoterminowym oddziaływaniu na właściwości materii organicznej gleb. Z przeprowadzonych badań wynika, że materia organiczna gnojowicy jest relatywnie odporna na rozkład w glebie, bardziej niż sądzono dotychczas. Nawet po 10 latach po zaprzestaniu stosowania gnojowicy w warstwie gleby 0-25 cm stwierdzono istotnie wyższą zawartość próchnicy w porównaniu z jej zawartością w glebie przed rozpoczęciem doświadczenia. Efekt ten obserwuje się w glebie nawożonej uprzednio przez 17 lat gnojowicą w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹, co odpowiada wprowadzeniu rocznie co najmniej 5,8 t·ha⁻¹ materii organicznej. Za optymalną dawkę gnojowicy stosowaną corocznie można uznać 50 m³·ha⁻¹. Regularne stosowanie tej dawki zwiększa zawartość próchnicy w glebie, nie powodując jednocześnie istotnej migracji związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu gleby lekkiej. W warunkach niedoboru nawozów naturalnych, coroczne stosowanie gnojowicy w dawce 25 m³·ha⁻¹ odpowiadającej pod względem zawartości materii organicznej około 10 t obornika, zabezpiecza bezdeficytowy bilans materii organicznej. W sytuacjach koniecznych może być dopuszczalne stosowanie większych dawek (do 100 m³·ha⁻¹·rok⁻¹), pod warunkiem bieżącej kontroli stanu gleby, a szczególnie zawartości Corg i Nt w warstwie 25-50 cm. Stosowanie gnojowicy w dawce 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ jest niedopuszczalne przede wszystkim ze względu na właściwości materii organicznej gleb lekkich i możliwość migracji azotu oraz organicznych związków węgla do głębszych warstw profilu gleb.

5. WNIOSKI

1. Wieloletnie stosowanie dawki $25 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ gnojowicy bydłowej powodowało stabilizację, a dawki $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ i wyższych – wzbogacenie gleby lekkiej w próchnicę.
2. Ze względu na żyzność gleb i ochronę środowiska dawką optymalną, nie powodującą istotnej migracji związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu gleby, była dawka $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a niedopuszczalną – dawka $200 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$.
3. Próchnica gleby nawożonej gnojowicą charakteryzowała się wyższą wartością stosunku C_{KH}/C_{KF} , a kwasy huminowe zawierały więcej aromatycznych struktur ligninowych oraz grup metoksylowych, cechowały się także wyższymi wartościami współczynników absorpcji w porównaniu z materią organiczną gleby nawożonej wyłącznie nawozami mineralnymi.
4. Zawartość mobilnych frakcji węgla i azotu w warstwie powierzchniowej gleby zwiększała się wraz z dawką gnojowicy i była związana z całkowitą zawartością Corg i Nt w glebie. Udział frakcji EWO w puli Corg był niezmienny, co świadczy o tym, że jest związany z czynnikami siedliskowymi i stanowi frakcję charakterystyczną dla danego typu próchnicy.
5. Nawożenie gnojowicą powodowało tworzenie w warstwach gleby od 0 do 50 cm kwasów huminowych o większym udziale frakcji hydrofobowych, które charakteryzują się większym udziałem struktur alifatycznych, mniejszą wartością stopnia utlenienia wewnętrznego oraz wyższymi wartościami współczynników absorpcji w zakresie UV-VIS w porównaniu z frakcją hydrofilową.
6. Wieloletnie nawożenie gnojowicą w dawkach powyżej $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ powodowało efekt następczy, przejawiający się wyższą zawartością Corg w glebie oraz zróżnicowaniem właściwości kwasów huminowych jeszcze 10 lat po zaprzestaniu nawożenia gnojowicą w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie nawozami mineralnymi.

Moje zainteresowanie problematyką dotyczącą próchnicy gleb zawdzięczam Panu Prof. dr. hab. Sławomirowi Gonetowi, któremu składam serdeczne podziękowania za naukową opiekę na wszystkich etapach mojej dotychczasowej pracy zawodowej.

Dziękuję Panu Prof. dr. hab. Czesławowi Maćkowiakowi z IUNG w Puławach za udostępnienie próbek gleby do badań oraz Panu Prof. dr. hab. Franciszkowi Rudnickiemu z ATR w Bydgoszczy za konsultacje dotyczące opracowania statystycznego wyników.

