



**UNIwersytet
Przyrodniczy
we Wrocławiu**

Wydział Przyrodniczo–Technologiczny

mgr inż. Andrea Kałuża–Haładyn

**Transformacje materii organicznej i składników mineralnych
podczas kompostowania wierzby energetycznej**

Transformations of organic matter and mineral components

during composting of energy willow

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem

Promotor: dr. hab. inż. Elżbieta Jamroz, prof. uczelni

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Drugi promotor: dr hab. Maria Jerzykiewicz

Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 2020

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowanie moim opiekunom naukowym:
Pani **dr. hab. inż. Elżbiecie Jamroz, prof. Uczelni**
oraz Pani **dr hab. Marii Jerzykiewicz**
za merytoryczne ukierunkowanie niniejszej rozprawy doktorskiej, cenne rady
i dyskusje, które w sposób znaczący przyczyniły się do jej powstania, a także za
cierpliwość, życzliwość i wsparcie w trakcie realizacji i redagowania pracy.*

*Składam serdeczne podziękowania dla
prof. dr hab. inż. Józefa Sowińskiego
za umożliwienie realizacji badań terenowych
oraz dla **dr inż. Jakuba Bekiera**
za pomoc i współpracę w realizacji badań terenowych*

*Niniejszą pracę dedykuję mojemu mężowi i rodzicom
w podziękowaniu za pomoc, troskę i wyrozumiałość
oraz wszelkie słowa otuchy w trakcie jej pisania*

Autorka

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY	6
2. PRZEGLĄD LITERATURY	8
2.1. Charakterystyka wierzby energetycznej <i>Salix viminalis</i> L.....	8
2.1.1. Wymagania klimatyczno–glebowe	8
2.1.2. Produktywność upraw wierzbowych	9
2.1.3. Możliwości wykorzystania biomasy wierzbowej.....	9
2.2. Rola materii organicznej w glebie	11
2.3. Kompostowanie	15
2.3.1. Fizyczne parametry procesu kompostowania	16
2.3.2. Mineralizacja.....	21
2.3.3. Transformacja azotu w czasie kompostowania odpadów	22
2.3.4. Stosunek C/N	23
2.3.5. Zmiany zawartości ogólnej pierwiastków.....	24
2.3.6. Humifikacja i zmiany składu frakcyjnego substancji humusowych podczas kompostowania.....	25
2.3.7. Rola i właściwości kwasów humusowych w kompostach	29
2.4. Spektroskopowe metody badawcze substancji humusowych	32
2.4.1. Charakterystyka widm w podczerwieni FTIR.....	32
2.4.2. Spektroskopia w zakresie UV–VIS	34
2.4.2.1. Właściwości optyczne w zakresie światła widzialnego i ultrafioletowego.....	35
2.4.2.2. Iloraz barwy E4/E6.....	36
2.4.3. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego	36
2.4.4. Jądrowy rezonans magnetyczny NMR	38
2.4.5. Metoda oceny zdolności przeciwutleniających kwasów fulwowych z wykorzystaniem rodnika DPPH.....	39
2.5. Indeksy dojrzałości kompostu	40
2.6. Ocena stopnia dojrzałości kompostów na podstawie testów biologicznych	43
3. METODYKA BADAŃ.....	45
3.1. Materiał badawczy.....	45
3.2. Składniki kompostowej masy	45
3.3. Zakres analiz laboratoryjnych	47
4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	59
4.1. Wybrane właściwości fizyczne i fizykochemiczne badanych kompostów	59

4.1.1. Temperatura.....	59
4.1.2. Wilgotność	61
4.1.3. Odczyn	62
4.1.4. Pojemność wymienna kationów (CEC).....	63
4.2. Transformacja makro– i mikroskładników	65
4.2.1. Zmiany zawartości makroskładników w różnie dojrzałych kompostach.....	65
4.2.2. Zmiany zawartości mikroskładników w różnie dojrzałych kompostach.....	70
4.3. Transformacje materii organicznej.....	75
4.3.1. Dynamika zawartości węgla organicznego	75
4.3.2. Dynamika zawartości azotu ogółem	76
4.3.3. Zmiany stosunku C/N.....	78
4.4. Skład frakcyjny związków próchnicznych	79
4.4.1. Zmiany zawartości frakcji wydzielonej 0,05M HCl w różnie dojrzałych kompostach.....	80
4.4.2. Zmiany zawartości frakcji wydzielonej 0,1M NaOH w różnie dojrzałych kompostach.....	80
4.4.3. Zawartość kwasów huminowych.....	82
4.4.4. Zawartość kwasów fulwowych	83
4.4.5. Stosunek CKH/CKF	84
4.4.6. Węgiel niehydrolizujący	85
4.4.7. CKH związane z Ca	86
4.5. Skład elementarny kwasów humusowych	87
4.5.1. Skład elementarny kwasów huminowych.....	87
4.5.2. Skład elementarny kwasów fulwowych	91
4.6. Spektroskopia w podczerwieni FTIR.....	95
4.6.1. Spektroskopia w podczerwieni kwasów huminowych różnie dojrzałych kompostów	95
4.6.2. Spektroskopia w podczerwieni kwasów fulwowych różnie dojrzałych kompostów	99
4.7. Iloraz barwy E ₄ /E ₆	102
4.8. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)	104
4.9. Określenie zdolności utleniających kwasów fulwowych.....	106
4.10. Testy biologiczne	110
4.10.1. Wpływ różnie dojrzałych kompostów na kiełkowanie nasion rzeżuchy (<i>Lepidium sativum</i> L.)	110

4.10.2. Wpływ różnie dojrzałych kompostów na plonowanie sałaty odmiany Królowa Majowych.....	112
4.11. Analiza statystyczna.....	114
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	126
6. WYKAZ FOTOGRAFII, RYSUNKÓW I TABEL.....	135
7. BIBLIOGRAFIA	139

1. WSTĘP I CEL PRACY

Narastający w świecie postęp cywilizacyjny pociąga za sobą produkcję bardzo dużej ilości, bogatych w materię organiczną odpadów. Z drugiej strony w ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się znaczny spadek zasobów próchnicy w środowiskach lądowych, w tym w glebach użytkowanych rolniczo, na skutek wzmożonych procesów mineralizacji materii organicznej, które nie są równoważone poprzez odpowiednie zabiegi nawożenia organicznego (Zaujec 2007, Krasowicz i in. 2011, Weber i in. 2014, Gonet i in. 2015). Sytuacja ta coraz częściej wzbudza niepokój w kręgach naukowych, gdyż obecność materii organicznej w glebie jest kluczowym elementem, który odgrywa ważną rolę w obiegu składników odżywczych, co przekłada się na odpowiednią produkcję roślinną i odpowiednią jakość środowiska. Stan niskiej żyzności gleb został potwierdzony na 17 Światowym Kongresie Gleboznawczym w Bangkoku, podczas którego uchwalono rezolucję dotyczącą spotęgowania działań w celu zwiększenia zawartości materii organicznej w glebach (Biuletyn IUSS 2002). Jak podają Baran i in. (1996) oraz Jamroz i in. (2004), niedobór materii organicznej można skutecznie modyfikować za pomocą nawożenia organicznego. Na wzrost żyzności gleby i poprawę jej urodzajności poza tradycyjnym nawożeniem obornikiem czy gnojowicą mogą wpływać dodatki do gleby w postaci torfu, węgla brunatnego, osadów ściekowych lub kompostów produkowanych z segregowanych odpadów zielonych, z odpadów miejskich lub z biomasy pozostałej po uprawie różnych gatunków roślin (Baran i in. 1996). Jednym z takich gatunków jest wierzba energetyczna, której produkcja w Polsce rozwinęła się na szeroką skalę w momencie wejścia naszego kraju do Unii Europejskiej. W okresie tym Polska zwiększyła swój udział energii cieplnej i energii elektrycznej z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, w tym wierzby energetycznej charakteryzującej się dużą ilością biomasy. W momencie, gdy ograniczono dotacje z funduszy UE na uprawę wierzby energetycznej, ta z punktu widzenia producenta stała się nieopłacalna. Dodatkowo wśród polskich firm energetycznych zaczęło wzrastać zainteresowanie importowaną energią, która okazała się tańszą alternatywą dla wierzby produkowanej przez rodzimych producentów. Spadek popytu na rośliny wierzbowe zmusił wielu rolników do zlikwidowania plantacji, co z kolei spowodowało problem utylizacji produkowanego materiału. Zagospodarowanie biomasy wierzby energetycznej zaczęło wzbudzać zainteresowanie, gdyż w Europie rośnie poszukiwanie materiałów do produkcji podłoży ogrodniczych innych niż torfy (Lazcano i in. 2009), z uwagi na fakt,

iż konsekwencją eksploatacji złóż torfu jest znaczne zmniejszenie obszarów torfowiskowych w tych krajach, np. w Niemczech czy Wielkiej Brytanii. Wzbudza to zainteresowanie znalezieniem nowych rozwiązań w dziedzinie podłoży ogrodniczych. Jedną z propozycji może być produkcja kompostu w oparciu o łatwo dostępne materiały roślinne, odpowiednie fizykochemicznie, wolne od patogenów i przyjazne dla środowiska. Wiele badań potwierdza możliwość zastosowania kompostu jako podłoża do uprawy warzyw bez powodowania negatywnego wpływu na nie lub na środowisko (Waldron i Nichols 2009). Dodatkowo, w oparciu o badania, odpowiednio przekompostowane odpady organiczne są zgodne z wymogami dla podłoży torfowych w roślinach doniczkowych (Morales–Corts i in. 2014). Ze względu na potrzebę znalezienia nowych materiałów jako podłoży ogrodniczych, pojawiła się koncepcja produkcji kompostów w oparciu o dostępną biomasę po uprawie wierzby energetycznej.

Najważniejszym aspektem w produkcji kompostu jest zadbanie o właściwy przebieg procesu transformacji materii organicznej, tak aby otrzymany produkt nie stwarzał zagrożenia przy wprowadzaniu go do środowiska i przynosił wymierne korzyści w postaci pozytywnego wpływu na wzrost i rozwój roślin. Dokładne poznanie i zrozumienie transformacji materii organicznej, która dokonuje się w procesie kompostowania, a także właściwa ocena stabilności i dojrzałości kompostu są niezbędne dla efektywnego wykorzystania kompostów. Kierunek przemian materii organicznej podczas procesu jest uzależniony od rodzaju kompostowanego materiału, jak również od przebiegu procesu kompostowania

Pomimo prowadzonych od wielu lat prac badawczych w zakresie kompostowania biomasy, nie podjęto dotychczas próby wykonania badań analizujących procesy mineralizacji i humifikacji kompostowanej biomasy wierzby energetycznej. Zatem idea podjętych w niniejszej pracy badań ma charakter innowacyjny i unikatowy. Szczegółowe poznanie przemian materii organicznej i składników mineralnych zawartych w badanych odpadach organicznych pozwoli na wytworzenie kompostu o najkorzystniejszych parametrach, bezpiecznego dla środowiska. Dlatego też celem badań była analiza transformacji składników mineralnych oraz materii organicznej podczas kompostowania biomasy wierzby energetycznej oraz określenie jakości i dojrzałości otrzymanych kompostów na podstawie indeksów parametrów chemicznych i biologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem stabilności substancji humusowych.. Otrzymane wyniki przyczynią się do lepszego zrozumienia zagadnień związanych z procesami recyklingu materii organicznej i obiegu składników pokarmowych w środowisku.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Charakterystyka wierzby energetycznej *Salix viminalis* L.

Wierzba energetyczna *Salix viminalis* L. – wierzba wiciowa, inaczej zwana wierzbą krzewiastą, jest rośliną charakteryzującą się krótkim cyklem rotacji (z ang. Short Rotation Cycle) i regeneracji wegetatywnej. Naturalnym siedliskiem wierzby wiciowej jest środkowa Europa, więc jest dobrze przystosowana do warunków klimatycznych Polski (Johnson i More 2009). Krzew osiąga wysokość do 10 metrów. Charakteryzuje się szybkim przyrostem biomasy 3 – 3,5 cm/dobę i długim okresem życia 20 – 25 lat. Jak podaje Olejniczak i in. (2011) w przeciągu 2 – 3 lat pędy mogą osiągnąć wysokość 6 – 7 metrów przy średnicy podstawy pędów 6 – 8 cm. Młoda wierzba posiada cienkie i wiotkie gałązki, na których występują srebrzyście owłosione pędy, które po krótkim czasie stają się nagie. Liście są krótkoogonkowe i bardzo wąskie, z wierzchu ciemnozielone i pomarszczone, zaś od spodu białe, owłosione. Charakterystyczną cechą liści są zwinięte brzegi. Stosunek długości do szerokości najczęściej wynosi 20:1 (Johnson i More 2009).

2.1.1. Wymagania klimatyczno–glebowe

Wierzbę wiciową uprawia się na terenie całej Polski, zarówno w obszarach depresyjnych, jak również na terenach podgórskich, sięgających wysokości 350 – 550 m n.p.m. Dogodnym podłożem do jej uprawy są gleby III, IV i V klasy bonitacyjnej. Co więcej plantacje mogą być zakładane na glebach zdegradowanych i nieużytkach, co poprzedzone powinno być wykonaniem odpowiednich zabiegów agrotechnicznych. Wierzba nie jest wymagającą rośliną, jednakże w czasie zakładania plantacji potrzebne jest odpowiednie nawodnienie, aby nie doszło do wypadania nasadzeń, ze względu na zbyt słabo rozwinięty system korzeniowy roślin. Szczególnie narażone na wypadanie są młode rośliny uprawiane na słabych, łatwo przepuszczalnych glebach.

Wierzba jest rośliną wodolubną. Zarówno woda pochodząca z opadów atmosferycznych, jak i woda gruntowa wpływają na rozwój rośliny. By roślina mogła pobierać niezbędne do życia składniki pokarmowe, poziom wód gruntowych powinien znajdować się na głębokości 1 – 1,5 m. Zbyt długotrwałe nawodnienie podłoża nie jest korzystne. W momencie, gdy woda utrzymuje się przez ponad 2 – 3 tygodnie, może dojść do wypadania roślin szczególnie wiosną oraz na początku lata, kiedy to nowy odrost świeżo nasadzonych roślin nie jest dobrze rozwinięty. Dodatkowo możliwości oddechowe rośliny będącej w takich warunkach są zbyt niskie (Dubas i in. 2004).

2.1.2. Produktywność upraw wierzbowych

Wysokość plonu biomasy wierzbowej określana jest na podstawie suchej masy (Ciechanowicz 2001, Szczukowski i Tworkowski 2002). Jak podają autorzy, w Szwecji i Danii wydajność plantacji wierzby oceniana jest w granicach 10 – 15 ton suchej masy na hektar w ciągu roku. W Polsce z kolei poziom ten jest wyższy i wynosi 15 – 22 ton s.m./ha. Różnica ta wynika przede wszystkim z ilości karp rosnących na powierzchni 1 hektara. W Danii i Szwecji zagęszczenie karp oscyluje w granicach 12 – 14 tys. sztuk/ha, zaś w Polsce na 1 hektarze sadi się 25 – 30 tys. roślin. Według Dubasa i in. (2004) roczna produktywność wieloletniej karpki, uprawianej na odpowiednio nawożonej plantacji, wynosi 1 kg suchej masy. Na podstawie badań, autorzy wykazali, iż najowocniejszy zbiór biomasy następuje w cyklu co trzy lata, gdyż w trzecim roku przyrost biomasy wierzby jest najwyższy. Poza tym, czynnikami wpływającymi na wielkość przyrostu biomasy są:

- właściwy dobór odmian do warunków glebowych i klimatycznych
- typ gleby
- dostępność wody
- odpowiednie nawożenie
- skuteczne odchwaszczenie plantacji

2.1.3. Możliwości wykorzystania biomasy wierzbowej

Przez ostatnie lata z entuzjazmem wzrastało zainteresowanie uprawą roślin energetycznych w Polsce, między innymi ze względu na postępujący proces degradacji środowiska oraz stopniowe zmniejszanie się nieodnawialnych źródeł energii takich jak złoża węgla, gazu czy ropy naftowej. Dlatego też coraz większą popularnością cieszyły się plantacje wierzby energetycznej, szczególnie odmiany *Salix wiminalis* (Stańczyk i Ludwik 2013), głównie tam gdzie uprawy tradycyjnych roślin, w wyniku zbyt niskich plonów, stały się nieopłacalne. Krzyżaniak i in. (2014) nie odnotowali żadnych przeciwwskazań do włączenia do systemu energetycznego roślin energetycznych, w warunkach klimatycznych jakie panują w naszym kraju. Czynnikiem wpływającym na rozwój plantacji energetycznych był także obowiązek produkcji „zielonej” energii w celu ograniczenia ilości wytwarzanych spalin i zanieczyszczeń oraz ciepła z wykorzystaniem roślin energetycznych (www. 1), aby w jak największym stopniu zmniejszyć zużycie paliw kopalnych. Polska będąc członkiem Unii Europejskiej, jest zobowiązana do uzyskania w 2020 roku 15%–owego udziału energii pochodzącej z odnawialnych źródeł

energii, w związku z czym szacuje się, iż do tego czasu popyt na biomasę roślin energetycznych przekroczy 8 mln ton (Kabała i in. 2010). W 2012 roku wynosił on niespełna 10,7% (GUS 2013).

Tak wysokie zapotrzebowanie na biomasę roślin energetycznych daje szansę na rozwój gospodarki skupiającej się na uprawie tych roślin i zwiększenia powierzchni upraw. Czynnikiem zachęcającym do zakładania plantacji energetycznych było wprowadzenie dopłat bezpośrednich do tego rodzaju upraw. Liderem w uprawie roślin energetycznych jest Szwecja, dysponująca 17 tys. ha areałów pokrytych wierzba energetyczną, która przeznaczana jest na cele energetyczne (Gawrońska i Gawroński 2016).

W tabeli 1 przedstawiono porównanie procesów spalania mialu węglowego i zrębków wierzby energetycznej.