AUTORKA

LITERATURA

- [1] Angers D.A., Bissonnette N., Legere, A., Samson N., 1993. Microbial and biochemical changes induced by rotation and tillage in a soil under barley production. *Can. J. Soil Sci.* 73, 39-50.
- [2] Aoyama M., Kumakura N., 2001. Quantitative and qualitative changes of organic matter in an Ando soil induced by mineral fertilizer and cattle manure applications for 20 years. *Soil Sci. Plant Nutr.* 47 (2), 241-252.
- [3] Apfelthaler R., 1975. Transformation of ^{15}N ammonium nitrogen in the system pig liquid manure-straw-soil. Studies about humus. Transaction of the International Symp. Humus et Planta, Praha, 15.
- [4] Asmar F., Eiland F., Nielsen N.E., 1994. Effect of extracellular-enzyme activities on solubilization rate of soil organic nitrogen. *Biol. Fert. Soils* 17, 32-38.
- [5] Asmus F., Görlitz H., 1978. Einfluss organischer und mineralischer Düngung auf die organische Substanz und den Stickstoffgehalt einer Tiefnahmprobe. *Arch. Acker- u. Pflbau u. Bodenkd.* 22 (2), 123-129.
- [6] Asmus F., Görlitz H., Klocke M., 1982. Wirkung langjähriger hoher Güllegaben auf Pflanzen und Boden in Futterbaufruchtfolgen. *Arch. Acker- u. Pflbau u. Bodenkd.*, 26 (11), 725-732.
- [7] Asmus F., Herrmann V., Lange H., Specht G., 1975. Einsatz der Gülle in der Pflanzenproduktion. *Fortschrittsberichte für die Land, Forst und Nahrungswirtschaft. Akad. Landwirtschaft. Wiss.* 13, 9/10.
- [8] Borowiec J., 1992. Wpływ nawożenia gnojowicą na skład i właściwości chemiczne piaszczystych gleb łąkowych. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2, AR Szczecin*, 103-109.
- [9] Bouwman A.F., 1990. Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and atmosphere. [In:] *Soil and the Greenhouse Effect*, A.F. Bouwman (ed.), John Wiley, New York, 61-127.
- [10] Campbell C.A., Schnitzer M., Stewart J.W.B., Biederbeck V.O., Selles F., 1986. Effect of manure and P fertilizer on properties of Black Chernozem in southern Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 66, 601-613.
- [11] Chang C., Cho C.M., Janzen H.H., 1998. Nitrous oxide emissions from long-term manured soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 677-682.
- [12] Chefetz B., Tarchitzky J., Benny N., Hatcher P.G., Boriatynski J., Chen Y., 1998. Characterization and properties of humic substances originating from an activated sludge wastewater treatment plant. [In:] *Humic Substances: Structures, Properties and Uses*, G. Davies, E.A. Ghabbour (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 69-78.
- [13] Christie P., 1987. Some long-term effects of slurry on grassland. *J. Agric. Sci. Camb.* 108, 529-541.
- [14] Ciecko Z., Rogalski L., Jankowski A., 1992. Wpływ gnojowicy trzody chlewnej na plonowanie runi łąkowej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1, AR Szczecin*, 144-148.

- [15] Cieślęwicz J., 1999. Parametry jakościowe kwasów huminowych osadów dennych jezior o zróżnicowanym zagospodarowaniu zlewni. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz.
- [16] Clayton H., I.P. McTaggart., Parker J., Swan L., Smith K.A., 1997. Nitrous oxide emissions from fertilised grassland: A 2-year study of the effects of N fertiliser form and environmental conditions. *Biol. Fertil. Soils* 25, 252-260.
- [17] Clemens J., Huschka A., 2001. The effect of biological oxygen demand of cattle slurry and soil moisture on nitrous oxide emissions. *Nut. Cycl. Agroec.* 59, 193-198.
- [18] Cocozza C., Miano T., 2002. Structural resolution of metal-humic acids interactions through deconvolution FT-IR spectroscopy. [In:] Proc. 11th IHSS Meeting, Boston, USA, 264-266.
- [19] Dechnik I., Chmielewska B., 1988. Wpływ nawożenia obornikiem i odpadami organicznymi monokultury żyta na przemiany związków próchnicznych w glebie. *Rocz. Glebozn.* XXXIX (4), 199-209.
- [20] Dechnik I., Filipek T., Łabuda S., 1989. Zawartość kilku form azotu w glebie w warunkach stosowania nadmiernych ilości gnojowicy. *Fragm. Agronom.* 3 (23), 85-92.
- [21] Dębska B., 1996. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w glebie w procesie rozkładu mieszanki owies-wyka stosowanej jako nawóz zielony. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 62, 107-114.
- [22] Dębska B., 1997. The effect of green manure on the properties of soil humic acids. [In:] *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (eds), PTSH Wrocław, 315- 321.
- [23] Dębska B., 2003. Rola resztek pozbiorowych w kształtowaniu żyzności gleb. [W:] *Substancje humusowe w glebach i nawozach*, B. Dębska, S.S. Gonet (red.), 105-121.
- [24] Dębska B., Gonet S.S., 2002. Wpływ zmianowania oraz nawożenia obornikiem i azotem na zawartość węgla rozpuszczalnego w glebie płowej. *Nawozy i Nawożenie* 1, 209-216.
- [25] Dębska B., Gonet S.S., Maćkowiak Cz., 2002. Wpływ nawożenia na zawartość rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) w glebie. [W:] *Odpady organiczne a ochrona i produktywność agrocenozy*, PTG Lublin, 44-45.
- [26] Dębska B., Grzelakowska A., Zaujec A., 2001. Capillary electrophoresis of humic acids extracted from humified plant materials. *Humic Subst. Ecosys.* 4, 29-34.
- [27] Dębska B., Zaujec A., Gonet S.S., 1996. Physico-chemical characteristics of humic acids formed during decomposition of plant residues. *Zbornik VSP, Nitra*, 112-116.
- [28] Dragun W., Sieradzki T., 1980. Wykorzystanie gnojowicy na użytkach zielonych. [W:] *Wykorzystanie w rolnictwie ścieków, osadów ściekowych i gnojowicy*, SITWM, Wrocław.

- [29] Dziadowiec H., 1979. Zmiany energetyczne towarzyszące humifikacji ściółek leśnych. *Studia Soc. Sci. Toruniensis, Sect. D, Botanica* 11, 1.
- [30] Dziadowiec H., 1992. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. ODR Przysiek.
- [31] Dziadowiec H., Gonet S.S., 1999. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. PTG Warszawa.
- [32] Dziadowiec H., Jonczak J., Czarnecki A., Kejna M., 2003. Wieloletnia dynamika zawartości węgla organicznego w poziomie ornopróchnicznym gleb intensywnie rolniczo użytkowanych. [W:] *Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego*, W. Bochenek, E Gil (red.). IOŚ, Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania PAN, Stacja Naukowa Badawcza, 166-172.
- [33] Dzieńka S., Piskier T., 1992. Wpływ masy organicznej i gnojowicy na chemiczne właściwości gleby lekkiej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2*, AR Szczecin, 110-116.
- [34] Einland F., 1981. Organic manure in relation to microbiological activity in soil. 16th Colloquium of the International Potash Institute. *Agricultural Yield Potentials in Continental Climates*, Warszawa, 137-146.
- [35] Gonet S.S., 1989. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. *Wyd. Uczeln. ATR Bydgoszcz, Rozprawy* 33.
- [36] Gonet S.S., 1993. Stan humusu w glebach wieloletnich statycznych doświadczeń nawozowych. *Proc. Int. Symp. Long-term Static Fertilizer Experiments. Zesz. Nauk. AR Kraków, Rolnictwo* 37, 39-50.
- [37] Gonet S.S., Dębska B., 1993. Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 241-248.
- [38] Gonet S.S., Dębska B., 1998. Properties of humic acids developed during humification process of post-harvest plant residues. *Environ. Int.* 24 (5/6), 603-608.
- [39] Gonet S.S., Dębska B., 1999. Properties of humic acids produced during decomposition of plant residues in soil. *Rostlinna Vyroba* 45 (10), 455-460.
- [40] Gonet S.S., Dębska B., Pakuła J., 2002. Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w glebach i nawozach organicznych. PTSH Wrocław.
- [41] Gonet S.S., Dębska B., Zaujec A., Tobiasova E., 2002. Properties of humus from soils incubated with post-harvest residues. [In:] 11th IHSS Meeting, Boston, USA, 345-347.
- [42] Gonet S.S., Wegner K., 1990. Wpływ nawożenia na próchnicę gleb. *Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo* LIII, 127-135.
- [43] Gonet S.S., Wegner K., 1993. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą trzody chlewnej, obornikiem i NPK na właściwości kwasów huminowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 409, 244-249.
- [44] 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.

- [45] Gonet S.S., Zaujec A., Dębska B., 1992. Chemiczna charakterystyka produktów rozkładu resztek roślinnych w glebie. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 306-313.
- [46] Görlitz H., 1974. *Düngungsempfehlungen für den effektiven Einsatz der organischen Dünger*. *Akad. Landwirtschaftswiss.*, 84.
- [47] Görlitz H., Breternitz R., Asmus F., 1981. Zur Gülledüngung zu Zuckerrüben im Winter und Frühjahr. *Arch. Acker-u. Pflbau u. Bodenk.* 25(12), 789-797.
- [48] Granli T., Bockman O.C., 1994. Nitrous oxide from agriculture. *Norwegian J. Agric. Sci. Suppl.* 12, 1-128.
- [49] Hadas A., Feigenbaum S., Sofer M., Molina J.A.E., Clapp C.E., 1993. Decomposition of nitrogen – 15 labeled wheat and cellulose in soil modeling tracer dynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 996-1010.
- [50] Harasimowicz-Hermann G., 1992. Reakcja pszenicy ozimej na nawożenie gnojowicą i gnojówką stosowane w przedplonie przy uprawie lucerny mieszańcowej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2*, AR Szczecin, 216-222.
- [51] Harasimowicz-Hermann G., 2002. Wpływ mikroelementów na plon łubinu żółtego i seradeli, wartość następczą stanowiska dla pszenicy ozimej oraz wybrane elementy żyzności gleby. *Wyd. Uczeln. ATR Bydgoszcz, Rozprawy 106*.
- [52] Hashimoto H., Obama S., Tsuji T., 1971. Effects of long-term application of barnyard manure upon the soil fertility of humus-rich volcanic ash soil. *Bull. Kyushu Natl. Agric. Exp. Stn.*, 16, 25-61.
- [53] Hayes M.H.B., 1998. Humic substances: progress towards more realistic concepts of structures. [In:] *Humic Substances: Structures, Properties and Uses*, G. Davies, E.A. Ghabbour (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29.
- [54] Hirose A., Ishii D., 1986. Reversed-phase micro-column liquid-chromatographic separation of fulvic acids. *J. High Resolut. Chromat.* 9, 533-534.
- [55] Hoffman H., 1975. Gülle im Ackerbau. *Landtechnik*, 30, 3.
- [56] Jarecki M., Meller E., 1992. Porównanie działania obornika i gnojowicy stosowanych wraz z nawozami mineralnymi na zawartość przyswajalnych form P, K i Mg w glebie lekkiej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 81-88.
- [57] Jarecki M., Krzywy E., Wołoszyk Cz., 1992. Porównanie działania obornika i gnojowicy na plon i skład chemiczny bulw ziemniaka. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 103-107.
- [58] Kalembasa D., 2000. Charakterystyka wermikompostów i ich przemiany w utworach piaszczystych. *AP Siedlce, Rozprawy 59*.
- [59] Kalembasa D., Kalembasa S., Amberger A., 1999. Spectroscopic characterisation of organic compounds extracted from slurries by 0,1 M NaOH. *Humic Subst. Ecosys.* 3, 55-57.