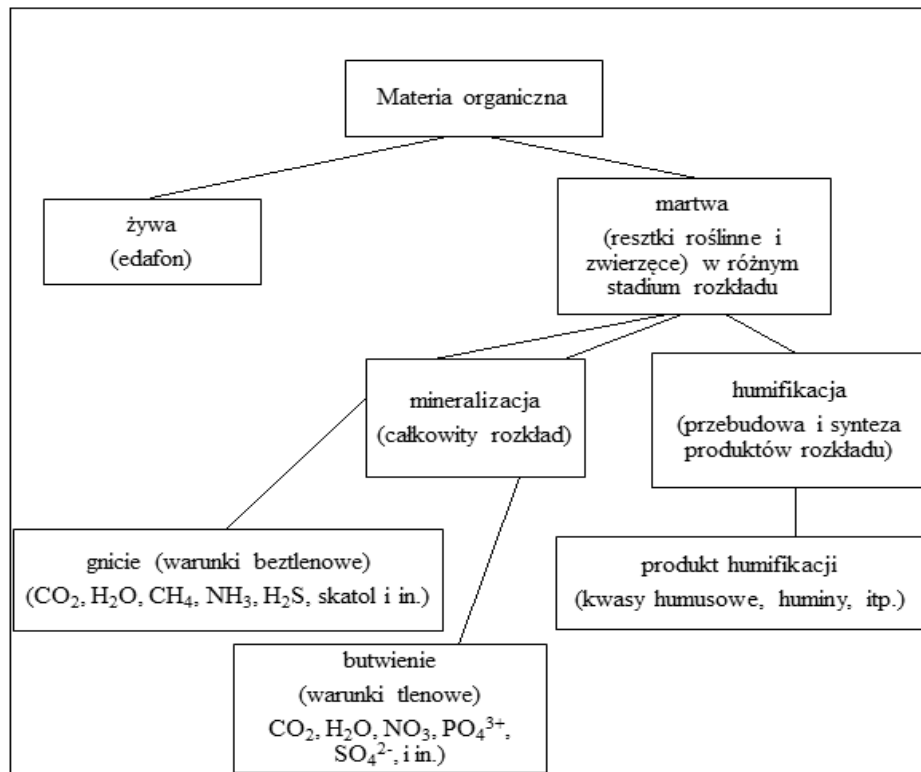
Tabela 1. Porównanie procesów spalania zrębków wierzby i mialu węglowego (Miluniec 2001)

Wyszczególnienie	Zrębki wierzby	Miał węglowy
Popiół [%]	0,9 – 1,0	13 – 25
Emisja SO ₂ [%]	0,05	~ 10
Emisja CO ₂ [%]	Ilość pochłanianego CO ₂ w czasie wzrostu, równoważona jest poprzez wydalanie w procesie spalania	Wysoka

Biomasa roślin energetycznych stanowi wartościowy surowiec zarówno dla rolników, jak również dla odbiorców energii i ciepła (Terlikowski 2012). Jej użytkowanie wiąże się z wieloma pozytywnymi aspektami, choć nie da się pominąć także tych negatywnych. Przede wszystkim jest bardzo mało szkodliwa dla środowiska, ze względu na fakt, iż emisja CO₂ w czasie jej spalania równoważona jest z ilością, jaka jest pochłaniana przez roślinę podczas fotosyntezy. Co więcej w przeciwieństwie do węgla, charakteryzuje się niską zawartością siarki, dzięki czemu nie ma potrzeby odsiarczania spalin. Zebrana biomasa przechowywana w wilgotnych warunkach może zostać zaatakowana przez grzyby lub mikroorganizmy. Aktywność tych ostatnich może przyczynić się do wzrostu temperatury, co w skrajnych przypadkach może doprowadzić do samozapłonów (Gawrońska i Gawroński 2016).

2.2. Rola materii organicznej w glebie

Materia organiczna stanowi jeden z podstawowych i najważniejszych składników gleby (Gonet i in. 2015), jak również jest głównym źródłem energii dla organizmów ją zamieszkujących. Składa się z obumarłych szczątków roślinnych i zwierzęcych, produktów ich rozkładu oraz wtórnej syntezy związków próchnicznych. Materia organiczna kształtuje fizyczne, fizykochemiczne i biochemiczne właściwości gleb, jak również stanowi istotny wskaźnik biologicznych właściwości gleby (Baldock i Nelson 1996, Gonet 2007, Tan 2014). Źródłem jej powstawania są resztki roślinne i zwierzęce podlegające procesom mineralizacji i humifikacji, organiczne produkty przemiany materii organizmów żyjących w glebie, resztki poźniwne, naturalne i zielone nawozy czy też odpady pochodzące z produkcji zwierzęcej lub inne bioodpady. Cały zasób wprowadzanej do gleby materii organicznej, bierze udział w globalnym obiegu węgla w środowisku. Stanowi zatem podstawowe ogniwo w sekwestracji węgla i uwalniania CO₂ do atmosfery. W literaturze naukowej można wyodrębnić wiele podziałów materii organicznej ze względu na pochodzenie, budowę, właściwości fizyczne i chemiczne czy trwałość. W definicji sformułowanej przez Bednarek i in. (2005) materia organiczna zbudowana jest z próchnicy glebowej, w skład której wchodzi niezhumifikowane części organiczne oraz humus zawierający kwasy humusowe, w skład których wchodzi kwasy huminowe i fulwowe, a także humin i substancji nieswoistych, do których zalicza się cukry, aminokwasy, tłuszcze, ligninę, a także bituminy, charakterystyczne dla gleb torfowych. Poniżej (Rysunek 1) przedstawiony został podział materii organicznej zaproponowany przez Drozda i in. (2002a).



Rysunek 1. Podział materii organicznej (Drozd i in. 2002a)

Ilość materii organicznej w glebie jest w dużym stopniu uzależniona od rodzaju skały macierzystej, typu gleby – a więc procesów glebotwórczych, ukształtowania terenu, pokrywy roślinnej jak również czynników antropogenicznych. Niewątpliwie największy udział, spośród czynników naturalnych, w powstawaniu próchnicy ma klimat (temperatura oraz opady). Zdecydowanie większa ilość materii organicznej występuje w klimacie chłodnym aniżeli w ciepłej strefie klimatycznej, w której procesy mineralizacji zachodzą bardzo szybko. Co więcej duża ilość materii organicznej tworzy się w warunkach wilgotnych dzięki wzmożonej aktywności mikroorganizmów, prowadzącej do humifikacji materiału glebowego (Świtoniak i in. 2014). Warto podkreślić, iż próchnica, będąca produktem przekształceń materii organicznej stanowi wysoką wartość dla gleby – gdyż zawiera w swoim składzie elementy stabilizujące.

Materia organiczna występuje w różnych częściach gleby, zarówno w poziomach powierzchniowych, jak i w poziomach podpowierzchniowych, co może świadczyć o intensywności zachodzących procesów glebotwórczych i glebowych. W glebach torfowych (organicznych), charakteryzujących się największym udziałem materii organicznej, zajmuje ona cały profil. Duży udział materii organicznej w tych glebach wynika z ich charakterystyki. Wysoki poziom wód gruntowych pozwala na ciągłe

gromadzenie się materii organicznej, jednocześnie zapobiegając jej mineralizacji. W obecnych czasach dochodzi do intensywnej degradacji gleb torfowych na skutek obniżania poziomu wód gruntowych poprzez zabiegi melioracyjne i hydrotechniczne (Roguski i Bieniewicz 1967, Marcinek 1976, Piaścik i Gotkiewicz 1995), celem przystosowania ich do pełnienia funkcji przemysłowych i produkcyjnych – w tym produkcji rolnej (Greinert i in. 1975). Jak podaje Dembek i in. (1999), w Polsce odwodnionych zostało aż 90% torfowisk. Prowadzi to do powstania procesów intensywnej mineralizacji materii organicznej i w konsekwencji spadku jej ilości. W ciągu roku w Polsce powierzchnia torfowisk obniża się o około 10 mm rocznie, co przekłada się na straty materii organicznej w granicach 7 – 15 t/ha (Piaścik i Gotkiewicz 2004). W glebach leśnych materia organiczna najczęściej występuje w części powierzchniowej profilu glebowego, w poziomie organicznym (O), gdzie jej ilość może dochodzić do kilkudziesięciu procent, oraz próchnicznym (A). Przekształcanie gleb leśnych czy łąkowych na gleby orne prowadzi do zmiany pokrywy glebowej oraz jej wartości. Na skutek zmniejszenia pokrywy roślinnej dochodzi do zmian zawartości i jakości materii organicznej, a tym samym zmniejszenia węgla organicznego o około 30–60% (Gonet 2007). Zupełnie odmienne rozmieszczenie materii organicznej spotyka się w glebach ornych. Ze względu na prowadzone w nich zabiegi agrotechniczne dochodzi do bardzo wyraźnego zmniejszenia udziału materii organicznej z powodu jej silnej mineralizacji przy jednoczesnym zahamowaniu dopływu, na powierzchnię pola uprawnego, świeżej masy organicznej w postaci szczątków roślinnych. W takiej sytuacji próchnica może znajdować się w poziomach próchnicznych, które sztucznie zostały pogłębione poprzez zabiegi orkowe do głębokości 20 – 30 cm.

Rola materii organicznej we właściwym funkcjonowaniu gleb jest powszechnie znana. 89% użytków rolnych występujących w Polsce charakteryzuje się obniżoną zawartością węgla organicznego, co przekłada się na wartość 0÷2% (Gonet 2007). W celu zwiększenia zawartości materii organicznej i wyrównania jej bilansu w ubogich glebach, dąży się do prowadzenia działań mających na celu zwiększenie ilości $C_{org.}$, poprzez wprowadzanie do gleb alternatywnych źródeł zewnętrznej materii organicznej w postaci obornika, komunalnych odpadów organicznych i rolniczych oraz osadów ściekowych (Parr i Hornik 1992, Dębska i in. 2002, Watteau i Villemain 2011, Alvarenga i in. 2017). Wykorzystanie składników w nich zawartych wiąże się z koniecznością przeprowadzenia procesu kompostowania, na skutek którego można uzyskać w pełni dojrzały nawóz. Wprowadzony do gleby kompost wpływa na fizyczne, chemiczne i biologiczne

właściwości gleby (Lehman i in. 2015, Lori i in. 2017), co prowadzi do poprawy jej stabilności oraz zmniejszenia gęstości (Jamroz 2000, Jamroz i in. 2004). Zastosowanie kompostu zwiększa zawartość materii organicznej, wpływa na zwiększenie poziomu składników odżywczych dostarczając przy tym roślinom niezbędne do wzrostu i rozwoju składniki pokarmowe i zapewniając powolne nawożenie przez długi czas. Co więcej wykorzystywanie materii organicznej zawartej w odpadach jest jednym z priorytetów tzw. rolnictwa mikrobiologicznego (Higa 1998).

Zastosowanie kompostów jest więc odpowiednim rozwiązaniem, z tym że jak podaje Siuta (1999), nawóz organiczny może być stosowany raz na 3 lub 4 lata, uwzględniając przy tym kryterium azotowe, które nie pozwala na stosowanie dawki większej niż $170 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ w formie nawozów organicznych. Dodatkowym ograniczeniem w stosowaniu nawozów wytworzonych z materii organicznej może okazać się również zawartość w nich metali ciężkich głównie cynku i kadmu (Siuta 1999), które czasem mogą przekraczać dopuszczalne poziomy. Aplikacja zewnętrznej materii organicznej do gleb, wiąże się więc z koniecznością przestrzegania określonych wymagań jakościowych, poprzez kontrolę i usuwanie zawartości metali ciężkich i antybiotyków występujących w gnojowicy i oborniku, redukcję zanieczyszczeń w ściekach czy segregację odpadów u źródła (Gonet 2004).

Ochrona gleb jest jednym z ważniejszych tematów poruszanych w polityce Unii Europejskiej. Uchwała Parlamentu Europejskiego (Rezolucja PE 2007) przedstawia zagadnienia mające na celu ochronę gleb użytkowanych rolniczo. Ze względu na tak ważne potraktowanie zagadnień ochrony gleby, podlegają one zasadom Wspólnej Polityki Rolnej (WPR) oraz włączone zostały do Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich (PROW). W rezolucji podkreślono, iż spadek zawartości materii organicznej gleb należy do podstawowych zagrożeń dla właściwego ich funkcjonowania. Spadek ten może doprowadzić do zaburzeń procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych, które mają bezpośredni wpływ na jakość gleby.

W 2001 r. Komisja Europejska w szóstym wspólnotowym programie działań w zakresie środowiska przyjęła strategię tematyczną w dziedzinie ochrony gleby, mającą na celu zatrzymanie i odwrócenie procesów degradacji materii organicznej, które mogą zachodzić szybciej niż procesy formowania i naprawy gleby. Ze względu na potrzebę ochrony jej zasobów, sporządziła dokument pod nazwą „W kierunku Tematycznej Strategii Ochrony Gleb” (COM(2002)179), w którym poruszono osiem podstawowych zagrożeń dla gleb w Unii Europejskiej prowadzących do degradacji gleby. Spośród nich

wymieniono zjawisko ubytku zasobów materii organicznej w glebach. Dokument ten ma na celu zagwarantować bezpieczeństwo funkcji pierwotnych gleby, w tym zabezpieczenie przed procesami degradacji i tłumienie ich skutków. Co więcej zgodnie z dokumentem, gleby zanieczyszczone i zdegradowane należy doprowadzić do odpowiedniego stanu poprzez ich oczyszczenie i odtworzenie opierając się na zasadach zrównoważonego rozwoju.

Zmniejszanie zawartości materii organicznej w glebach jest coraz powszechniej spotykanym problemem, który nieustannie rozpatrywany jest przez wielu naukowców, co zostało potwierdzone na 17 Światowym Kongresie Gleboznawczym, który odbył się w Bangkoku. Uchwalono wówczas decyzję odnośnie wzmożenia działań mających na celu zwiększenie zawartości materii organicznej (Biuletyn IUSS, 2002) z uwzględnieniem poszukiwania nowych, niekonwencjonalnych źródeł materii organicznej, które mogłyby zostać wykorzystane jako nawozy organiczne lub naturalne.

2.3. Kompostowanie

Obserwowany w świecie postęp cywilizacyjny wiąże się z produkcją bardzo dużych ilości bogatych w materię organiczną odpadów. Wykorzystanie ich w procesie kompostowania rozwiązuje problemy z ich utylizacją (Ozimek i Kopeć 2012). Podczas kompostowania dochodzi do biologicznych i biochemicznych przemian, prowadzących do transformacji materii organicznej, w której główną rolę odgrywają procesy mineralizacji i humifikacji (Chen i Inbar 1993, Drozd i in. 2001). Procesy te zachodzą w ściśle określonych warunkach temperatury, wilgotności i odczynu. Ich wzajemne oddziaływanie stwarza odpowiednie warunki do wzrostu i rozwoju mikroorganizmów tlenowych, głównie bakterii, promieniowców i grzybów, biorących udział w transformacji materii organicznej (Horiuchi i in. 2003). Zmiany w składzie populacji drobnoustrojów zależą głównie od temperatury utrzymywanej podczas trwania procesu, napowietrzania biomasy i zawartości łatwo dostępnych form materii organicznej w kompostowanym materiale (Zhang i in. 2011), który stanowi podstawowe źródło rozwoju mikroorganizmów (Ryckeboyer i in. 2003). Składniki występujące w odpadach podczas kompostowania ulegają ciągłym przemianom (Chen i in. 1997), które w zależności od zastosowanej technologii mogą przybierać różne tempo transformacji.

2.3.1. Fizyczne parametry procesu kompostowania

Kompostowanie jest procesem mikrobiologicznym, a zatem ogólna jego wydajność jest efektem działania poszczególnych mikroorganizmów. Dlatego ważne jest, aby zrozumieć i kontrolować czynniki środowiskowe, które wpływają na życie i prawidłowe funkcjonowanie drobnoustrojów w kompostach. Podstawowymi i najważniejszymi parametrami procesu kompostowania, decydującymi o jego optymalizacji są: rodzaj materiału organicznego oraz jego struktura fizyczna, temperatura, zawartość tlenu, wilgotność, poziom pH, stosunek C/N (Huang i in. 2004), które określają odpowiednie warunki rozwoju mikroorganizmów i mineralizacji materii organicznej (Richard i in. 2002, Agnew i Leonard 2003).

Przystępując do procesu kompostowania istotnie ważnym parametrem, decydującym o kierunku przebiegu procesu jest skład mieszanki o odpowiednich właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Właściwości fizyczne obejmujące specyfikacje dotyczące zawartości wilgoci, pojemności wodnej, gęstości nasypowej, wielkości cząsteczek, przepuszczalności powietrza i przewodności elektrycznej odgrywają znaczącą rolę na każdym etapie procesu kompostowania (Lutz 1984). Każdy etap kompostowania tj. etap doboru substratów, etap produkcji kompostu oraz etap końcowy charakteryzują odpowiednie właściwości fizyczne. Znajomość ich wzajemnych zależności w kompostowanej przyźmie pozwala na dokonanie odpowiedniego doboru technologii kompostowania oraz właściwe kierowanie procesem (Agnew i Leonard 2003).