- [60] Kania R., Kalembasa D., Kalembasa S., 1993. Wpływ dawek gnojowicy trzody chlewnej i nawożenia mineralnego na plon i skład chemiczny kukurydzy. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 409, 237-243.
- [61] Kaszubiak H., Muszyńska M., 1980. Wpływ gnojowicy oraz mineralnych nawozów azotowych na zawartość i straty azotu i węgla w glebie. *Zesz. Nauk. AR Poznań*, 47-57.
- [62] Koc J., 1989. Zawartość składników nawozowych w gnojowicy. *Rocz. Glebozn.*, XL (1), 269-278.
- [63] Koc J., 1990a. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą gleby lekkiej na plonowanie roślin. *Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo* 53, 95-102.
- [64] Koc J., 1990b. Wpływ 8-letniego nawożenia gnojowicą świńską na zawartość związków próchnicznych w glebie. *Rocz. Glebozn.* XLI (1/2), 83-91.
- [65] Koc J., 1992. Porównanie wpływu pięciu systemów nawożenia organiczno-mineralnego na fizykochemiczne właściwości gleby lekkiej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2, AR Szczecin*, 41-46.
- [66] Koc J., 1996. Wpływ wieloletniego stosowania gnojowicy na żyzność i produktywność gleby ciężkiej. Cz. II. Właściwości gleby. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 62, 225-232.
- [67] Kononova M.M., 1968. Substancje organiczne gleby i ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL Warszawa.
- [68] Kononova M.M., Aleksandrova I.V., 1973. Formation of humic acids during plant residue humification their nature. *Geoderma* 9, 157-164.
- [69] Koper J., 1996. Zmiany zawartości fosforu związków organicznych i jego frakcji w glebie wywołane wieloletnim nawożeniem organicznym. *Wyd. Uczeln. ATR Bydgoszcz, Rozprawy* 75.
- [70] Koriath H., Asmus F., Lange H., 1972. Rationeller Einsatz der organischen Dünger in der kooperativen. *Pflanzenproduktion. Feldwirtschaft.* 6, 264-266.
- [71] Kowaliński S., Drozd J., Licznar M., Strączyńska S., 1985. Zmiany niektórych właściwości fizykochemicznych i chemicznych gleby lekkiej nawożonej gnojowicą. *Rocz. Glebozn.* XXXIV (3), 133-143.
- [72] Krzywy E., Grześkowiak A., 1988. Wpływ nawożenia gnojowicą bydłęcą na zawartość węgla organicznego i azotu ogółem w glebie brunatnej kwaśnej. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2, AR Szczecin*, 133-142.
- [73] Krzywy E., Grześkowiak A., 1992. Działanie gnojowicy bydłowej i nawozów mineralnych na plony stokłosa uniolowatej oraz na właściwości gleby brunatnej kwaśnej. *Rocz. Glebozn.* XXXVIII (4), 145-153.
- [74] Kukurenda H., Maćkowiak Cz., 1988. Wpływ gnojowicy bydłowej na reprodukcję substancji organicznej w glebie. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 2, AR Szczecin*, 174-184.
- [75] Kumada K., 1987. Chemistry of soil organic matter. *Developments in Soil Science* 17, Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier Amsterdam.
- [76] Kurzweg W., Winkler K., 1976. Problemy gospodarki gnojowicą. PWRiL Warszawa.
- [77] Kutera J., 1994. Gospodarka gnojowicą. AR Wrocław.

- [78] Kutera J., 1999. Gospodarka płynnymi odchodami zwierzęcymi w fermach bydła i trzody chlewnej. *Post. Nauk Roln.* 1, 96-103.
- [79] Linn D.M., Doran J.W., 1984. Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1267-1272.
- [80] Liu X., Ryan D.K., 1997. Analysis of fulvic acids using HPLC/UV coupled to FT-IR spectroscopy. *Environ. Technol.* 18 (4), 417-423.
- [81] Lombardi A.T., Seritti A., Morelli E., 1994. Marine dissolved organic matter. Fractionation by RP-HPLC. [In:] *Humic Substances in Global Environment and Implications on Human Health*, N. Senesi, T.M. Miano (eds), Elsevier Amsterdam, 851-856.
- [82] Łoginow W., 1988. Nawożenie organiczne. WOPR Minikowo.
- [83] Maćkowiak Cz., 1986. Nawozy organiczne. [W:] *Nawożenie*, R. Czuba (red.), PWRiL Warszawa.
- [84] Maćkowiak Cz., 1988. Wpływ różnego obciążenia gleb gnojowicą na produktywność i żyzność. *Mat. Symp. Rola nawożenia w podniesieniu produktywności i żyzności gleb*, ART Olsztyn, 65-72.
- [85] Maćkowiak Cz., 1992. Działanie nawozowe azotu gnojowicy stosowanej pod rośliny uprawy polowej. *Rozprawa habilitacyjna*, IUNG Puławy.
- [86] Maćkowiak Cz., 1994. Zasady stosowania gnojowicy. *Zalecenia nawozowe (IV)*, IUNG Puławy.
- [87] Maćkowiak Cz., 1999. Gnojowica, jej właściwości i zasady stosowania z uwzględnieniem ochrony środowiska. *Materiały szkoleniowe*, IUNG Puławy.
- [88] Maćkowiak Cz., 2000. Porównanie działania nawozowego gnojowicy i nawozów mineralnych. *Nawozy i Nawożenie* 4, 110-118.
- [89] Maćkowiak Cz., Warta Z., 1989. Wpływ długoletniego stosowania dawek gnojowicy na chemiczne właściwości gleby piaskowej oraz plony zielonej masy żyta i kukurydzy. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 377, 119-136.
- [90] Maćkowiak Cz., Żebrowski J., 1996. Plony roślin oraz zawartość próchnicy w glebie w wieloletnim doświadczeniu polowym ze stosowaniem zróżnicowanych dawek gnojowicy. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 62, 317-324.
- [91] Mazur T., 1991a. Badania nad bilansem substancji organicznej i składników pokarmowych w układzie gleba-roślina. *Mat. Sesji Nauk. Badania nad bilansem substancji organicznej i składników pokarmowych w układzie gleba-roślina*, ATR Bydgoszcz, 7-19.
- [92] Mazur T., 1991b. Azot w glebach uprawnych. PWN Warszawa.
- [93] Mazur T., 1996. Ekologiczne skutki nawożenia organicznego. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 63, 331-340.
- [94] Mazur T., Budzyńska D., 1994. Nitrogen leaching from soil fertilized with animal slurry, manure and NPK. *Pol. J. Soil Sci.* 37 (2), 151-157.
- [95] Mazur T., Ciećko Z., 2000. Nawożenie organiczne w zintegrowanym rolnictwie. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 84, 285-288.

- [96] Mazur T., Fiołna T., 1988. Wpływ nawożenia gnojowicą na zawartość mineralnych form azotu i związków próchnicznych w glebach. *Rocz. Glebozn.* XXX (2), 57-70.
- [97] Mazur T., Fiołna T., Koc J., 1976. Wpływ gnojowicy na plon roślin i niektóre właściwości gleby. *Agronom Zachodnio-Pomorski* 45.
- [98] Mazur T., Koc J., 1981. Zawartość suchej masy oraz gęstość i lepkość gnojowicy. *Wiadomości IMUZ* 14 (2).
- [99] Mazur T., Maćkowiak Cz., 1978. Nawożenie gnojowicą. PWRiL Warszawa.
- [100] Mazur T., Sądej W., 1989. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą, obornikiem i NPK na niektóre właściwości chemiczne i fizyko-chemiczne gleby. *Rocz. Glebozn.* XXXX (1), 147-153.
- [101] Mazur T., Sądej W., Wojtas A., 1996. Zawartość makroskładników w gnojowicy. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 62 (2), 349-355.
- [102] McKenney D.J., Wang S.W., Drury C.F., Findlay W.I., 1993. Denitrification and mineralization in soil amended with legume grass and corn residues. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1013-1020.
- [103] Miklewska J., Gołębiowska D., 1993. Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV-VIS. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 213-220.
- [104] Misselbrook T.H., Smith K.A., Johnson R.A., Pain B.F., 2002. Slurry application techniques to reduce ammonia emission: results of some UK field-scale experiments. *Biosystems Engineering* 81 (3), 313-321.
- [105] Mogge B., Kaiser E.A., Munch J.Ch., 1999. Nitrous oxide emission and denitrification N-losses from agricultural soil in the Bornhoved Lake region: influence of organic fertilizers and land-use. *Soil Biol. Biochem.* 31, 1245-1252.
- [106] N'Dayegamiye A., Cote D., 1989. Effect of long-term pig slurry and solid cattle manure application on soil chemical and biological properties. *Can. J. Soil Sci.* 69, 36-47.
- [107] 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.
- [108] Orlov D.S., 1970. Elementnyj sostaw i stepen okislennosti gumusowych kislot. *Biologičeskije Nauki* 1, 5-20.
- [109] Orlov D.S., 1990. Gumusowyje kisloty poczv i obszczaja teoria gumifikacji. *Izd. MGU Moskwa.*
- [110] Pain B.F., Misselbrook T.H., 1997. Sources of variation in ammonia emission factors for manure applications to grassland. [In:] *Nitrogen Emissions from Grassland*, S.C. Jarvis, B.F. Pain (eds), CAB International, Oxon, UK, 293-301.
- [111] Pain B.F., Philips V.R., Clarkson C.R., Klarenbeek J.V., 1989. Loss of nitrogen through ammonia volatilization during and following the application of pig or cattle slurry to grassland. *J. Sci. Food Agric.* 47, 1-12.