W przebiegu procesu kompostowania, zarówno w typie aktywnym – w zamkniętych biostabilizatorach (w których regulowane są na bieżąco temperatura wilgotność, stosunek C/N i zawartość tlenu), jak i pasywnym – przebiegającym stosunkowo wolno na przyżmach, niewątpliwie najważniejszym parametrem jest temperatura wewnętrzna w przyźmie oraz otoczenia. Cały proces kompostowania pod tym względem można podzielić na dwie główne fazy: fazę biooksydacyjną i fazę dojrzenia zwaną również fazą utwardzania (Chen i Inbar 1993). Faza biooksydacyjna jest rozwijana w trzech etapach (Keener i in. 2000). Pierwszy z nich – faza mezofilna – charakteryzuje się znacznym wzrostem temperatury do 40 – 45°C, co wpływa na pobudzenie aktywności mikroorganizmów, a tym samym przyspieszenie procesu kompostowania. Podczas fazy mezofilnej dochodzi do przemian związków organicznych, takich jak: niskocząsteczkowe białka, tłuszcze i cukry proste, które stanowią łatwo dostępne źródło energii dla mikroorganizmów. Szybki rozkład tych związków wiąże się z namnażaniem

drobnoustrojów i uwalnianiem ciepła. Szczególnie widoczne zjawisko wzmożonej aktywności drobnoustrojów można zaobserwować w okresie letnim. Wówczas zachodzi silna korelacja pomiędzy wzrostem temperatury a szybkością przemian. W sezonie zimowym z kolei, ze względu na niskie temperatury panujące poza pryzmą, procesy przemiany materii organicznej ulegają znacznemu spowolnieniu. Po przekroczeniu 45°C następuje faza termofilna utrzymująca się przez kilka dni (3 – 5 dni), i jest kontynuowana do momentu osiągnięcia 70 – 80°C (Beffa i in. 1996). W tym czasie, dochodzi do intensywnego uwalniania CO₂, intensywnej mineralizacji związków organicznych i humifikacji części związków, które przekształcane są w próchnicę. W czasie trwania fazy gorącej dochodzi do unieszkodliwienia kompostowanego materiału pod względem sanitarno–epidemiologicznym na skutek obumarcia patogenów ludzi, zwierząt i roślin. Warunkiem utrzymania dalszej aktywności bakterii jest zwiększenie dostępności tlenu poprzez przerzucanie i napowietrzanie pryzmy. Zmniejszenie zawartości substancji odżywczych stanowiących źródło pożywienia dla mikroorganizmów, warunkuje przejście kompostu w fazę mezofilną II (faza chłodzenia). Temperatura w tej fazie znacząco obniża się, co jest skutkiem zmniejszenia się liczby drobnoustrojów i spadku ich aktywności. W kompoście rozwijają się bakterie mezofilne i psychrofilowe, które występując dotychczas w wierzchnich warstwach pryzmy, przetrwały wysokie temperatury. Nie są one jednak zdolne do przekształcania trudnodostępnych związków, tj. celuloza, chityna i ligniny, występujących na tym etapie procesu kompostowania. Ich transformacje przeprowadzają promieniowce i grzyby strzępkowe wydzielające enzymy pozakomórkowe (Ryckeboyer i in. 2003). Promieniowce odgrywają istotną rolę w procesie kompostowania. Ich aktywność warunkuje tworzenie się ziemistego zapachu, a dzięki wydzielanym enzymom, inhibują wzrost grzybów, szczególnie w warunkach kwaśnego odczynu i stosunkowo niskiej wilgotności. Co więcej biorą udział w uwalnianiu węgla i azotu, azotu amonowego i azotanowego, jak również wszelkich substancji odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin. Ostatnim etapem procesu kompostowania jest dojrzewanie kompostu. Jest to faza, podczas której warunki w pryzmie ulegają stabilizacji. Temperatura przejawia się stałą wartością <25°C, zaś odczyn zbliżony jest do obojętnego. Materiał organiczny przybiera bardziej stabilne formy, zanika aktywność mikroorganiczna i tworzy się humus (próchnica). Na tym etapie kompostowania wzrasta populacja grzybów, które czerpiąc energię z rozkładu licznych związków organicznych, tworzą liczne grzybnie. Dojrzały kompost zawiera około 60%

humusu, który odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości gleb (Choińska i in. 2011).

Kolejnym istotnym czynnikiem fizycznym, który należy wziąć pod uwagę przy utrzymaniu odpowiednich warunków podczas procesu kompostowania, jest zawartość wilgoci, co znajduje potwierdzenie w wielu opracowaniach (Haug 1995, McCartney i Tingley 1998). Woda jest niezbędna do prawidłowej aktywności drobnoustrojów i wspierania ich procesów metabolicznych. Co więcej stanowi medium dla reakcji chemicznych, transportuje substancje odżywcze i pozwala mikroorganizmom się poruszać. W celu zapewnienia odpowiedniego uwilgotnienia prowadzi się wstępne mieszanie materiału kompostowego. Jednakże mimo to pozostaje problem utrzymania odpowiedniej zawartości wilgoci w całej przyźmie przez cały czas trwania procesu, dlatego że woda migruje w wyniku dyfuzji pary wodnej oraz na skutek wymuszonego lub swobodnego konwekcyjnego ruchu powietrza. Mechanizmy te mogą powodować kondensację pary wodnej z obszarów o wysokiej temperaturze w chłodniejszych obszarach powierzchni lub całkowitą utratę wilgoci z masy kompostującej. Utrata wody może następować także na skutek przerzucania przyźmy, mimo iż obracanie ma również pozytywny wpływ na rozprowadzanie wilgoci i ciepła w jej wnętrzu. W momencie obniżenia wilgotności poniżej optymalnej wartości, wokół cząstek zmniejsza się ilość wody, która warunkuje prawidłowe funkcjonowanie mikroorganizmów. Efektem przesuszenia przyźmy jest drastyczne spowolnienie lub całkowite zahamowanie procesów biotransformacji. Dla mikroorganizmów nie istnieje górna granica zawartości wody, ale nadmierna jej ilość powoduje wypełnienie porów międzycząsteczkowych wodą i zmniejszenie przestrzeni powietrznej w przyźmie kompostowej, co w konsekwencji prowadzi do powstania warunków anaerobowych prowadzących do procesów redukcji (Miller 1993). Woda nie tylko wypełnia dostępną przestrzeń porów, ale ma również tendencję do zmniejszania ciągłości porów (Miller 1993). Połączenie porów wypełnionych wodą powoduje zwiększenie przewodności cieplnej, umożliwiając łatwiejsze odprowadzanie ciepła z dala od obszarów z temperaturą termofilną. Co więcej nadmiernie wysoka zawartość wody w przyźmie prowadzi do powstawania odcieków, na skutek których dochodzi nie tylko do ubytku materiału, ale również strat substancji odżywczych. Stopień uwilgotnienia kompostowanego materiału uwarunkowany jest w mniejszym lub większym stopniu.

Z uwagi na to, że kompostowanie to tlenowy proces biodegradacji materiałów organicznych, dostępność tlenu uważa się za niemniej istotny parametr warunkujący

utrzymanie odpowiedniej wilgotności kompostowanego materiału i jego właściwej temperatury. Odpowiednie warunki wilgotnościowe i temperaturowe umożliwiają nie tylko rozwój mikroorganizmów, ale także częściową degradację substratów masy kompostowanej oraz transformację materii organicznej w związki próchniczne (Kuter i in 1985). Dlatego też, w celu utrzymania odpowiedniego poziomu tlenu w kompostowanej przyźmie i zapewnienia odpowiednich warunków mikroorganizmom termofilnym, niezmiernie ważny jest proces napowietrzania, który decyduje o aktywności drobnoustrojów a tym samym o jakości otrzymanego kompostu. Optymalny poziom napowietrzania przyźm powinien wynosić od 10 do 20% i powinien być dostosowany do materiału, który podlega kompostowaniu (Pilarski i Pilarska 2009). Szczególnie intensywne napowietrzanie powinno odbywać się w fazie termofilnej, w której to dochodzi do znacznego zwiększenia ilości mikroorganizmów tlenowych, gwarantując im możliwość odpowiedniego prowadzenia procesu kompostowania. Do głównych metod napowietrzania należą: fizyczne mieszanie masy, naturalna konwekcja oraz metoda wymuszonego napowietrzania. W czasie kompostowania istotna jest również szybkość napowietrzania. Jeśli jest ona niewystarczająca, ilość tlenu zmniejsza się, co w konsekwencji prowadzi do pojawienia się warunków beztlenowych, a miejsce organizmów tlenowych zajmują beztlenowce. Z drugiej strony, jeśli tempo napowietrzania jest zbyt wysokie, nadmierna ilość tlenu może przyczynić się do spowolnienia procesu kompostowania, utraty ciepła i wody oraz utraty azotu. Jak podaje Gu i in (2011), w czasie kompostowania bioodpadów całkowita utrata N może wynosić 15 – 75%, z czego 10 – 50% początkowej utraty ma postać NH_3 . Większość wcześniejszych badań donosi, że emisja NH_3 wzrasta wraz ze wzrostem prędkości napowietrzania. Sugeruje to, że szybkość napowietrzania ma znaczący wpływ na produkcję i emisję NH_3 (Shen i in. 2011, Wu i in. 2011). Utrzymanie odpowiedniej zawartości tlenu podczas kompostowania ogranicza tworzenie stref beztlenowych, a tym samym wytwarzania produktów pośrednich metabolizmu beztlenowego (Scaglia i in. 2011).

W czasie kompostowania odpadów dochodzi do uwalniania substancji ciekłych i gazowych o silnym i nieprzyjemnym zapachu, które zaliczane są do grupy związków aktywnych zapachowo, tak zwanych odorantów (Wieczorek 1998). Odory uwalniane są przez cały proces kompostowania, z tym że przejście z jednej fazy do kolejnej wiąże się ze zmianą składu i ilością wydzielanych gazów. Jak podaje Fisher (1996) w skład substancji odorowych wchodzi głównie lotne kwasy tłuszczowe, aldehydy, ketony, estry

i alkohole. W momencie wzrostu temperatury i rozkładu materii organicznej, dochodzi dodatkowo do wydzielenia amoniaku, pirydyny, pirazyny oraz lotnych związków siarki (Tabela 2). Niewątpliwie związki te mają toksyczny wpływ na rozwój roślin, zdrowie ludzi i zwierząt. Szczególnie intensywny zapach pojawia się po przekroczeniu temperatury 60°, podczas której następuje szybki rozkład materii organicznej i obumarcie mikroorganizmów termofilnych.

Tabela 2. Substancje zapachowe powstające w czasie kompostowania odpadów (Sówka i in. 2014)

Faza kompostowania	Substancje zapachowe	Stężenie zapachowe [ou _g /m ³]
Faza mezofilna	aldehydy, ketony, estry kwasów karboksylowych, alkohole, terpentyny, siarczki	6000–25000
Faza termofilna	ketony, amoniak, organiczne związki siarki, terpentyny	1000–9000
Proces schładzania	amoniak, siarczki, terpentyny	150–3000

Ilość wydzielanych gazów uzależniona jest od wielu czynników, z których największe znaczenie ma rodzaj i jakość materiału poddawanego kompostowaniu, hermetyzacja i usprawnienie procesu. Duże stężenia substancji odorowych stwierdza się w nieodpowiednio prowadzonych przyzmacach, bez właściwego napowietrzania, co w konsekwencji prowadzi do ich przegrzania. Należy zwrócić uwagę, iż duży wpływ na intensywność i rodzaj zapachu powstającego w czasie kompostowania ma także odczyn. Wraz z podwyższeniem pH dochodzi do zniwelowania uciążliwości zapachowych (Sówka i in. 2014). W badaniach przeprowadzonych przez Partanen i in. (2010), niskie pH występujące w odpadach zostało skorelowane z wysokim stężeniem bakterii kwasu mlekowego w materiale będącym we wczesnej fazie procesu kompostowania. W momencie rozkręcenia procesu, wraz ze wzrostem pH i temperatury, liczba bakterii gwałtownie spadła, co miało znaczący wpływ na intensywność wydzielanego zapachu.

2.3.2. Mineralizacja

W czasie procesu kompostowania dochodzi do kontrolowanego rozkładu odpadów organicznych pod wpływem działalności drobnoustrojów tlenowych, podczas którego następuje przekształcenie materii organicznej (mineralizacja). Dodatkowo w czasie kompostowania odbywa się rozpad oraz resynteza produktów przejściowych w substancje aktywne biologicznie (Chanyasak i in. 1983, Szajdak 2004) oraz właściwe związki humusowe, reprezentowane przez bardziej stabilne i złożone makrocząsteczki (Chen i in. 1996, Drozd i in. 2001, Inbar i in. 1990, Lashermes i in. 2012, Mikki i in. 1997), które tworzą najważniejszą i najbardziej stabilną frakcję dojrzałego kompostu. Na skutek wymienionych procesów dochodzi do ustabilizowania produktu końcowego i powstania materiału, zbliżonego do materiału próchniczego gleby, który spełnia funkcję nawozu o powolnym uwalnianiu składników, wykorzystywanego do celów rolniczych.

W trakcie biologicznego rozkładu materii organicznej ma miejsce uwalnianie składników mineralnych (Chen i in. 1997, Drozd i in. 2002b, 2003a, 2004b, Maćkowiak i Orzechowska 1993; Pare i in. 1998, Tam i in. 1996), do których należą produkty pełnego utleniania H_2O , CO_2 , jony NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ i inne. Niektóre spośród produktów procesu mineralizacji mogą ulec utraceniu w postaci gazowych związków: CO_2 , H_2O , NH_3 (Saad 2001). Jak podaje Johansson (1994) tempo zachodzących procesów mineralizacji zależy w głównej mierze od budowy i struktury resztek roślinnych. Te, które zawierają kutikulę i posiadają twarde liście – słabo ulegają mineralizacji, podobnie jak ligniny, garbniki i woski, które są bardzo odporne na ten proces (Kolbe i Stumpe 1975). Szczególnie podatne na proces mineralizacji są związki łatwo degradowalne takie jak cukry, skrobia i proteiny, które wykorzystywane są przez mikroorganizmy jako źródło węgla i azotu (Chafetz i in. 1998a). Materiały roślinne charakteryzujące się wysoką początkową zawartością celulozy przyspieszają jej proces. Porównując tempo mineralizacji igieł świerka i sosny stwierdza się przewagę sosny, u której igły wzbogacone są celulozą zaś zawierają bardzo mało ligniny (Johansson 1995). W przybliżeniu zakłada się, że procesom mineralizacji ulega 3/4 do 4/5 materii organicznej, zaś z pozostałej części (1/4 do 1/5) powstają substancje humusowe (Pilarski i Pilarska 2009). Dzięki procesom kompostowania możliwe jest dokonanie w stosunkowo krótkim czasie (od 3 miesięcy do pół roku) szczegółowej oceny procesu transformacji różnorodnych odpadów pochodzenia organicznego (Chen i in. 1996).

2.3.3. Transformacja azotu w czasie kompostowania odpadów

W czasie kompostowania, obok zmian ilościowych i jakościowych materii organicznej, zachodzą procesy przemian związków azotu, którego ilość w kompoście uwarunkowana jest w głównej mierze od składu substratów poddawanych kompostowaniu (Sądej i Namiotko 2009), a także od zastosowanej technologii. Przemiany te następują w wyniku zachodzących procesów biologicznych obejmujących amonifikację, nityfikację i denityfikację, wpływających na ilość i jakość tego makroskładnika. Ze względu na zasadnicze znaczenie azotu w określaniu jakości nawozów w kompostach, dotychczas przeprowadzono liczne badania dotyczące przemian azotu w różnych fazach dojrzałości kompostu i dla różnych warunków kompostowania (Gilmour 1977, Chanyasak i Kubota 1981). W procesie kompostowania azot organiczny jest rozkładany do azotu amonowego ($N-NH_3$) przez szereg różnych mikroorganizmów, w tym bakterie i grzyby i może być wykorzystywany przez drobnoustroje do syntezy ich biomasy. Po uwolnieniu związków azotu w procesie hydrolizy, część azotu podczas procesów nityfikacji/denityfikacji ulega ulotnieniu jako NH_3 . Dlatego wraz z rozpoczęciem procesu kompostowania wzrasta stężenie azotu amonowego ($N-NH_3$), zaś w czasie dojrzewania dochodzi do zmniejszenia jego zawartości i następuje wzrost azotu azotanowego ($N-NO_4$). Zakres strat azotu w czasie aerobowego kompostowania odpadów może wynosić 16 – 77%, które następuje w głównej mierze na skutek ulatniania się NH_3 i emisji N_2 (Tiquia i Tam 2000, Tiquia i in. 2002b, Gu i in. 2011), na co w dużym stopniu mają wpływ warunki termiczne. Emisja NH_3 powoduje powstanie produktu kompostowego ubogiego w azot, co wpływa na zmniejszenie jego wartości nawozowej. Wiele badań donosi, że emisja NH_3 wzrasta wraz ze wzrostem prędkości napowietrzania (Shen i in. 2011). Sugeruje to, że szybkość napowietrzania ma znaczący wpływ na produkcję i emisję NH_3 (Shen i in. 2011). Drozd i in. (2009) analizując proces kompostowania odpadów miejskich wykazali, iż wraz z upływem czasu wzrastała zawartość azotu ogółem (N_{og}), zaś w procesie intensywnej mineralizacji materii organicznej nastąpił znaczny spadek rozpuszczalnych w wodzie form azotu (N_w). Wasiak i Mamełka (1999) w swojej pracy stwierdzili obniżenie udziału azotu w czasie kompostowania bioodpadów, które było realizowane w warunkach naturalnych, na otwartych przyzmacach. W pracy Jaroszyńskiej i in. (1999), podczas badania procesu kompostowania w technologii DANO, także nastąpiło obniżenie zawartości azotu w porównaniu do materiału wsadowego. Ze względu na liczne przemiany różnych

form azotu, jakie towarzyszą procesom kompostowania, istotne jest uwzględnianie ich wśród indeksów dojrzałości.

2.3.4. Stosunek C/N

Jednym z ważniejszych parametrów decydujących o intensywności procesów przemian substancji organicznej w procesie kompostowania jest stosunek węgla do azotu, który wpływa na właściwości produktu końcowego, stąd uważany jest za ważny wskaźnik dojrzałości kompostu. Ze względu na to, iż wartość stosunku C/N w dojrzałym kompoście może oscylować w szerokich granicach od 5 do 20, nie powinien być uważany za jedyny wskaźnik dojrzałości. Ponieważ mikroorganizmy w procesie kompostowania konsumują najbardziej nietrwałe frakcje węgla, stosunek C/N spada, i tak w pełni dojrzały kompost powinien osiągnąć wartości od 15 do 20 (Garcia i in. 1992). Zastosowanie współczynnika C/N, jako wskaźnika do oceny dojrzałości kompostu zostało zakwestionowane (Raut i in. 2008) także z tego względu, iż wartości dobrze skompostowanych materiałów często wykazują dużą zmienność dojrzałości, z uwagi na charakterystykę użytych odpadów i metody pomiaru azotu (Hue i Liu 1995). Jak podaje Chanyasak i in. (1981) w zależności od wartości stosunku C/N, ma miejsce mniej lub bardziej intensywny rozkład materii organicznej.