- [112] Pain B.F., Thompson R.B., Rees Y.J., Skinner J.H., 1990. Reducing gaseous losses of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by use of additives. *J. Sci. Food Agric.* 50, 141-153.
- [113] Paluszak Z., 1998. Badania nad zachowaniem i przeżywalnością wybranych drobnoustrojów fekalnych w glebie nawożonej gnojowicą. *Wyd. Uczeln. ATR Bydgoszcz, Rozprawy* 85.
- [114] Patorzycki J., 2000. Właściwości chemiczne gleb po dwudziestoletnim nawożeniu gnojowicą bydłą i NPK. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo* 84, 405-410.
- [115] Periago L. E., Delgado A.N., Diaz-Fierros F., 2000. Groundwater contamination due to cattle slurry: modelling infiltration on the basis of soil column experiments. *Wat. Res.* 34, 1017-1029.
- [116] PERKIN-ELMER, 1998. *Spectrum™ User's Reference*, 55-60.
- [117] Peschke H., 1982. Wirkungsvergleich organischer Düngemittels ¹⁵N-Tracer. *Arch. Acker-u. Pflbau u. Bodenk.* 26, 207-216.
- [118] Petersen S.O., Andersen M.N., 1996. Influence of soil water potential and slurry type on denitrification activity. *Soil Biol. Biochem.* 28 (7), 977-980.
- [119] Piccolo A., Mbagwu J.S.C., 1990. Effects of different organic waste amendments on soil microaggregates stability and molecular sizes of humic substances. *Plant Soil* 123, 27-37.
- [120] Plaza C., Garcia-Gil V.C., D'Orazio V., Brunetti G., Senesi N., Polo A., 2000. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from soils treated with pig slurry. [In:] *Proc. 10th IHSS Meeting*, vol. 2, Tuluza, Francja, 183-186.
- [121] Preusse G., Friedrich S., Salzer R., 2000. Retention behavior of humic substances in reversed phase HPLC. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, 268-273.
- [122] Ramunni A., Amalfitano C., Pignalosa V., 1994. Lignin contents in relation to humification of farmyard manure, wheat straw and green horse bean. [In:] *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier Amsterdam, 493-509.
- [123] Rehbein G., Schönmeier H., Asmus F., 1975. Über den Einfluss Steigender Güllegaben auf einige Boden-eigenschaften eines Lehm-Stangleys. *Arch. Acker-u. Pflbau u. Bodenk.* 19 (6), 425-435.
- [124] Reinersten S.A., Elliott L.F., Cochran V.L., Campbell G.S., 1984. Role of available carbon and nitrogen in determining the rate of wheat straw decomposition. *Soil Biol. Biochem.* 16, 459-464.
- [125] Rodhe L., Rammer C., 2002. Application of slurry to ley by spreading and injection methods. *Biosystems Engin.* 83 (1), 107-118.
- [126] Romaniuk W., 1995. *Gospodarka gnojowicą i obornikiem*. Eko-Efekt Warszawa.
- [127] Rubaek G.H., Sibbesen E., 1995. Soil phosphorus dynamics in long-term field experiment at Askov. *Biol. Fertil. Soils* 20, 86-92.
- [128] Sawicki B., 1992. Wpływ nawożenia i działania następczego gnojowicy bydłowej na plonowanie łąk dolinowych oraz skład chemiczny siana. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 149-154.

- [129] Sawicki B., Jargiełło J., 1992. Zawartość azotanów i mikroelementów w kupkowiec pospolitej z pastwisk w Końskowoli nawożonych gnojowicą bydłą. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 155-160.
- [130] Sądej W., 1992. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą, obornikiem i nawozami mineralnymi na skład frakcyjny związków próchnicznych. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 283-299.
- [131] Sądej W., Mazur Z., 2000. Zawartość dwutlenku węgla w powietrzu glebowym w zależności od rodzaju nawożenia. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo 84*, 435-440.
- [132] Schulten H.R., Plage B., Schnitzer M., 1991. A chemical structure for humic substances. *Naturwiss.* 78, 311-312.
- [133] Senesi N., Miano T.M., Brunetti G., 1996. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. [In:] *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, A. Piccolo (ed.), 531-595.
- [134] Smith K.A., McTaggart I.P., Tsuruta H., 1997. Emissions of N₂O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture, and the potential for mitigation. *Soil Use and Management 13*, 296-304.
- [135] Smith K.A., van Dijk T.A., 1987. Utilization of phosphorus and potassium from animal manures on grassland and forage crops. [In:] *Animal Manure on Grassland and Fodder Crops*, H.G. Meer (ed.), 87-102.
- [136] Sorensen P., 1998. Effects of storage time and straw content of cattle slurry on the mineralization of nitrogen and carbon in soil. *Biol. Fertil. Soils 27*, 85-91.
- [137] Spychaj-Fabisiak E., 2001. Modelowanie procesów wymywania przyswajalnych związków azotu w zależności od właściwości gleb. *Wyd. Uczeln. ATR Bydgoszcz, Rozprawy 100*.
- [138] Stevenson F.J., 1982. *Humus chemistry. Genesis, Composition and Reactions*. Wiley-Intersc. Publ. New York.
- [139] Strączyńska S., 1993. Wpływ nawożenia na właściwości związków próchnicznych gleby piaszczystej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 37-42.
- [140] Strączyńska S., 1996. Fizykochemiczne właściwości gleby nawożonej gnojowicą i jej wpływ na plonowanie ziemniaków. *Rocz. Glebozn. XLVII (3/4)*, 117-122.
- [141] Strączyńska S., Maćkowiak Cz., 1988. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą na fizyko-chemiczne właściwości gleby i plonowanie roślin. *Mat. Konf. Nauk. Nawozy organiczne 1*, AR Szczecin, 169-173.
- [142] Strączyńska S., Strączyński S., 2000. Niektóre właściwości gleby piaszczystej nawożonej gnojowicą bydłą. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Rolnictwo 84*, 471-476.
- [143] Susic M., Armstrong L.G., 1990. High-performance liquid-chromatographic determination of humic acid in sodium aluminate solution. *J. Chrom.* 502 (2), 443-446.
- [144] Thurman E.M., 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhof/Junk Dordrecht.
- [145] Tunney H., 1980. *Agricultural wastes as fertilizer. Handbook of organic waste conversion*. University of Cambridge. VNRC, New York.

- [146] Turski R., Chmielewska B., 1984. Kwasy huminowe gleb wytworzonych z torfów niskich. *Rocz. Glebozn.*, XXXV (3/4), 3-20.
- [147] Varjuszkiina H.M., 1974. Stravitelnoje izuczenie prevraszczenija azota bespodstilo-vocnego nawoza i sernokislogu ammonija. *Agrochimija* 10, 16-23.
- [148] Vetter H., Klasink A., 1972. Untersuchungen zu den Grenzen der Anwendung von Schweine-und Huhnergulle. *Landw. Forsch.* 27(1), 122-134.
- [149] Voorburg J.H., 1986. Odour research in ammonia volatilization. [In:] *Odour Prevention and Control of Organic Sludge and Livestock Farming*, V.C. Nielsen, J.H. Voorburg., P.L. Hermite (eds), Elsevier Science UK, 27-42.
- [150] Wegner K., Zaujec A., Dębska B., 1996. Gel chromatography of humic acids (HA) originating from plant materials. *Zbornik VSP, Nitra*, 36-40.
- [151] Wiater J., Sawicki B., 1993. Zmiany niektórych wskaźników żyzności gleby łąkowej pod wpływem nawożenia gnojowicą. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 409, 227-236.
- [152] Williams P.E.V., 1995. Animal production and European pollution problems. *Anim. Feed Sci. Techn.* 53, 135-144.
- [153] Wilson M.A., 1987. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry. Pergamon Press Oxford.
- [154] Woelki G., Friedrich S., Hanschmann G., Salzer R., 1997. HPLC fractionation and structural dynamics of humic acids. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 548-552.
- [155] Zaujec A., 1980. Chemicka a fizikalno-chemicka charakteristika produktov rozneho stupna premeny pozborowych zvyška kukurici, lucerny, a psenice. VSP Nitra.
- [156] Zaujec A., Sima J., Liptaj T., 1997. Transformations of organic matter during incubation. [In:] *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (eds), PTSH Wrocław, 315- 321.
- [157] Zech W., Guggenberger G., 1996. Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. [In:] *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, A. Piccolo (ed.), 101-170.
- [158] Žigunov A.V., Simakov V.H., 1977. Sostav i svojstva guminowych kislot, wydzielennyh iz razlagajuszczichsa rastitelnyh ostatkow. *Poczwowied.* 12, 59-65.

WŁAŚCIWOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH GLEBY NAWOŻONEJ GNOJOWICĄ

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu wieloletniego nawożenia zróżnicowanymi dawkami gnojowicy na właściwości materii organicznej gleby lekkiej oraz jej roli w wymywaniu związków węgla i azotu do głębszych warstw profilu gleby, a także ocena efektu następczego działania gnojowicy. Ocenę wpływu nawożenia gnojowicą na właściwości materii organicznej gleby lekkiej w wyniku jej bezpośredniego i następczego działania przeprowadzono w porównaniu z nawożeniem wyłącznie mineralnym (NPK).

Badania zrealizowano na podstawie wieloletniego doświadczenia mikro-plotkowego prowadzonego przez IUNG w Puławach. Glebę nawożono gnojowicą bydłą w ilościach odpowiadających dawkom 25, 50, 100 i 200 m³·ha⁻¹ w każdym roku oraz w dawkach skompensowanych co drugi rok. Każdy wariant powtarzano stosując gnojowicę z dodatkiem azotu w nawozach mineralnych. Dla porównania działania gnojowicy i nawozów mineralnych w schemacie doświadczenia uwzględniono 4 objekty nawożone wyłącznie NPK w nawozach mineralnych. Gnojowicę stosowano w latach 1973-1989, od 1990 r. zaprzestano jej stosowania i do 1999 r. badano tylko jej efekt następczy, stosując odpowiednie nawożenie mineralne. Do badań wykorzystano próbki pobrane w 1989 r., bezpośrednio po zakończeniu stosowania gnojowicy, oraz próbki pobrane w 1999 r. – 10 lat po zaprzestaniu jej stosowania.

Wykazano, że wieloletnie stosowanie 25 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ gnojowicy bydłowej powodowało stabilizację, a dawki 50 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ i wyższe – wzbogacenie gleby lekkiej w próchnicę. Próchnica gleby nawożonej gnojowicą charakteryzowała się wyższą wartością stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych, a kwasy huminowe zawierały więcej aromatycznych struktur ligninowych oraz grup metoksylowych, charakteryzowały się wyższymi wartościami współczynników absorpcji w zakresie UV-VIS w porównaniu z materią organiczną gleby nawożonej wyłącznie NPK. Zawartość mobilnych frakcji węgla i azotu w glebie zwiększała się wraz z dawką gnojowicy i była związana z całkowitą zawartością węgla organicznego i azotu ogółem w glebie. Natomiast udział ekstrahowalnego węgla organicznego w puli całkowitego węgla organicznego był niezmienny.

Stwierdzono, że nawożenie gnojowicą, w porównaniu ze stosowanym nawożeniem mineralnym, powodowało zwiększenie wartości pH oraz zawartości węgla organicznego w warstwie gleby 25-50 cm. Dodatkowo otrzymano wzbogacenie tej warstwy gleby w ekstrahowalny węgiel organiczny w wyniku stosowania najwyższych dawek gnojowicy. Wykazano, że rozmieszczenie azotu

ogółem oraz azotu ekstrahowalnego w warstwach gleby od 25 do 100 cm nie zależało od rodzaju stosowanego nawozu (gnojowica, NPK). Zmiany składu frakcyjnego próchnicy warstwy 25-50 cm były konsekwencją zmian zawartości węgla organicznego i azotu ogółem. W warstwie 25-50 cm gleby nawożonej wysokimi dawkami gnojowicy otrzymano wyższą zawartość zarówno węgla frakcji kwasów huminowych, jak i fulwowych oraz wyższe wartości stosunku węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych w porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK. Nie stwierdzono natomiast jednoznacznego wpływu nawożenia gnojowicą na zawartość azotu frakcji kwasów fulwowych.