Mikroorganizmy działające w procesie kompostowania zużywają około 30 części węgla na jedną część azotu, co sugeruje, że stosunek C/N oscylujący w granicy od 25 do 30 jest zwykle uważany za optymalny do uzyskania najwyższej wydajności procesu kompostowania. W momencie przekroczenia wartości 40 następuje spowolnienie procesów biooksydacji w kompostowanym materiale, podczas gdy nadmiar azotu w materiale wyjściowym (niskie wartości C/N) umożliwia szybki rozkład i znaczne straty azotu z powodu ulatniania się amoniaku, mającego toksyczny wpływ na mikroorganizmy, szczególnie przy wysokich wartościach pH i temperatury (Bustamante i in. 2008). W konsekwencji prowadzi to do emisji odorów i zahamowania procesów przekształcania materii organicznej (de Bertoldi i in. 1984). Podczas kompostowania następuje zawężenie stosunku C/N z powodu strat węgla w postaci CO₂.

W celu udoskonalenia procesu kompostowania, niezwykle ważnym aspektem jest uzyskanie właściwego stosunku C/N poprzez dobór odpowiednich składników. Taką optymalną wartość zyskuje się poprzez zastosowanie różnego rodzaju dodatków organicznych bogatych w węgiel (słoma, liście, papier) i wymieszanie ich ze składnikami bogatymi w azot, np. obornik. Gdy stosunek C/N w materiale startowym jest zawyżony,

co ma miejsce w selektywnie zbieranych odpadach roślinnych, charakteryzujących się szerokim stosunkiem C/N (Komilis i Ham 2003), dodatek azotu mineralnego lub organicznego może wpłynąć pozytywnie i przyspieszyć mineralizację kompostowanej materii organicznej. Z kolei kompostując odpady miejskie zawierające nawet do 80% odpadowych produktów spożywczych, w których wartość C/N jest optymalna, wzbogacenie azotem może w tym przypadku nie być słuszne.

2.3.5. Zmiany zawartości ogólnej pierwiastków

Podczas kompostowania materiałów organicznych dochodzi do zmian zawartości ogólnej pierwiastków, jak również zmian w stosunkach pomiędzy zawartością ogólną pierwiastków a zawartością form najbardziej mobilnych (Gondek i Kopeć 2012). Kierunek i tempo przemian uzależnione jest od zaawansowania procesu kompostowania i następuje na skutek działania czynników związanych z procesem kompostowania, na które składają się: skład i rodzaj kompostowanego materiału, zawartość wody, stopień dojrzałości kompostu. Przekształcenia mikro- i makroelementów zachodzące podczas kompostowania odpadów ukierunkowane są na uwalnianie składników mineralnych oraz przekształcania w formy o zróżnicowanym stopniu rozpuszczalności i dostępności dla roślin (Drozd i Licznar 2004b). Powstający w wyniku procesów humifikacji i mineralizacji materii organicznej produkt końcowy pod względem organoleptycznym przypomina silnie próchniczny materiał glebowy, którego dopuszczenie do stosowania i kierunek wykorzystania uwarunkowany jest poziomem zawartości pierwiastków nawozowych jak również pierwiastków zanieczyszczających, w tym metali ciężkich. Kluczową rolę w formowaniu poszczególnych form składników mineralnych odgrywa skład chemiczny odpadów oraz aktywność biologiczna mikroorganizmów w poszczególnych fazach kompostowania. Nie mniej ważnym czynnikiem są warunki oraz technologia, w jakich cały proces przebiega (Baran i Turski 1995). Do tej pory podjęto wiele badań oceniających wartości nawozowe kompostów, zarówno pod względem zawartości składników nawozowych, jak również zawartości metali ciężkich (Czyżyk i in. 2002, Wołoszyk 2003), których mobilne formy mogą dostać się do roztworu glebowego, decydując o ich biodostępności. Jak podaje Patorczyk–Pytlik (2001), bardzo dobrym źródłem składników pokarmowych dla roślin, wpływających na ich przyrost jest kompost uzyskany z osadów ściekowych z dodatkiem różnych komponentów organicznych. Z kolei Larney i in. (2008) oraz Wagh i Gangurde (2015) podają, iż komposty z wiórów drzewnych i bambusowych są nie tylko bogate w materię organiczną,

ale zawierają znacznie wyższe stężenia makro– i mikrośladników pokarmowych niż inne rodzaje kompostów. W związku z tym ich zastosowania można powiązać ze zwiększonymi plonami i długoterminową poprawą jakości gleby, zatem ich stosowanie może być niezwykle istotne z punktu widzenia m.in. rolnictwa ekologicznego.

Stężenie metali ciężkich w kompoście jest jednym z głównych czynników ograniczających stosowanie kompostów i wprowadzanie ich do gleby ze względu na potencjał bioakumulacji tych metali. Wprowadzenie do gleby kompostu zawierającego niewielką ilość metali ciężkich nie ma negatywnego skutku, wręcz przeciwnie wpływa na właściwy wzrost i rozwój roślin. Jednakże materiał o podwyższonej zawartości pierwiastków śladowych jest niepożądany przez wzgląd na ich toksyczne oddziaływanie na zwierzęta i ludzi mających kontakt z glebą. Zgodnie z Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765) dopuszczalne wartości metali ciężkich w nawozach organicznych i organiczno–mineralnych (w mg/kg s.m.) wynoszą: Cr (100), Zn (1500), Cd (3), Cu (400), Ni (30), Pb (100) i Hg (2).

2.3.6. Humifikacja i zmiany składu frakcyjnego substancji humusowych podczas kompostowania

Substancje humusowe są złożonymi, heterogenicznymi związkami organicznymi o różnych strukturach i szerokim zakresie mas cząsteczkowych, ale wciąż są słabo poznane (Stevenson 1994, Lead i in. 1999). Istotnym faktem jest poznanie i zrozumienie specyfiki substancji humusowych, powstających podczas humifikacji będącej złożonym procesem mikrobiologicznym i fizykochemicznym, której pierwszym etapem jest tak naprawdę mineralizacja czyli w pierwszej kolejności rozkład i prawie równocześnie synteza nowych substancji – substancji humusowych. Należy zaznaczyć, że budowa i właściwości substancji humusowych zależą w dużym stopniu od rodzaju materiału organicznego poddawanego procesowi kompostowania. Po wprowadzeniu do gleby, odgrywają one istotne funkcje, oddziałując między innymi na zachowanie się zanieczyszczeń w środowisku glebowym a także tworzenie właściwych warunków do wzrostu i rozwoju roślin (Gonet i Dębska 1993).

Badania przeprowadzone przez zespoły Diaz–Burgos i in. (1994) oraz Senesi i in. (1996b) wykazały, iż proces kompostowania prowadzi do przekształcenia nietrwałych związków organicznych, reprezentowanych przez związki białkowe i alifatyczne w bardziej stabilne związki humusowe o bardziej aromatycznych strukturach. Powstające

w ten sposób związki próchniczne charakteryzują się skomplikowaną budową cząsteczek oraz zmiennością właściwości (Trojanowski 1973). Można je wydzielić na podstawie różnic w rozpuszczalności na kwasy fulwowe (CKF), charakteryzujące się najwyższą rozpuszczalnością, gdyż rozpuszczają się w wodzie, kwasach i zasadach, kwasy huminowe (CKH), które rozpuszczają się tylko w roztworach zasadowych i ulegają jedynie wytrącaniu w środowisku kwaśnym oraz huminy nierozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach mineralnych kwasów i zasad (Dziadowiec 2004). Według stwierdzenia Kulikowskiej i Sindrewicz (2018) stężenie kwasów huminowych w produkcie końcowym ma decydujący wpływ na jakość kompostu i to właśnie one pełnią najważniejszą rolę w przewidywaniu wydajności kompostu podczas jego zastosowania (Zhang i in. 2018). Wielu autorów (Senesi i in. 1996b, Whitney i in. 1996, Abbt–Braun i in. 2001, Jerzykiewicz i in. 2001) udowadnia w swoich badaniach, iż model kwasów humusowych nie opiera się na jednym idealnym wzorcu. Dzięki analizie składu elementarnego, struktury cząsteczkowej i cech fizykochemicznych istnieje możliwość określenia ich właściwości, które najczęściej są uwarunkowane oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy elementami tworzącymi cząsteczkę. Analiza elementarna jest użytecznym narzędziem do charakteryzowania mieszanin niestechiometrycznych, takich jak substancje humusowe. Zastosowania analizy elementarnej w badaniach substancji humusowych zostały szczegółowo zbadane przez Steelinka (1985). Kwasy huminowe i fulwowe odznaczają się odmiennym składem elementarnym, który jest jednym z podstawowych parametrów, charakteryzujących kwasy humusowe. Wśród podstawowych składników tworzących kwasy wyróżnia się tlen, węgiel, wodór i azot (Tabela 3). Jak podają Gomółka i Szaynok (1997) oraz Nawrocki i Biłozor (2010), kwasy huminowe w swojej budowie zawierają zdecydowanie więcej węgla niż tlenu. Kononova i Aleksandrova (1973), Aleksandrova (1980), Dębska (2004) wykazały, iż młode kwasy huminowe zawierają większą ilość wodoru, a niższą tlenu oraz węgla, a więc charakteryzują się wyższą wartością stosunku H:O i H:C aniżeli dojrzałe kwasy huminowe. Wraz z postępującym procesem humifikacji, wzrasta zawartość tlenu i węgla a maleje ilość wodoru. Žigunov i Simakov (1977) w swoich badaniach skupiających się nad rozkładem korzeni koniczyny wykazali, iż kwasy huminowe wyseparowane po 1 miesiącu inkubacji w swoich cząsteczkach zawierały mniej węgla w przeciwieństwie do ilości węgla w cząsteczkach kwasów wydzielonych po 3 miesiącach. Podobne wyniki uzyskały Kononova i Aleksandrova (1973) badając proces humifikacji liści koniczyny.

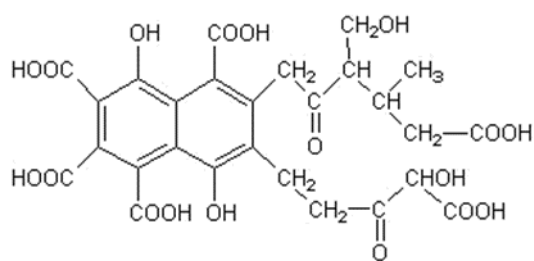
Tabela 3. Skład elementarny kwasów humusowych (Gomółka i Szaynok 1997)

Kwasy humusowe	C	H	O	N
Kwasy fulwowe	43–52	3,3–6,0	42–51	1,0–6,0
Kwasy huminowe	52–62	2,5–5,8	30–39	2,6–5,1

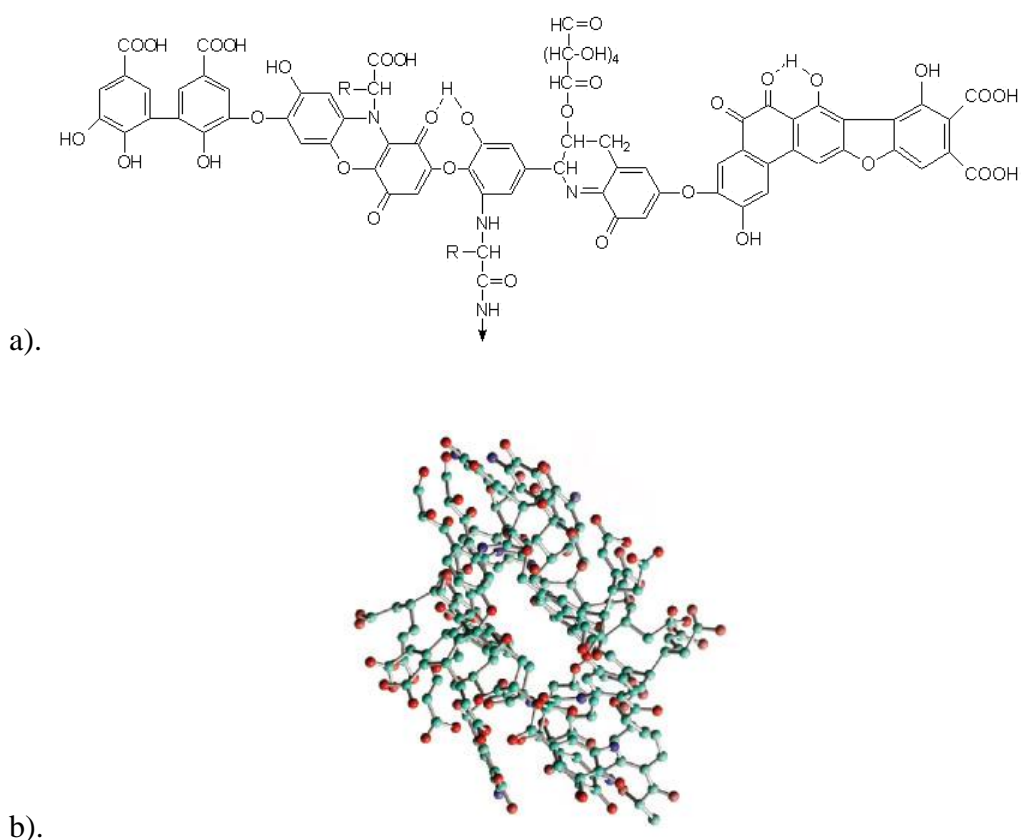
Kwasy fulwowe należą do frakcji związków, która charakteryzuje się zabarwieniem od żółtego do żółto-brązowego, w przeciwieństwie do kwasów huminowych, które mają barwę od ciemnobrązowej do czarnej. Kwasy fulwowe tworzą łatwo rozpuszczalne sole, w reakcji z Ca, Mg, K i Na, a z Fe i Al tworzą kompleksy chelatowe. Kwasy fulwowe w przeciwieństwie do huminowych charakteryzują się dużą zawartością tlenowych grup funkcyjnych, głównie fenolowych i karboksylowych. Co więcej charakteryzują się większą ruchliwością ze względu na niską masę cząsteczek, a specyficzna budowa wewnętrzna cząsteczki z dużą ilością łańcuchów bocznych zawierających grupy funkcyjne powoduje, że łatwiej i szybciej zachodzą z ich udziałem różnym procesom. Z kolei kwasy huminowe, dzięki wysokiej masie cząsteczkowej oraz bardziej aromatycznej strukturze cząsteczki są trwalsze w środowisku i mają większe zdolności stabilizacyjne (Chen 2003). W czasie procesów kompostowania kwasy humusowe mają zdolność wiązania i unieszkodliwiania niebezpiecznych związków organicznych m.in. pestycydów tworząc z nimi nieszkodliwe połączenia typu soli lub połączenia, w których udział biorą wiązania wodorowe i siły Van der Waalsa. Do takiego wniosku doszedł Michel i in. (1995), kompostując liście trawy zanieczyszczone kwasem 2, 4-dichlorofenoksyoctowym. W czasie procesu kompostowania około 47% kwasu uległo mineralizacji, z kolei ok 20% zostało shumifikowane. Podobny wynik uzyskał Laine wraz z zespołem (1996) prowadząc proces kompostowania słomy, podczas którego doszło do mineralizacji 55% pentachlorofenolu (PCP).

Badania przeprowadzone przez Ayuso i in. (1996), Abbt–Braun i in. (2001), Jerzykiewicz i in. (2001), Castaldi i in. (2005) obrazują, iż kwasy huminowe mają niejednorodny i polimeryczny charakter. Inne badania wskazują na zmiany w budowie kwasów huminowych i ich właściwości podczas procesów humifikacji (Drozd i in. 1997b, Flaig i in. 1959, Orłow 1974, Jerzykiewicz i in. 1999). Dowodem na to były zmiany składu elementarnego i zawartości grup funkcyjnych. Szczególnie zmiany zawartości grup funkcyjnych zostały potwierdzone nie tylko metodami klasycznej chemii analitycznej ale i metodami spektroskopowymi FT–IR czy NMR. Kwasy fulwowe i huminowe są mieszaniną związków aromatycznych i alifatycznych o różnym stopniu

kondensacji i polimeryzacji. W odróżnieniu od kwasów fulwowych, w strukturze kwasów huminowych przeważają związki aromatyczne powstające na skutek mieszania się fenylopropanu oraz innych związków aromatycznych i alifatycznych (Komilis i Ham 2003). Tak więc kwasy huminowe charakteryzują się wyższą aromatycznością i kondensacją (Jerzykiewicz 2001). Struktura kwasów huminowych jest zdecydowanie bardziej rozbudowana, co wynika z dużych, wewnętrznych przestrzeni, budową zbliżonych do gąbki (Tan 2014).



Rysunek 2. Model struktury kwasów fulwowych, Buffle (1977)



Rysunek 3. Model struktury kwasów huminowych: a). Stevenson (1994); b). Davies i Ghabbour (2001)

Badania nad substancjami humusowymi pokazują, że mają one wiele skutków w utrzymaniu jakości gleby i poprawie wzrostu i plonów roślin (Gersende i in. 2008). Z agronomicznego punktu widzenia, kwasy humusowe odgrywają bardzo ważną rolę. Wpływają one znacząco na jakość i wydajność gleby. Substancje humusowe obecne w dojrzałym kompoście charakteryzują się wysokim stopniem stabilności, dzięki czemu po wprowadzeniu do gleby mogą skutecznie działać jako dodatek poprawiający jej żyzność, zwiększając przy tym zasoby węgla organicznego (Żukowska i in. 2012). Oprócz poprawy właściwości fizycznych gleby i warunków wilgotnościowych wspomnianych powyżej, substancje humusowe wykazują również wysoką zdolność wymiany zasadowej, co jest ważne dla żyzności gleby (Lotosh 1991). Obecnie materiały humusowe są stosowane jako dodatki w nawozach (Garcia i in. 1994, Arancon i in. 2004). Różne sole substancji humusowych, m.in. sole wapnia, zastosowano w celu zwiększenia żyzności gleby (Buckau i in. 2000). Stwierdzono między innymi, że ich sole amonowe mają znaczący wpływ na stymulację wzrostu roślin (Lotosh 1991). Coraz powszechniej podejmuje się badania obejmujące charakterystykę i zastosowanie kwasów huminowych ekstrahowanych z różnych kompostów (Arancon i in. 2004). Wielu badaczy zaobserwowało sprzyjające wzrostowi działanie substancji humusowych, a sole kwasów humusowych są często częścią różnych preparatów poprawiających wzrost roślin. Produktywność gleby zwiększa się na różne sposoby w obecności materiałów humusowych. Pośrednie działanie substancji humusowych jest bardzo ważne, ponieważ chelatują żelazo i udostępniają je roślinom. Inna rola substancji humusowych polega na poprawie jakości gleb, szczególnie gdy są one bardzo ubogie w materię organiczną. Badania pokazują, że kwas humusowy może być stosowany również jako pasza dla zwierząt gospodarskich dzięki działaniu pobudzającemu ich wzrost (Kocabagli i in. 2002).