Kwasy huminowe warstwy gleby 25-50 cm, niezależnie od stosowanego sposobu nawożenia (gnojowica, NPK), charakteryzowały się wyższym stopniem humifikacji w porównaniu z kwasami huminowymi warstwy powierzchniowej gleby.

Stosowanie wysokich dawek gnojowicy powodowało istotny wzrost udziału frakcji hydrofobowej (HOB) w cząsteczkach kwasów huminowych warstw gleby od 0 do 50 cm i spadek udziału frakcji hydrofilowej (HIL), a w konsekwencji spadek wartości stosunku HIL/HOB. Na podstawie zależności korelacyjnych wykazano, że frakcja hydrofobowa charakteryzuje się większym udziałem struktur alifatycznych, mniejszą wartością stopnia utlenienia wewnętrznego, wyższymi wartościami współczynników absorpcji, a w konsekwencji mniejszą masą cząsteczkową w porównaniu z frakcją hydrofilową.

W porównaniu z glebą nawożoną wyłącznie NPK stwierdzono, że wieloletnie nawożenie gnojowicą w dawkach 100 i 200 m³·ha⁻¹·rok⁻¹ powoduje efekt następny, przejawiający się wyższą zawartością węgla organicznego w glebie oraz zróżnicowaniem właściwości kwasów huminowych jeszcze 10 lat po zaprzestaniu nawożenia gnojowicą. Wieloletnie nawożenie gleby wyłącznie nawozami mineralnymi zmniejszyło zawartość próchnicy, ale nie powodowało istotnych zmian właściwości kwasów huminowych w latach objętych badaniami.

Nie stwierdzono wpływu sposobu aplikacji gnojowicy (co roku lub w skompensowanej dawce co dwa lata, bez i z dodatkiem azotu mineralnego) na właściwości materii organicznej badanej gleby.

PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES OF SOIL FERTILIZED WITH SLURRY

Summary

The objective of the study was to evaluate the effect of long-term fertilization with different cattle slurry doses on the properties of organic matter of light soil, its role in washing out carbon and nitrogen compounds down the soil profile as well as to determine a direct effect and after-effect of slurry application on the properties of organic matter. The results of direct- and after-effects of slurry application were compared with the control plots fertilized exclusively with minerals (NPK).

The studies were carried out as a long-term microplot trial established by the IUNG in Puławy. The soil filling up the plots was fertilized with cattle slurry at doses equivalent to 25, 50, 100 and 200 m³ per ha every year and with compensating doses every second year. Each variant was repeated with slurry together with mineral nitrogen. In order to compare the effects of slurry and mineral fertilizers, four objects were fertilized exclusively with minerals (NPK). Slurry was applied over 1973-1989. The treatment was stopped in 1990 and its after-effect were studied till 1999 using the relevant mineral fertilization. Samples taken in 1989 immediately after the completed slurry fertilization as well as soil sampled in 1999, 10 years after the treatment, were analyzed.

It was shown that long-term use of cattle slurry at the dose of 25 m³·ha⁻¹·year⁻¹ caused a stabilization, while the doses 50 m³·ha⁻¹·year⁻¹ and higher increased the humus content in light soil. The humus of soil fertilized with slurry showed a higher humic to fulvic acids ratio, while humic acids contained more lignic aromatic structures, methoxyl groups and were characterized by higher absorbance coefficients (in UV-VIS region), as compared with organic matter of soil fertilized exclusively with NPK. The content of mobile carbon and nitrogen fraction increased along with higher doses of slurry and was linked with total organic carbon and total nitrogen in soil. The percentage of the dissolved organic carbon fraction in the total organic carbon remained unchanged.

Slurry application caused higher soil pH values and higher total organic content in 25-50 cm soil layer in comparison with the mineral fertilization effects. In addition an enrichment of this layer with dissolved organic carbon was noted as a result of the application of the highest slurry doses. It was shown that the distribution of total nitrogen and dissolved nitrogen in the soil 25-100 cm layers did not depend on the kind of fertilizer (slurry, NPK). Changes in fractional composition of humus in the 25-50 cm soil layer were due to changes in organic carbon and total nitrogen contents. In the 25-50 cm layer of soil fertilized with high doses of slurry, there was recorded a higher content of both car-

bon of humic acids and fulvic acids fractions as well as higher humic to fulvic acids ratio, as compared with soil fertilized with NPK only. However, no clear-cut effect of slurry fertilization on the content of nitrogen of fulvic acids fraction was found.

Irrespective of the fertilization (slurry, NPK) humic acids of the 25-50 cm soil layer showed a higher humification degree, as compared with humic acids of topsoil.

The application of high doses of slurry caused a significant increase in hydrophobic fraction (HOB) in humic acids molecules of the 0-50 cm soil layers as well as a decrease in hydrophilic fraction (HIL) share and, as a result, a decrease in HIL/HOB ratio. Based on correlation, it was shown that hydrophobic fraction is characterized by a higher percentage of aliphatic structures and lower internal oxidation degree as well as lower values of absorbance coefficients and, as a result, a lower molecular weight, as compared with hydrophilic fraction.

As compared with soil fertilized with NPK only, it was shown that long-term slurry application at the doses of 100 and 200 m³·ha⁻¹·year⁻¹ caused an after-effect demonstrated as a higher total organic content in soil and varied humic acid properties still 10 years since the slurry application was stopped. Long-term soil fertilization exclusively with mineral fertilizers decreased the content of humus, however, it did not result in significant changes in humic acids properties over the research years.

No effect of the mode of slurry application (every year or at the compensated dose every second year with and without mineral nitrogen) on the properties of organic matter of the soil studied was noted.