2.3.7. Rola i właściwości kwasów humusowych w kompostach

Powstające w czasie kompostowania substancje humusowe rozpatrywane są jako najważniejsze składniki materii nieożywionej, w związku z czym odgrywają istotną rolę w definiowaniu dojrzałości kompostów (Chafetz i in. 1996, Chen i in. 1996, Jimenez i Garcia 1992). Ich zachowanie i kierunek przemian podczas procesów kompostowania mogą być znacznie zróżnicowane w zależności od rodzaju użytego materiału, jego ilości i jakości. Stwierdzenie, iż szybkość humifikacji zależy od rodzaju użytej do kompostowania materii organicznej zostało potwierdzone przez Yamamoto i Fukushima

(2014), którzy w swoich badaniach skupili się na wykorzystaniu biomasy drzewnej w celu określenia stopnia humifikacji i jego cech strukturalnych. Zgodnie z uzyskanymi wynikami stwierdzono, iż wskaźnik humifikacji HI, masy organicznej reprezentującej drzewa iglaste (modrzew japoński) był niższy w porównaniu do japońskiej *Robinia pseudoacacia* L., przedstawiciela drzew liściastych oraz gałęzi jabłoni, będących odpadami ogrodniczymi. Badanie to potwierdziło pogląd na przebieg procesu rozkładu, który uzależniony był od zawartości węgla i azotu w materiale poddanym kompostowaniu. Drzewa iglaste podlegały wolniejszej i mniej skutecznej humifikacji niż drzewa liściaste, co wynika z szerokiego stosunku C/N, który świadczy o nadmiarze słabo degradowalnego dla mikroorganizmów substratu.

Wiele pozycji literaturowych odnosi się do stwierdzenia, iż nie zawsze jest możliwe, z punktu widzenia ilościowego i jakościowego, dokonanie prawidłowego badania procesów humifikacji (Adani i in. 1999). Co więcej pojawia się wiele błędów dotyczących interpretacji przebiegu tego procesu w trakcie kompostowania, co jest spowodowane ograniczeniami ze strony procedur podczas ekstrakcji substancji humusowych (Adani i in. 1995) i w dodatku niepoprawnym podaniem otrzymanywnych wyników odnoszących się do zawartości substancji humusowych. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Adaniego i in. (1999) wykazano, iż kompostowanie mieszaniny odpadów organicznych prowadzi niekiedy do zmniejszenia zawartości substancji humusowych. Można było to zauważyć szczególnie w początkowym etapie kompostowania, co według autora, może być spowodowane bardzo szybkim rozkładem bezhumusowych materiałów takich jak: lipidy, węglowodany, białka, wyekstrahowanymi roztworami alkalicznymi. Po etapie aktywnego kompostowania ich zawartość uległa stabilizacji.

Na podstawie badań przeprowadzonych przez Jimenez i Garcia (1992), wykazano, iż w surowym materiale pochodzącym ze stałych odpadów komunalnych (MSW) ilość kwasów humusowych oscyluje w granicach 7 – 8% całkowitej zawartości materii organicznej. Na skutek zachodzących przemian w trakcie kompostowania ich stopień humifikacji wzrasta i w końcowym etapie ilość kwasów humusowych może osiągnąć poziom 12 – 14%. Taką tendencję wzrostową wykazali również badacze skupiający się na kompostowaniu odpadów innego pochodzenia, wykorzystując między innymi: korę topoli, obornik bydłocy czy też odpad słomy (Inbar i in. 1990). W badaniach prowadzonych przez zespół Chena (1997), podczas transformacji materii organicznej stałych odpadów miejskich wykazano, iż w trakcie procesu doszło do zmniejszenia

zawartości kwasów huminowych, uznanych jako wartości bezwzględne (uzyskane na podstawie obliczeń bilansu masowego), zaś wyizolowane kwasy humusowe (Core-HS) utrzymywały się na stałym poziomie.

Substancje humusowe po wprowadzeniu do gleby razem z kompostami, odgrywają istotną rolę, oddziałując między innymi na zachowanie się zanieczyszczeń w środowisku glebowym a także tworzenie właściwych warunków do wzrostu i rozwoju roślin (Bekier i in. 2014, Kałuża-Haładyn i in. 2018, Kałuża-Haładyn i in. 2019). Wpływają na poprawę właściwości fizycznych w glebach, szczególnie na strukturę czy stabilność agregatów, co przekłada się na zapobieganie erozji. Zwiększają porowatość w glebach, poprawiają retencję wodną – co z kolei ma niebagatelny wpływ na stosunki wodne szczególnie na glebach lekkich. Podczas procesów mineralizacji następuje stopniowe uwalnianie składników pokarmowych, które stają się dostępne dla roślin – włączane są więc do obiegu w ekosystemach. Substancje humusowe wpływają na zwiększenie zdolności buforowych, są więc gwarantem stabilności odczynu i wymiany kationów. Substancje humusowe mają zdolność do tworzenia połączeń zarówno z minerałami ilastymi, jak też z kationami wielowartościowymi. Połączenia te skutkują zmniejszeniem szkodliwego działania np. metali ciężkich, poprzez ich unieruchomienie, co ogranicza możliwości ich migracji w środowisku. W trakcie kompostowania należy dążyć do stworzenia takich warunków przemiany materii organicznej, które ukierunkowane będą na wytworzenie substancji humusowych o dużej stabilności.

Szczególną rolę w kształtowaniu żyzności gleb odgrywają kwasy huminowe (Dziadowiec 1993), gdyż wpływają na tworzenie się agregatów glebowych, poprawiają wchłanianie składników odżywczych przez mikroorganizmy oraz rośliny i stymulują ich fotosyntezę i oddychanie a także oddziałują na odpowiednią dynamikę N i P w glebie (Hernandez i in. 2001). Stanowią najbardziej pożądany produkt procesów humifikacji w trakcie kompostowania, których struktura i skład chemiczny decydują o walorach powstającego kompostu a ich właściwości uzależnione są od rodzaju materiału poddanego procesowi kompostowania oraz od warunków procesu humifikacji.

Jakość tworzących się substancji humusowych podczas procesu przetwarzania materii organicznej determinowana jest rodzajem materiału poddawanego procesowi, ale także przebiegiem procesu kompostowania. Należy zatem dążyć do opracowania ścisłych zaleceń dla warunków kompostowania jakie powinny zostać spełnione, aby produkt końcowy – dojrzały kompost charakteryzował się jak najlepszymi parametrami, co w

praktyce przełoży się na określenie możliwości jego efektywnego wykorzystania w produkcji rolniczej.

2.4. Spektroskopowe metody badawcze substancji humusowych

Wykorzystanie spektroskopii w badaniach opierających się na poznaniu związków próchnicznych, w szczególności w połączeniu z zastosowaniem metod chemicznych pozwala na dokonanie dokładnej analizy jakościowej i ilościowej tychże związków, jak również uzyskanie istotnych informacji w zakresie ich budowy chemicznej. Zastosowanie metod spektroskopowych jest stosunkowo proste w wykonaniu, a do badań potrzebne są niewielkie naważki próbek. Co więcej metody spektroskopowe w wielu przypadkach nie wykazują działania destrukcyjnego, w związku z czym badaną próbkę można wykorzystać do dalszej analizy.

Bardzo wartościowymi narzędziami do oceny struktury a tym samym jakości substancji humusowych tworzących się w podczas procesu kompostowania są metody spektroskopowe. Już jako standardowe uznaje się zastosowanie absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV–VIS) jak i podczerwieni z zastosowaniem transformacji Fouriera (FTIR). Coraz częściej w badaniach stosuje się analizę widm z zastosowaniem pól magnetycznych: NMR – jądrowy rezonans magnetyczny oraz EPR – elektronowy rezonans paramagnetyczny. Przy wykorzystaniu tej grupy metod można zidentyfikować składniki biochemiczne oraz produkty ich przemiany zachodzące podczas procesu jak węglowodany, proteiny, tłuszcze, ligniny czy celulozę (Provenzano i in. 2014). Można również ocenić budowę strukturalną kwasów humusowych wraz z ich grupami funkcyjnymi, co przekłada się w praktyce na ocenę jakości tych substancji (González–Vila i in. 1999).

2.4.1. Charakterystyka widm w podczerwieni FTIR

W celu określenia dojrzałości kompostów, powszechnie stosowane są badania spektroskopowe w zakresie widma w podczerwieni (FTIR) (Wawrzeńczyk 2001), które stanowią cenne uzupełnienie metod chemicznych w ustaleniu natury i charakteru kwasów próchnicowych (Bufo i in. 1994) oraz umożliwiają prześledzenie zmian w budowie ich molekuł. Badania te, chociaż nie wyjaśniają struktury chemicznej, pozwalają na wyciągnięcie pewnych wniosków dotyczących istoty grup funkcyjnych i ich strukturalnego rozmieszczenia w kwasach humusowych (Fründ i in. 1989), a także na

zobrazowanie procesu kompostowania czy scharakteryzowania i uzupełnienia metod chemicznych w ustalaniu przemian jakości substancji humusowych tworzących się podczas procesu kompostowania (Chen 2003, Smidt i in. 2005), co decyduje o ocenie jakości tych substancji.

Spektroskopia ta wykorzystuje istnienie różnych drgań różnych grup funkcyjnych. Działając promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu częstości tych drgań dochodzi do absorpcji promieniowania. Dzięki temu, iż każde drganie charakteryzuje się różną energią możliwe jest otrzymanie widma, które ściśle charakteryzuje drgania występujących w badanym układzie grup a tym samym definiuje strukturę całej cząsteczki. Drgania mogą różnić się według ich rodzaju na: rozciągające, zginające (w płaszczyźnie i poza płaszczyzną), jak również według symetrii na: symetryczne i asymetryczne. Widma FTIR przedstawia się najczęściej w postaci transmitancji. Substancje huminowe bada się w postaci pastylek przygotowanych po roztarciu niewielkiej ilości badanej substancji z KBr. Drgania każdej grupy czy wiązania absorbują przy innej liczbie falowej. Otrzymujemy więc widmo, w którym każde pasmo może zostać przypisane drganiom odpowiedniego układu. W kolejności od największych liczb falowych można przypisać (Dębska 2004, www. 2):

- pasma absorpcji w strefie $3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym grup -OH w alkoholach, fenolach i kwasach;
- pasma w zakresie $2920 - 2960 \text{ cm}^{-1}$ oraz około 2850 cm^{-1} , związane z występowaniem grup alifatycznych -CH_3 i =CH_2 ;
- pasma w zakresie $1710 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, wskazujące na obecność rozciągającego wiązania grup karbonylowych C=O oraz wiązania C=O w grupach karboksylowych;
- pasma w zakresie liczb falowych $1600 - 1660 \text{ cm}^{-1}$, świadczące o występowaniu drgań rozciągających C=C w połączeniach aromatycznych (1610 cm^{-1}), drgań rozciągających C=O peptydów (dla fal z zakresu $1630-1660 \text{ cm}^{-1}$), drgań C=O w amidach (dla fal z zakresu $1650 - 1620 \text{ cm}^{-1}$) oraz drgań deformacyjnych N-H (dla fal z zakresu $1620 - 1660 \text{ cm}^{-1}$);
- pasma w strefie $1440 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym (zginającym) C-H występujące w grupie metylowej -CH_3 i =CH_2 ;
- pasma w zakresie 1390 cm^{-1} świadczące o obecności drgań rozciągających grupy C=O lub drgań zginających wiązania O-H ;

- pasma w zakresie liczb falowych 1320 – 1380 cm^{-1} , związanych z obecnością grup –COO– oraz wiązań C–H w łańcuchu alifatycznym;
- pasma absorpcji w strefie 1250 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym C–O fenoli kwasów karboksylowych, estrów i eterów; lub deformacyjnym –OH grupy karboksylowej.

W badaniach Meissl i in. (2007) wykazała, iż spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest odpowiednią metodą analityczną do przeprowadzenia jakościowej oceny stabilności kompostu. Bekier (2007) wykorzystując tę metodę, określił zmiany jakościowe grup funkcyjnych w strukturze kwasów huminowych różnie dojrzałych kompostów wyprodukowanych w Katowicach i w Zielonej Górze. Uzyskane w wyniku badań spektrogramy pozwoliły dostrzec różnice w intensywności powstających fal pomiędzy badanymi obiektami, co mogło świadczyć o występowaniu i zmianach ilościowych grup funkcyjnych kwasów huminowych. Co więcej z badań wynika, iż w kompostowanym materiale pochodzącym z Katowic nastąpiło spowolnienie procesu aromatyzacji oraz doszło do zwiększenia udziału struktur alifatycznych na skutek zbyt długo panujących warunków anaerobowych.

2.4.2. Spektroskopia w zakresie UV–VIS

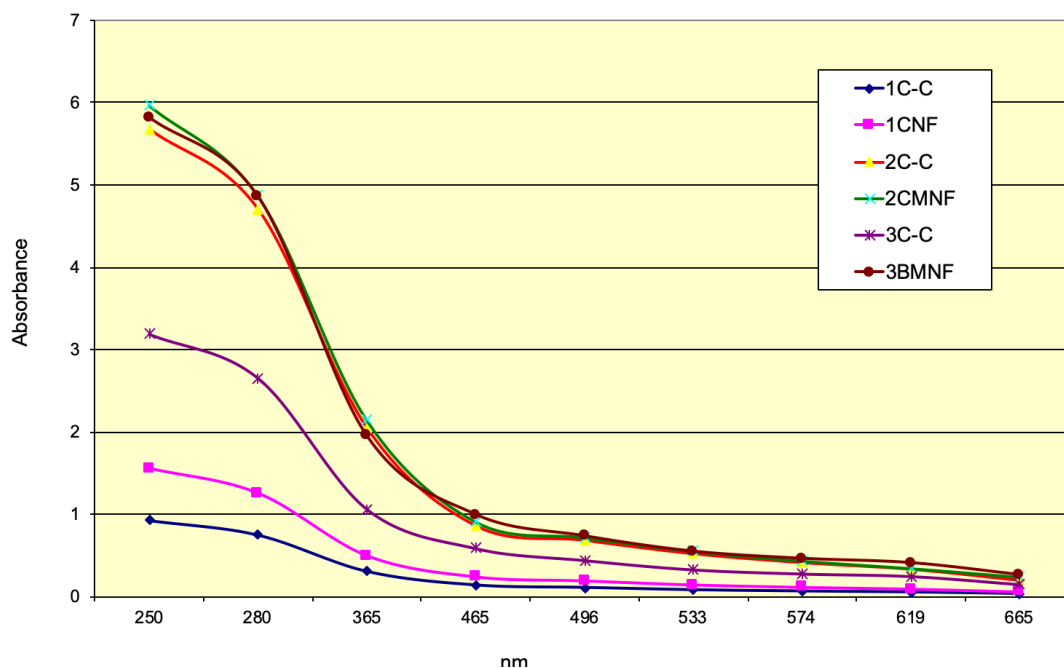
Jedną z najstarszych metod instrumentalnych w analizie chemicznej jest spektrofotometria UV–VIS. W spektroskopii wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie nadfioletu (UV), światła widzialnego (VIS) lub bliskiej podczerwieni. Kwanty z przedziału ultrafioletu i promieniowania widzialnego niosą odpowiednią energię, rzędu kilku elektronowoltów, która jest niezbędna do wzbudzenia elektronów walencyjnych, co w konsekwencji prowadzi do tzw. przejścia elektronowego. Substancje huminowe ze względu na swoją skomplikowaną charakterystykę wynikającą z bycia mieszaniną wielu związków o różnej budowie nie przedstawiają na widmach UV–VIS maksimum absorpcji. Widmo przedstawia linię o monotonicznie malejącej intensywności. Analizując widma kwasów huminowych uwzględnia się wartości absorbancji przy długości fal 280, 465 i 665 nm (Dębska 2004). Każda z powyższych długości fal odpowiada określonym związkom. Wartość pochłaniania światła przy długości fali E_{280} dotyczy związków typu lignin, wartość E_{465} przypisana jest zawartości substancji będących we wstępnej fazie rozkładu zaś wartość E_{665} w przeciwieństwie do

poprzedniej, związana jest z substancjami będącymi w zaawansowanym stadium humifikacji.

2.4.2.1. Właściwości optyczne w zakresie światła widzialnego i ultrafioletowego

Jednym z podstawowych elementów charakterystyki związków próchnicznych są ich właściwości optyczne, które uwarunkowane są ilością węgla w jądrze aromatycznym do ilości węgla w łańcuchach bocznych (Kononova 1968). Właściwości optyczne związków humusowych a w szczególności gęstość optyczna są zależne od ich budowy chemicznej. Jak podaje Chen i in. (1996), właściwości optyczne ulegają zmianom na skutek wzrostu stopnia aromatyzacji, kondensacji i polimeryzacji związków próchnicznych, czego wynikiem jest zmniejszenie wartości wskaźnika ilorazu E_4/E_6 .

Wykorzystując krzywe absorpcji związków próchnicznych istnieje możliwość określenia ich stopnia humifikacji. Wysoka gęstość optyczna wskazuje na występowanie większej ilości kwasów huminowych w związkach próchnicznych odznaczających się wysoką gęstością optyczną. Na poniższym wykresie zobrazowano tę zależność (Rysunek 4).



Rysunek 4. Wykresy widm UV–VIS próbek kwasów huminowych (HA) próchnic gleb leśnych o wyższym stopniu humifikacji (3C–C i 3BMNF) w porównaniu do HA próchnic o niższym stopniu humifikacji (1CNF i 1C–C) (Jamroz i in. 2014)

Kononova (1968) określiła, iż substancje organiczne zawierające sprzężone wiązania podwójne odznaczają się gęstością optyczną wprost proporcjonalną do ich ilości. Stwierdziła także, że gęstość optyczna kwasów huminowych wzrasta wraz z ich dojrzałością chemiczną. Tak więc „dojrzałe” kwasy huminowe charakteryzują się większą gęstością optyczną aniżeli kwasy „młodsze”.

2.4.2.2. Iloraz barwy E₄/E₆

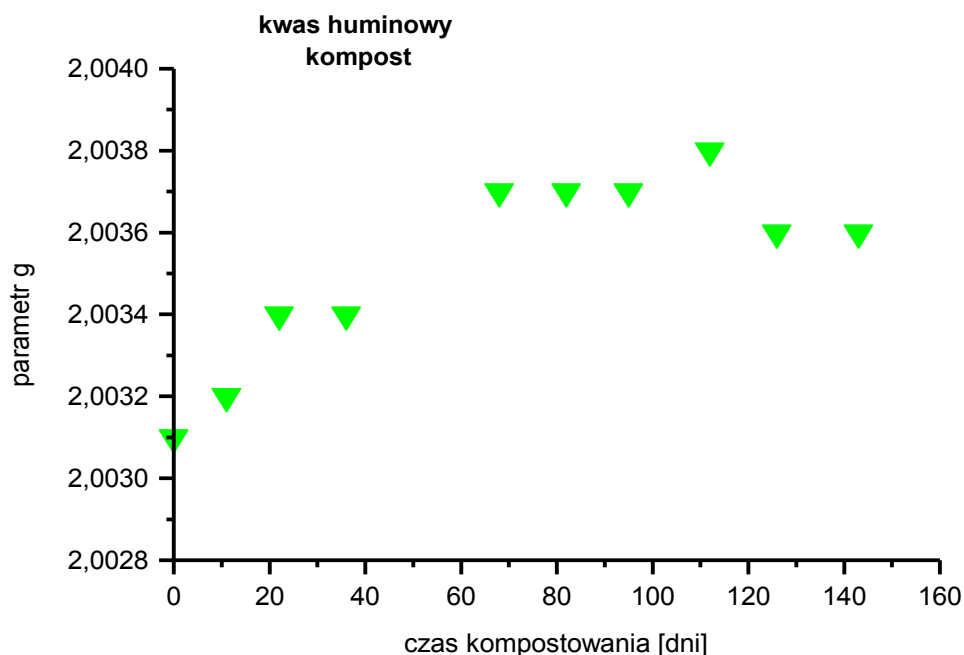
Iloraz barwy E₄/E₆, czyli stosunek absorbancji zmierzonej przy długości fal $\lambda = 465$ nm i $\lambda = 665$ nm, jest jednym z najpowszechniej stosowanych parametrów, służących do charakterystyki związków próchnicznych. Współczynnik ten charakteryzuje właściwości optyczne kwasów w zakresie światła widzialnego w roztworach alkalicznych. Uznaje się, że iloraz E₄/E₆ może być traktowany jako wskaźnik stopnia humifikacji (Dziadowiec i Gonet 1999), dlatego że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej kwasów humusowych, maleje wartość parametru E₄/E₆. Stosunek parametru E₄/E₆ próbek kwasów huminowych i fulwowych wskazuje na właściwości równowagi alifatyczno–aromatycznej (Chen i in. 1977, Sanyal 2002). Niższe jego wartości wskazują na większy udział struktur aromatycznych (charakterystyczne dla kwasów huminowych), wyższe wartości tego wskaźnika związane są z większym udziałem struktur alifatycznych, co jest charakterystyczne dla kwasów fulwowych, i młodych niedojrzałych kwasów huminowych o prostszej budowie cząsteczki.

2.4.3. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) inaczej zwany elektronowym rezonansem spinowym (ESR) stosowany jest w badaniach substancji, które w swoim składzie zawierają niesparowane elektrony. Elektrony te występują w centrach paramagnetycznych, do których zaliczyć można między innymi rodniki (Kęcki 1992). Jak podaje Jeziński i in. (1998) zawarte w kompostach substancje huminowe charakteryzują się skomplikowaną budową polifenoli. Tego rodzaju układy kształtują wielkocząsteczkowe matryce, które stabilizują rodniki. Na skutek tego rodniki odznaczają się trwałością, co w konsekwencji znacznie ułatwia przeprowadzenie badań.

W badaniach strukturalnych rodników dokonuje się pomiaru współczynnika rozszczepienia g ($\Delta E = g\mu_B H$), który informuje jak struktura badanego centrum paramagnetycznego różni się od elektronu swobodnego, którego wartość $g = 2,00223$. W

kwaskach huminowych parametr g dla wolnych rodników oscyluje w zakresie od 2,0032 do 2,0045, zaś w kwasach fulwowych od 2,0038 do 2,0048. Wraz z pojawieniem się fazy stabilizacji kompostu nie odnotowuje się wzrostu parametru g (Rysunek 5).



Rysunek 5. Zmiany parametru g podczas procesu kompostowania (Jerzykiewicz i in. 1999, Jerzykiewicz 2004)

Jerzykiewicz i in. (1999) badając komposty z odpadów komunalnych wykazali wzrost parametru g wraz z postępującym procesem kompostowania, co było związane z powstaniem grup karboksylowych i fenolowych.

Dotychczas przeprowadzone badania potwierdziły występowanie w substancjach humusowych trwałych rodników. Tworzą się one w czasie procesów humifikacji. Podczas transformacji materii organicznej w procesach kompostowania tworzące się substancje humusowe mogą stabilizować ugrupowania rodnikowe. Czym większa powstaje matryca substancji humusowej tym lepiej stabilizuje ona rodnik i jest on trwalszy. W czasie humifikacji część rodników nie jest chroniona zawadami sferycznymi i rodniki takie są mniej trwałe, przejściowe. Te rodniki są szczególnie wrażliwe na reakcje pod wpływem różnych czynników takich jak zmiany pH, uwilgotnienia, temperatury, reakcje redoks (Jerzykiewicz i in. 1999).

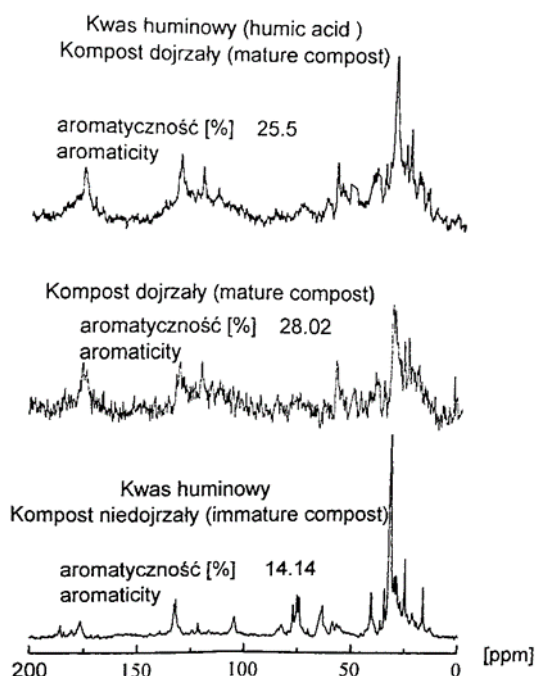
2.4.4. Jądrowy rezonans magnetyczny NMR

Jądrowy rezonans magnetyczny NMR odgrywa istotną rolę w badaniach struktury cząsteczek organicznych. Jest jedną z podstawowych metod cząsteczkowej spektroskopii absorpcyjnej, która pozwala na szczegółową charakterystykę substancji humusowych, w tym kwasów huminowych i fulwowych (Conte i Berns 2008). Spektroskopia ^{13}C NMR umożliwia identyfikację atomów węgla w badanej cząsteczce organicznej, podobnie jak protonowy rezonans magnetyczny (^1H NMR), identyfikujący atomy wodoru. Warunkiem otrzymania widma NMR jest: posiadanie próbki zbudowanej z atomów zawierającej niezerowy spin jądra, umieszczenie próbki w polu magnetycznym i działanie promieniowaniem w zakresie fal radiowych. W badaniach kompostów jak i substancji huminowych otrzymanych z kompostów bardzo duże zastosowanie ma ^{13}C NMR a szczególnie ^{13}C CP MAS NMR (Cross Polarization Magic Angle Splitting NMR) umożliwiające pomiary substancji proszkowych, czyli bez stosowania rozpuszczalników (Jerzykiewicz i in. 1999, Knicker i in. 2008).

Zakres przesunięć chemicznych jąder jest dość szeroki i różni się w zależności od rodzaju związku chemicznego. W widmach ^{13}C NMR można wyróżnić 3 zasadnicze zakresy (Dębska 2004):

- 0 – 95 ppm – związany z obecnością węgla połączeń alifatycznych;
- 95 – 160 ppm – związany z obecnością węgla połączeń aromatycznych;
- 60 – 190 ppm – obejmujący węgiel grupy karboksylowej.

Badając widma ^{13}C NMR próbek kwasów huminowych pochodzących z kompostów będących w różnym stadium dojrzałości obserwuje się zwiększenie natężenia pasm ^{13}C aromatycznych (w zakresie 110 – 160 ppm) oraz zmniejszenie intensywności pasm ^{13}C alifatycznych (w zakresie 0 – 100 ppm) (Rysunek 6).

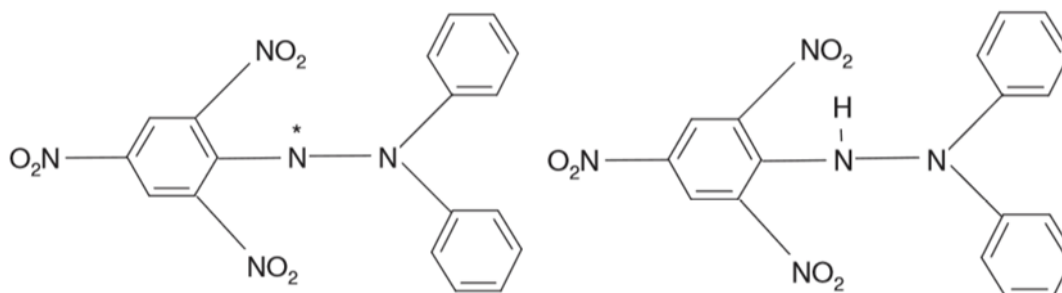


Rysunek 6. Poglądowe widma ^{13}C CP MAS NMR kompostów o różnym stopniu dojrzałości (Jerzykiewicz 2004)

2.4.5. Metoda oceny zdolności przeciwutleniających kwasów fulwowych z wykorzystaniem rodnika DPPH

Jedną z metod służących do oceny potencjału antyutleniającego a właściwie antyrodnikowego substancji naturalnych jest metoda zmiatania rodnika DPPH (1,1-difenylo-2-pikrahydrazyl) (Kedare i Singh 2011). DPPH jest wyjątkowo stabilnym rodnikiem, co wynika głównie z delokalizacji niesparowanego elektronu wokół dwóch atomów azotu. Dzięki temu cząsteczka nie ulega dimeryzacji w odróżnieniu do wielu innych rodników oraz odpowiada za głęboki fioletowy kolor alkoholowego roztworu DPPH (Kedare i Singh 2011, Foti 2015). Reakcja alkoholowego roztworu DPPH z przeciwutleniaczem może być z łatwością monitorowana przez spektroskopię UV-VIS. Roztwór rodnika DPPH wykazuje charakterystyczne widmo UV-VIS z maksymalną absorbancją przy 515 – 520 nm (Rysunek 7). Przeniesienie atomu wodoru z przeciwutleniacza powoduje redukcję rodnika z utworzeniem jego sprotonowanej formy oraz zmianę zabarwienia roztworu z fioletowej na bladożółtą. Prowadzi to do zaniku charakterystycznego pasma przy 515 – 520 nm w widmie. Monitorowanie spadku intensywności tego pasma pozwala na ocenę zdolności przeciwutleniających. Zmiana absorbancji jest proporcjonalna do stężenia i aktywności przeciwutleniającej badanego związku (Villaño i in., 2007, Kedare i Singh 2011, Foti 2015, Brand-Williams 1995).

Metoda wygaszania rodnika DPPH jest wygodną metodą do badania zdolności antyutleniających substancji naturalnych, jednak w badaniach substancji humusowych nie była do tej pory stosowana na szeroką skalę.



Rysunek 7. DPPH: a). rodnik, b) forma zredukowana (Bletsa i in. 2015)

2.5. Indeksy dojrzałości kompostu

Powstały produkt, będący wynikiem procesu kompostowania może zostać wykorzystany jako nawóz lub dodatek do gleby, oferując przy tym wiele korzyści. Jednakże warunkiem wykorzystania kompostu jest jego odpowiednia jakość i dojrzałość. Kompost musi być bezpieczny dla ludzi, roślin, środowiska oraz gleby. Innymi słowy, powinien być wolny od organizmów chorobotwórczych, zawierać tylko minimalne ilości obcych substancji, mieć akceptowalne poziomy pierwiastków śladowych i zanieczyszczeń organicznych oraz być wystarczająco dojrzały i stabilny (Baffi i in. 2007). Wiele badań potwierdza, iż stosowanie niedojrzałych kompostów powoduje poważne i często nieodwracalne szkody dla roślin (Stickelberger 1975, Golueke 1977). Dlatego ważne jest poznanie stopnia dojrzałości kompostów przed ich zastosowaniem. W literaturze naukowej często pojawiają się terminy „dojrzałość kompostu” oraz „stabilność kompostu”, które czasem używane są zamiennie. Jednakże uważa się, że odnoszą się one do różnych właściwości kompostu (Iannotti i in. 1993, Ge i in. 2006). Stabilność kompostu odnosi się do stopnia ustabilizowania materii organicznej podczas procesu kompostowania (Chen 2003) i jest konsekwentnie rozumiana jako szybkość lub stopień rozkładu materii organicznej, co może być wyrażone jako funkcja aktywności mikrobiologicznej. Wyrażana jest na podstawie szybkości pobierania O_2 i wydzielania CO_2 przez mikroorganizmy lub ciepła uwalnianego w wyniku aktywności drobnoustrojów (Chen i Inbar 1993). Z kolei dojrzałość kompostu odnosi się do stopnia rozkładu fitotoksycznych substancji organicznych, wytwarzanych podczas aktywnego

etapu kompostowania, co można ocenić na podstawie testów roślinnych (Iannotti i in. 1993).

Niewątpliwie ważnym czynnikiem wpływającym na możliwość zastosowania kompostu są indeksy dojrzałości kompostu, które decydują przede wszystkim o możliwości jego wykorzystania w kierunku rolniczym lub przyrodniczym, zarówno w uprawach jak i w nawożeniu roślin. Często autorzy w swoich opracowaniach zwracają uwagę na dojrzałość kompostu, kierując się faktem, iż jest jedną z ważniejszych właściwości decydujących o jego wykorzystaniu w formie nawozów organicznych wprowadzonych do gleby. Przemawia za tym fakt, iż niedojrzałe komposty w swoim składzie często zawierają składniki fitotoksyczne takie jak: fenole, siarkowodory, amoniak czy niskocząsteczkowe kwasy organiczne (Aritola–Fortuny i Fuller 1982, Chanyasak i in. 1983, Wong 1985), mogące wywierać negatywny wpływ na kiełkowanie i wzrost roślin, szczególnie w ich początkowej fazie. Dzieje się tak na skutek zastosowania nie w pełni ustabilizowanej materii organicznej, która w dalszym ciągu poddawana jest intensywnym przemianom i mineralizacji. Konsekwencją tego jest znaczne obniżenie tlenu, szczególnie w powierzchniowych warstwach gleby i powstawanie warunków redukcyjnych. Prowadzi to z kolei do zwiększenia rozpuszczalności metali ciężkich, przez co stają się one łatwo dostępne dla roślin. Najbardziej zauważalnym zjawiskiem stosowania niedojrzałych produktów kompostowania jest biologiczna blokada dostępnego dla roślin azotu, co może doprowadzić do drastycznego spadku zawartości tego pierwiastka w roślinie, co w konsekwencji może przyczynić się do uzyskania efektu przeciwnego od zamierzonego (Hortensine i Rothwell 1973). Stopień dojrzałości kompostu jest osiąganym, gdy kompost jest stabilny, ale wciąż wystarczająco aktywny, aby wspierać aktywność drobnoustrojów (Barral i Paradelo 2011a). W celu minimalizacji negatywnych skutków dla środowiska, od wielu lat stosuje się różnego rodzaju indeksy określające stopień dojrzałości kompostów (Drozd i in. 1996b, Drozd i Licznar 2004a, Jędrzak 2008, Jimenez i Garcia 1992, Saviozzi i in. 1988). Ze względu na różnorodność pochodzenia kompostu nie zaleca się stosować jednej metody oceny dojrzałości danego kompostu (He i in. 1992). Przy ich opracowywaniu, stosuje się następujące kryteria:

- fizyczne – obejmują wyznaczenie i monitoring zmian temperatury, barwy, zapachu (obecność substancji odorowych) oraz struktury w czasie procesu kompostowania;

- chemiczne – uwzględniają stosunek C/N w stałej fazie oraz określają iloraz końcowego stosunku C/N do jego wartości początkowej. Określają także zawartość C_{org}/N_{org} w ekstraktach wodnych. Innym wskaźnikiem określającym dojrzałość kompostów są parametry transformacji związków zarówno mineralnych, jak i organicznych zachodzących podczas kompostowania – wyodrębnienie ilości podstawowych składników pokarmowych (C, N, P, K Ca, Mg, Na) w wodnym ekstrakcie kompostu a także w suchej masie: mikroskładników, metali ciężkich oraz pH i zdolności sorpcyjnej, jak również określenie zawartości N-NH₄ i N-NO₃ oraz ilościowa i jakościowa charakterystyka składu powstających substancji humusowych;
- indeksy humifikacji i przemiany materii organicznej – określające stosunek procentowej zawartości węgla wyekstrahowanych związków humusowych do węgla ogółem.
- mikrobiologiczne – precyzujące zużycie i zapotrzebowanie na tlen, ilość i rodzaj powstających enzymów, ilość przetwarzanej biomasy, określające dostępność łatwo rozkładalnych związków organicznych i mineralnych, zawartość i aktywność substancji biologicznie czynnych, biochemiczne parametry aktywności mikrobiologicznej;
- biologiczne – określające wpływ uzyskanego kompostu oraz ekstraktów z kompostu (poprzez inkubację nasion w wodnych ekstraktach z kompostów) na kiełkowanie, wzrost i rozwój roślin testowych, np. *Lepidium sativum* L., wykonywanie testów ekotoksycznych.

Szczególne uwagę zwraca się na metody chemiczne, gdyż uwzględniają one ilość i jakość substancji humusowych powstających na skutek transformacji składników organicznych i mineralnych podczas kompostowania. Jak podaje Kulikowska i Sindrewicz (2018) stężenie kwasów huminowych i fulwowych w produkcie końcowym ma decydujący wpływ na jakość kompostu i to właśnie one pełnią najważniejszą rolę w przewidywaniu wydajności kompostu podczas jego zastosowania (Zhang i in. 2018). Zdaniem wielu autorów, poprawa żyzności gleby może nastąpić jedynie w wyniku stosowania dojrzałych, stabilnych i bezpiecznych pod względem chemicznym i sanitarnym kompostów (Chen i in. 1993, 1996, Drozd i in. 1996a, Jimenez i Garcia. 1992, Saviozzi i in. 1988).

Na podstawie przeprowadzonych badań (Chen i in. 1993, 1996, Jimenez i Garcia 1992), opracowano następujące chemiczne indeksy dojrzałości kompostów:

- wskaźnik humifikacji – $HR_1 = CKH_1/CKF_1 + KF_2$,
- indeks humifikacji – $HI = CAC/CALK_1$,
- wskaźnik humifikacji – $HR_2 = [(CAC + CALK_1)/C_{org}] \cdot 100$,
- procentowy udział kwasów huminowych – $PKH = (CKH_1/CALK_1) \cdot 100$,
- procentowy udział kwasów fulwowych – $PKF = (CKF_2/CALK) \cdot 100$,
- stosunek węgla organicznego ogółem do azotu ogółem – C_{org}/N_{og} ,
- wskaźnik rozpuszczalności węgla – $(C_w/C_{org}) \cdot 100$,
- stosunek azotu rozpuszczalnego w wodzie do azotu ogółem – $(N_w/N_{og}) \cdot 100$,
- wskaźnik mineralizacji azotu w wyciągu wodnym – $(N_{min}/N_w) \cdot 100$,
- wskaźnik utlenienia mineralnych form azotu – $(N-NH_4/N-NO_3)$.

2.6. Ocena stopnia dojrzałości kompostów na podstawie testów biologicznych

W celu określenia biologicznej stabilizacji odpadów poddawanych kompostowaniu wykonuje się testy biologiczne z wykorzystaniem nasion roślin testowych. W literaturze można spotkać wiele testów określających dojrzałość kompostu (Wagland i in. 2009). Głównie opierają się na ocenie tempa i wykształcenia nasion roślin testowych na podłożu składającym się z wodnych ekstraktów kompostów wykonanych w proporcji kompost:woda 1:10. Wśród najczęściej wykorzystywanych roślin wyróżnia się nasiona rzeżuchy, gorczycy, sałaty, pomidora czy też roślin zbożowych (jęczmienia, pszenicy).

Zucconi i in. (1981) przeprowadzili wiele testów biologicznych z wykorzystaniem szerokiej gamy gatunków roślin w celu zbadania reakcji roślin na wzrost w świeżych, niedojrzałych oraz dojrzałych kompostach. Doświadczenia pokazały, że niedojrzały kompost hamował wzrost wszystkich roślin testowych, co zmieniało się przy zastosowaniu kompostów dojrzałych, w wyniku których oddziaływania znacznie poprawiał się rozwój flory. Autorzy doszli do wniosku, że fitotoksyczność występująca podczas kompostowania jest związana tylko z początkowym etapem procesu, co uwarunkowane jest występowaniem najbardziej toksycznych związków na tych wczesnych etapach. Co więcej taki niedojrzały kompost może doprowadzić do powstania warunków beztlenowych w środowisku życia rośliny oraz doprowadzić do zubożenia

składników odżywczych w strefie korzeniowej ze względu na zbyt wysokie tempo rozkładu.

Powszechnie stwierdza się różnoraki wpływ wysokiej jakości kompostów na wzrost i kondycję roślin (Weber i in. 2007, Weber i in. 2014). W wyniku polepszenia struktury gleby, między innymi poprzez zwiększenie w niej zawartości próchnicy oraz dostarczanie mikro- i makroskładników, dojrzałe komposty wpływają pozytywnie na rozwój roślin. Hoitink i in. (1997) zwracają szczególną uwagę na wpływ dojrzałych kompostów na interakcje patogenów roślinnych ze względu na wysoki potencjał do aktywacji i stabilizacji mikroflory glebowej. Jak podają Stachowiak i in. (2006) dojrzałe komposty mogą być stosowane w celu przeprowadzenia biologicznej ochrony roślin. Świadczy o tym zdolność do skutecznego hamowania niektórych chorób i grzybowych patogenów roślin.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Materiał badawczy

Obiektem badań była wierzba wiciowa *Salix viminalis* L. o wysokim potencjale przyrostu biomasy, powszechnie uprawiana do wykorzystania energetycznego oraz przemysłowego.

3.2. Składniki kompostowej masy

Podstawowym a zarazem głównym składnikiem kompostowanego materiału była wierzba energetyczna, która uprzednio została rozdrobniona rębakiem SKORPION 280 RB do szerokości zrębka 2 – 2,5 cm. Wierzba pochodziła z prywatnego gospodarstwa rolnego, w którym roślina była uprawiana na cele energetyczne. Dodatkowymi składnikami, wykorzystywanymi w doświadczeniu były: azot mineralny w formie saletry amonowej 32% oraz siano, z czego około 50% stanowiły trawy, około 25% rośliny motylkowe (łubin, koniczyna) i około 25% pozostałe rośliny zielne. Sporządzone zostały 4 przyzmy kompostowe o objętości około 5m³ i masie około 2 ton. Każda z nich charakteryzowała się różnorodnością pod względem składu, w których poszczególne składniki wymieszano w odpowiednich proporcjach, zachowując przy tym właściwy stosunek C/N. Masa substratów użytych do kompostowania oraz stosunki wyrażone w % wagowych, przedstawiały się następująco:

- wariant A – jednoroczne zrębki wierzby (2 tony) – kontrola
- wariant B – jednoroczne zrębki wierzby (1 tona) + siano (1 tona) – 1:1
- wariant C – jednoroczne zrębki wierzby (2 tony) + nawóz mineralny azotowy (saletra amonowa 34%) (0,12 tony) – 1:0,06
- wariant D – jednoroczne zrębki wierzby (1 tona) + siano (1 tona) + nawóz mineralny azotowy (saletra amonowa 34%) (0,04 tony) – 1:1:0,04



Fotografia 1. Założenie doświadczenia a). wierzba wymieszana z sianem, b). zastosowany nawóz, c). widok na przyzmy kompostowe (fot. Kałuża–Haładyn A.)

W każdej przyzmy dokonywano codziennego pomiaru temperatury kompostowanej biomasy, pomiaru wilgotności oraz w razie potrzeby nawadniano przyzmy oraz przetrzucano kompostowany materiał celem jego homogenizacji i napowietrzenia. W ciągu całego cyklu kompostowania pobierano próbki do analiz laboratoryjnych według następującego schematu: po 1, 37, 54, 71, 130, 167 dniach. Próbkę materiału kompostowanego pobierano po upływie określonego czasu a przed niezbędnymi zabiegami w postaci mieszania i nawadniania przyzm. W trakcie etapu 1 (fazy termofilnej) przeprowadzano prace w celu stworzenia warunków umożliwiających osiągnięcie maksymalnej intensywności przemian biologicznych, osiągnięcie i zakończenie termofilnej fazy dojrzewania oraz wprowadzenie kompostu w fazę mezofilną. W 2 etapie przeprowadzona została regularna kontrola warunków temperaturowych, dokonywano pomiarów wilgotności oraz przetrzucano przyzmy. W razie konieczności stosowano zabiegi optymalizujące (przerzucenie przyzmy lub dodatkowe nawodnienie). W ciągu

całego okresu kompostowania zakładana wilgotność kompostowanej biomasy to 50% ww. Na tym etapie planowano stworzenie warunków umożliwiających zakończenie fazy mezofilnej i osiągnięcie fazy stabilizacji. W 3 etapie prac terenowych po osiągnięciu fazy stabilizacji, po upływie 167 dni dokonano ostatniego poboru próbek dojrzałego kompostu do analiz laboratoryjnych.

Po zebraniu reprezentatywnego materiału badawczego, składającego się z próbek pochodzących z kilku miejsc każdej przyzmy będących w różnych fazach dojrzałości przewieziono próbki do laboratorium, gdzie każdą z nich powietrznie wysuszono i przesiano przez sito o oczkach 2 mm, a następnie dokonano analizy.

3.3. Zakres analiz laboratoryjnych

W celu dokładnego zapoznania się z procesami transformacji materii organicznej oraz składników mineralnych jakie zachodzą podczas kompostowania biomasy oraz określenia powstałego kompostu dokonano oznaczenia:

1. wilgotność w % metodą wagowo–suszarkową
2. pH w H₂O oraz w 1M KCl metodą potencjometryczną
3. oznaczenie sumy kationów wymiennych metodą Harady i Inoko
4. oznaczenie całkowitej zawartości wybranych makro– i mikroelementów po mineralizacji w kwasie nadchlorowym. W próbkach oznaczono: makroelementy: P, K, Ca, Na, Mg oraz mikroelementy: Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Mn oraz Hg na spektrometrze MP – AES 4200
5. oznaczenie zawartości C organicznego na makroanalizatorze elementarnym CN–TOC firmy Elementar
6. oznaczenie zawartości N ogółem na makroanalizatorze elementarnym CN–TOC firmy Elementar
7. oznaczenie wodnorozpuszczalnych form makro– i mikroelementów w mieszaninie kompost: woda destylowana w stosunku 1:10, Próbki po zalaniu były wytrząsane przez godzinę a następnie sączone; w przesączach oznaczono makroelementy: P_w, K_w, Ca_w, Na_w i Mg_w oraz mikroelementy: Ni_w, Cr_w, Cu_w, Cd_w, Mn_w, Zn_w, Pb_w, Fe_w na spektrometrze MP – AES 4200. Udział procentowy obliczono zgodnie ze wzorem:
$$X_w \cdot 100 / X_{całk} [\%]$$
8. Na podstawie zawartości całkowitych oraz wodnorozpuszczalnych form pierwiastków wyliczono procentowy udział form wodnorozpuszczalnych w całkowitej ich zawartości.

Przeprowadzono szczegółowe badania przemian materii organicznej obejmujące:

1. Oznaczenie ilościowego składu frakcyjnego substancji humusowych w różnie dojrzałych kompostach według zmodyfikowanej metody Schnitzera.

Oznaczenia składu frakcyjnego dokonano poprzez wydzielanie poszczególnych grup związków organicznych. Posłużono się w tym celu możliwością ekstrakcji związków z próbki za pośrednictwem właściwych odczynników pełniących funkcję rozpuszczalników.

Zawartość węgla w poszczególnych grupach związków organicznych oznaczono metodą oksydometryczną z wykorzystaniem odpowiedniego utleniacza i obliczono następujące frakcje:

- CAC – frakcja węgla organicznego wydzielona 0,05 molowym kwasem solnym, tzw. dekalcytacja, ekstrakcję prowadzono przez 5 dni
- CALK – frakcja węgla organicznego wydzielona w 0,1 molowym NaOH; po wcześniejszej dekalcytacji próbki ekstrakcję prowadzono do momentu rozjaśnienia przesączów; po wyrównaniu objętości w przesączach oznaczono C ogółem oraz
- frakcja węgla organicznego wydzielona w 0,1 molowym NaOH, ekstrakcję prowadzono do momentu rozjaśnienia przesączów; po wyrównaniu objętości w przesączach oznaczono C ogółem oraz
- CKH – węgiel kwasów huminowych
- CKF – węgiel kwasów fulwowych obliczony z różnicy $CKF = CALK - CKH$
- CKH/CKF – stosunek węgla kwasów huminowych do kwasów fulwowych
- C niehydrolizujący wyliczony z różnicy między zawartością węgla organicznego i jego ilością wyekstrahowaną w kolejnych ekstrakcjach Corg – $(CAC + CALK)$
- Równocześnie dokonano ekstrakcji kwasów huminowych tzw. wolnych, niezwiązanych z kationami wielowartościowymi. Wydziela się je z przesączu alkalicznego, bez uprzedniej dekalcytacji, w celu wyliczenia ilości kwasów huminowych związanych z wapniem (CKHw)
- CKHCa – węgiel kwasów huminowych związanych z wapniem, wyliczony na podstawie różnicy pomiędzy ilością węgla kwasów huminowych wydzielonych 0,1M NaOH po jej dekalcytacji a ilością węgla kwasów huminowych

wydzielonych metodą bezpośredniego traktowania 0,1M NaOH; CKHCa=CKH – CKHw

- Ekstrakcję kwasów huminowych i fulwowych metodą rekomendowaną przez International Humic Substances Society (Swift 1996), obejmującą oczyszczanie kwasów huminowych mieszaniną HF/HCl oraz kwasów fulwowych z wykorzystaniem żywicy XAD-8 oraz na kolumnie jonowymiennej.

W celu wydzielenia kwasów huminowych i fulwowych użyto jako ekstrahenta 0,1 M NaOH po uprzedniej dekalcytacji próbki 0,1 M HCl. Wytrącone z alkalicznego roztworu kwasy huminowe oczyszczono mieszaniną HF/HCl (0,3 M HF/0,1 M HCl), a następnie dializowano w membranach półprzepuszczalnych (Spectra/Por® 7 MWCO 10 000, Spectrum Europe B.V., Breda, The Netherlands) do zaniku obecności jonów chlorkowych (sprawdzano obecność Cl^- przy pomocy AgNO_3 0,8%). Tak przygotowane preparaty zamrożono, po czym poddano liofilizacji.



a).



b).

Fotografia 2. Wydzielanie kwasów huminowych i fulwowych a). sączenie roztworów b). gotowe przesącza (fot. Kałuża-Haładyn A.)

Kwasy fulwowe poddano oczyszczeniu na kolumnie wypełnionej żywicą XAD-8. Po zakończeniu tego etapu końcowy eluat przepuszczono przez kationit wysyceny jonami H^+ (Dowex 50). Tak przygotowane preparaty poddano liofilizacji.



a).



b).

Fotografia 3. A). oczyszczanie kwasów fulwowych na kolumnach XAD-8 b). liofilizacja (fot. Kałuża-Haładyn A.)

W zliofilizowanych kwasach huminowych i fulwowych przeprowadzono następujące oznaczenia:

– skład elementarny C, H, N, S, na analizatorze PERKIN ELMER 2000, zaś zawartość O wyliczono na podstawie różnicy: $100\% - (C+H+N)$. Wyniki przedstawiono w procentach atomowych. Na podstawie składu pierwiastkowego obliczono wartości stosunków atomowych (H/C, C/N, O/C, N/C, O/H) oraz wyliczono stopień utlenienia wewnętrznego (ω) zgodnie ze wzorem (Ždanov 1965):

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

– właściwości optyczne preparatów kwasów huminowych UV–VIS przy długościach fal 280, 460, 665 nm na spektrofotometrze DR 5000 firmy HachLange. Kwasy humusowe rozpuszczane były w 0,1 M NaOH.

– widma w podczerwieni FTIR (spektrometr FTIR Bruker 66/s z użyciem tabletek z KBr (300 mg KBr) przy wielkości próbki 0,3 – 0,6 mg.

– widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) dla próbek w formie proszku, na aparacie firmy Bruker Elexsys E500 CW–EPR z podwójną wnęką rezonansową.

Uzyskane na podstawie powyższych analiz wyniki pozwolą określić kierunki transformacji materii organicznej, stopień ich humifikacji i właściwości substancji humusowych wraz z ich grupami funkcyjnymi, a także stopień alifatyczności i aromatyczności cząsteczek.

3. Określenie właściwości przeciwutleniających kwasów fulwowych

Wykorzystując próbki uzyskanych kwasów fulwowych dokonano analizy właściwości przeciwutleniających z wykorzystaniem rodnika DPPH przy użyciu spektroskopii UV–VIS

- roztwór DPPH: w kolbie miarowej o pojemności 50 ml naważono i rozpuszczono w 99,8% alkoholu etylowym 6,34 mg DPPH. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez kilka godzin do całkowitego rozpuszczenia.
- roztwory kwasów fulwowych: w kolbie miarowej o pojemności 10 ml rozpuszczono naważkę około 6 mg kwasu fulwowego – dokładne masy naważek zestawiono w tabeli 4. Każdą badaną próbkę kwasu rozpuszczano w mieszaninie wody destylowanej z 99,8% alkoholem etylowym (stosunek objętościowy 3:2).

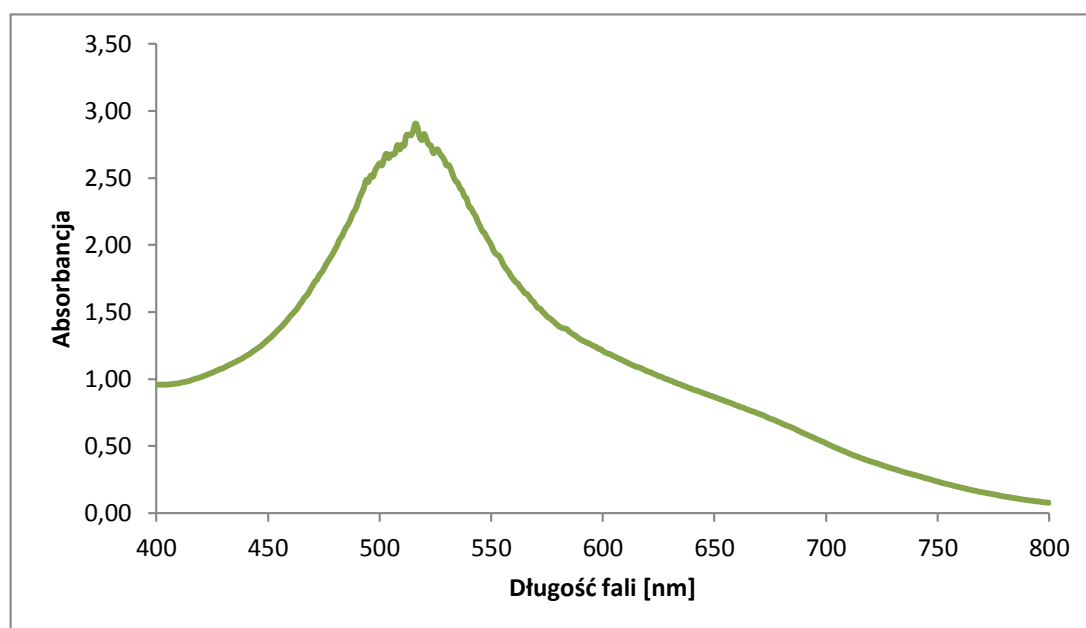
Roztwory następnie przesączono do szklanych fiolek przez miękki sącdek filtracyjny typu 3w o gramaturze 65 g/m².

Tabela 4. Masy naważek oraz stężenia kwasów fulwowych.

Wariant	Nr próbki	Masa [mg]	Stężenie [mg/ml]
A	1	6.00	0.600
	37	6.00	0.600
	54	6.21	0.621
	71	6.23	0.623
	130	6.01	0.601
	167	6.00	0.600
B	1	6.22	0.622
	37	6.20	0.620
	54	6.02	0.602
	71	6.26	0.625
	130	6.17	0.617
	167	6.39	0.639
C	1	6.18	0.618
	37	6.30	0.630
	54	6.23	0.623
	71	6.28	0.628
	130	6.22	0.622
	167	6.08	0.608
D	1	6.29	0.629
	37	6.03	0.603
	54	6.35	0.635
	71	6.00	0.600
	130	6.00	0.600
	167	6.00	0.600

Przed przystąpieniem do badania właściwości przeciwutleniających kwasów fulwowych wyznaczono długość fali, przy jakiej rodnik DPPH wykazuje maksimum absorpcji. W tym celu do szklanej kuwety o drodze optycznej równej 10 mm dodano 1,5

cm³ wcześniej przygotowanego etanolowego roztworu DPPH. Pomiaru widma absorpcji w zakresie 400 – 800 nm dokonano przy użyciu spektrometru Varian Cary 50 Conc.



Rysunek 8. Widmo absorpcji roztworu DPPH

Z zarejestrowanego widma (Rysunek 8) odczytano maksimum absorpcji – 516 nm. Przy tej długości fali dokonywano pomiary wszystkich próbek kwasów fulwowych. Przed przystąpieniem do pomiarów właściwości przeciwutleniających kwasów fulwowych wykonano badania wstępne polegające na dobraniu czasu pomiarów oraz objętości używanych odczynników. W celu wykonania pomiaru do szklanej kuwety o drodze optycznej równej 10 mm dodano 1 cm³ roztworu kwasu fulwowego oraz 0,25 cm³ roztworu DPPH. Po szybkim wymieszaniu obu roztworów dokonano pomiaru zmian absorbancji w czasie 60, 30, 20 i 10 minut. Badania wstępne wykazały, że zmiany absorbancji obserwuje się maksymalnie do 10 minut po zmieszaniu rodnika z przeciwutleniaczem. W związku z tym właściwe pomiary były wykonywane co 0,25 sekundy przez 10 minut.

Zdolność kwasów fulwowych do przeciwdziałania reakcji utleniania obliczono korzystając ze wzoru:

$$\%inhibicji = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100$$

gdzie:

A_0 – absorbancja etanolowego roztworu DPPH

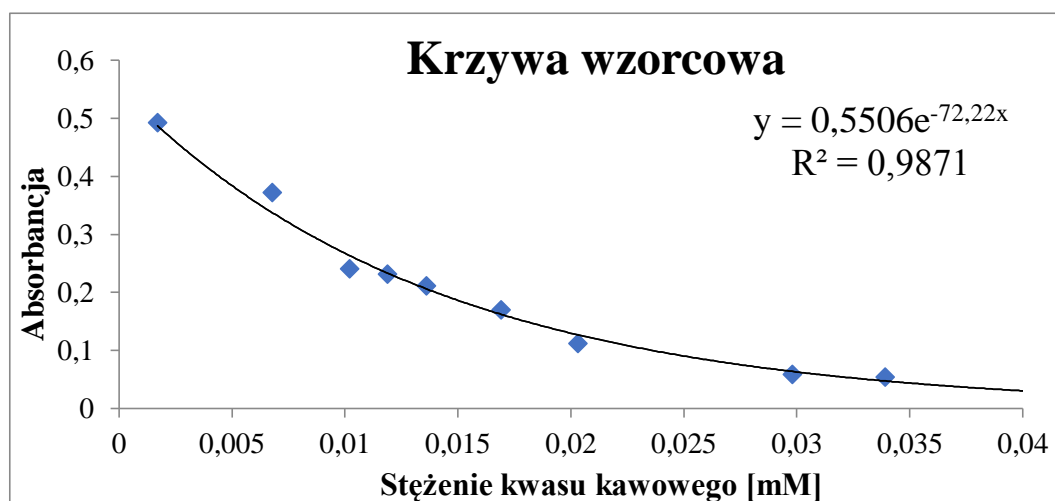
A – absorbancja roztworu zawierającego przeciwutleniacz

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Jako wzorcowy przeciwutleniacz wybrano kwas kawowy. Przygotowano serię roztworów kwasu kawowego o różnych stężeniach (tabela 5), poprzez rozpuszczenie go w mieszaninie wody destylowanej z 99,8% alkoholem etylowym (stosunek objętościowy 3:2). Wykonano kolejno pomiary dla całej serii wzorców. Do szklanych kuwet o drodze optycznej 10 mm dodawano 1 cm^3 roztworu kwasu kawowego oraz $0,25 \text{ cm}^3$ roztworu DPPH. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez niecałe 5 minut, po czym zmierzono absorbancję przy długości fali równej 516 nm.

Tabela 5. Stężenia roztworów kwasu kawowego

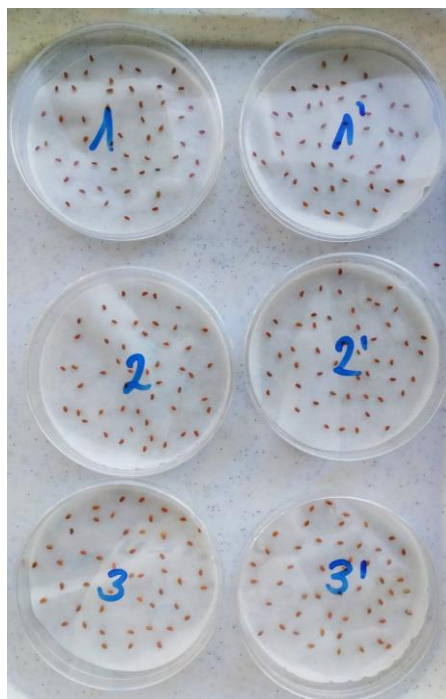
Numer próbki	Stężenie [mM]
1	0,0017
2	0,00678
3	0,0102
4	0,01187
5	0,0136
6	0,0169
7	0,0203
8	0,0298
9	0,0339



Rysunek 9. Absorbancja przy długości fali 516 nm

4. Przeprowadzono badania mające na celu określenie aktywności biologicznej uzyskanych kompostów. W tym celu wykonano:
1. Test biologiczny z wykorzystaniem rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.), mający na celu określenie wpływu wyciągów wodnych z różnie dojrzałych kompostów na kiełkowanie nasion rzeżuchy.

Test kiełkowania i wzrostu roślin przeprowadzono w oparciu o obowiązującą normę (PN-EN ISO 11269-1:2013-06). Do oceny siły kiełkowania i rozwoju siewek nasion rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.) wykorzystano wodne ekstrakty sporządzone w proporcji kompost:woda destylowana jak 1:10. Podczas sporządzania roztworów próbki poddano mechanicznemu mieszaniu na wytrząsarce z prędkością 300 obr./min. przez 30 minut. Tak przygotowane ekstrakty przesączono przez sączek. Na wyłożone bibułą szklane szalki Petriego wyłożono 50 ziarenek rzeżuchy i skropiono przesączem do momentu zwilżenia całej powierzchni bibuły. Hodowlę prowadzono w temperaturze 25°C, codziennie zwilżając bibułki odpowiadającymi ekstraktami, aby nie dopuścić do wyschnięcia. Ilość skielkowanych nasion liczono po 48 i 72 godzinach. Jako kontrolę przyjęto nasiona rzeżuchy wysiane na bibułę zwilżoną wodą destylowaną.



Fotografia 4. Szalki Petriego z wysianymi nasionami rzeżuchy. Pozostałe próbki wykonano analogicznie (fot. Kałuża-Haładyn A.)

2. Doświadczenie wazonowe z wykorzystaniem sałaty masłowej odmiany Królowa Majowych oceniające:

– wpływ różnie dojrzałych kompostów na siłę kiełkowania i rozwój siewek.

W momencie rozpoczęcia doświadczenia przygotowano podłoża w wariantach A, B i D po upływie 1, 37, 71, 167 dni kompostowania, pod wysiew nasion sałaty masłowej składające się z gleby mineralnej w ilości 400g z dodatkiem kompostu w ilości 16,6g uzyskując tym samym dawkę odpowiadającą 200t/ha nawozu kompostowego. Tak przygotowane podłoże podlano i po 4 dniach przygotowano wazonny wypełnione podłożem w ilości 0,5 kg, na które wysiano nasiona sałaty w ilości 5 sztuk w każdym wazonie. Nasiona rozmieszczono równomiernie na powierzchni, wciśnięto w podłoże i przykryto cienką warstwą podłoża. Doświadczenie założono w dwóch powtórzeniach. Obiektem kontrolnym była gleba mineralna, bez dodatku kompostu. Doświadczenie prowadzono przez okres 21 dni, w nasłonecznionym miejscu o temperaturze 25°C, regularnie nawadniając i monitorując siłę kiełkowania nasion. Obserwacji dokonano po upływie 24 godzin od wysiania i kolejno, po 5, 15 i 21 dniach od założenia doświadczenia. Na podstawie obserwacji dokonano oceny kiełkowania nasion sałaty w poszczególnych wariantach i terminach.



Fotografia 5. Doświadczenie wazonowe z wykorzystaniem sałaty odm. Królowa Majowych. Zdjęcie wykonane po 5 dniach od dnia założenia doświadczenia (fot. Kałuża-Haładyn A.)

Tabela 6. Schemat doświadczenia wazonowego

Próba* Wariant		1		37		71		167	
A	Zrębki wierzby	51*	52*	53*	54*	55*	56*	57*	58*
B	Zrębki wierzby + siano	61*	62*	63*	64*	65*	66*	67*	68*
D	Zrębki wierzby + siano + N mineralny	71*	72*	73*	74*	75*	76*	77*	78*
K	Kontrola	80*	70*						

*próba odpowiada poszczególnym dniom kompostowania

np. 51* – numer wazonu

– wpływ różnie dojrzałych kompostów na wzrost i rozwój oraz plonowanie sałaty masłowej.

Rozsadę sałaty umieszczono w wazonach wypełnionych przygotowanym podłożem w wariantach takich samych jak w doświadczeniu 1. Nie zastosowano nawożenia wspomagającego. Sałatę podlewano wodą 2 – 3 razy w tygodniu. Doświadczenie prowadzono przez okres 40 dni. Po zakończeniu doświadczenia, sałaty zostały poważone i określono plon.



Fotografia 6. Zdjęcie przedstawiające rośliny sałaty w dniu jej rozsadzenia (fot. Kałuża–Haładyn A.)

Wyniki, które zostały uzyskane dzięki przeprowadzonym analizom, omówiono w oparciu o wartości uśrednione, z kolei rezultaty otrzymane z powtórzeń, opracowano statystycznie w programie Statistica 13. Istotność różnic badano testem Tukey'a przy poziomie istotności $<0,05$.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

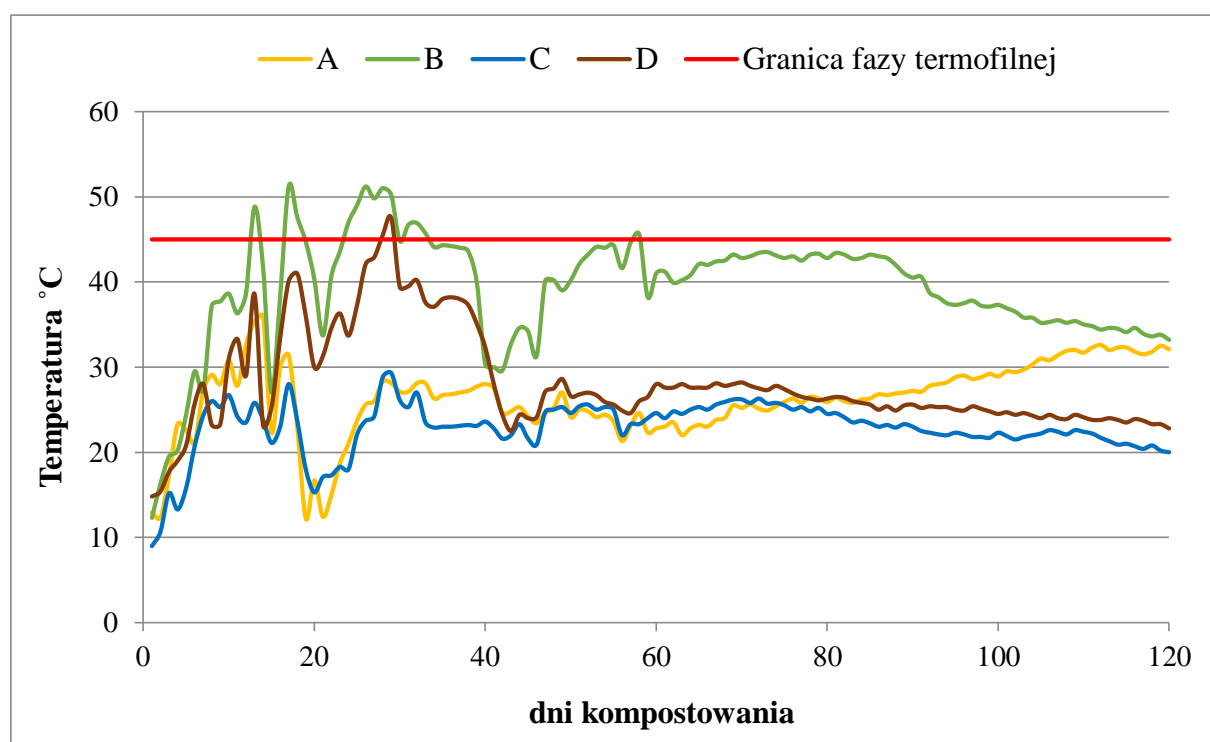
4.1. Wybrane właściwości fizyczne i fizykochemiczne badanych kompostów

4.1.1. Temperatura

Podczas procesu kompostowania, szeroka gama mikroorganizmów bierze udział w rozkładzie materii organicznej, generując przy tym ciepło, przez co temperatura uznawana jest za wyznacznik aktywności drobnoustrojów (Gea i in. 2007). Z drugiej strony temperatura, jako jeden z ważniejszych czynników fizycznych procesu kompostowania, w dużym stopniu wpływa na rozwój i aktywność drobnoustrojów, które mogą funkcjonować w określonych przedziałach temperatury, w zależności od danego gatunku. Najważniejszą fazą procesu kompostowania jest faza termofilna, podczas której materiał wewnątrz pryzmy osiąga temperaturę w przedziale 45 – 60°C, a proces kompostowania przebiega najefektywniej. W czasie trwania fazy termofilnej dochodzi do zahamowania rozwoju większości patogenów. Dzięki temu materiał poddawany kompostowaniu ulega higienizacji, co wpływa na poprawę stanu sanitarnego kompostu. Szybkość wystąpienia fazy termofilnej uzależniona jest zarówno od materiału poddanego kompostowaniu, jak również od jego składu chemicznego, warunków atmosferycznych (w tym wilgotności biomasy) i procesu napowietrzania, który wpływa na zapewnienie odpowiednich warunków higienizacji i homogenizacji materiału. Osiągnięcie pełnej dojrzałości kompostu następuje w momencie, gdy temperatura nie podlega wahaniom i we wszystkich warstwach kompostu nie odbiega od temperatury panującej w otoczeniu.

Podczas kompostowania biomasy wierzby energetycznej dynamika przebiegu temperatury w poszczególnych kombinacjach przebiegała różnie. Jedynie wariant B oraz D przeszły przez trzy fazy temperaturowe wymagane do skutecznej dezynfekcji (Eusufzai i in. 2013) surowca i wydajności procesu. Faza termofilna została osiągnięta po 13 dniach kompostowania w wariantcie B, którego mieszaniną były zrębki wierzby i siana (Rysunek 10) oraz po 28 dniach kompostowania w wariantcie D składającym się z mieszaniny zrębków wierzby i siana z dodatkiem nawozu azotowego. W pierwszym przypadku faza termofilna przebiegała w 5 cyklach, które łącznie trwały 14 dni. Najdłuższy z nich trwał 6 dni, zaś najkrótszy 1 dzień. Częste pojawienie się fazy termofilnej w wariantcie B może być przyczyną nieodpowiedniego prowadzenia pryzmy, szczególnie w czasie pierwszych dni kompostowania. Składać się może na to także brak wczesnego napowietrzania i przerzucania pryzmy. W wariantcie D faza termofilna rozpoczęła się 28 dnia

kompostowania (Rysunek 10) i trwała zaledwie dwa dni. Według de Bertoldiego i in. (1983) zachodzący podczas kompostowania wzrost temperatury wpływa na zmniejszenie populacji bakterii mezofilnych, zaś udział mikroflory w dalszym etapie kompostowania uzależniony jest od dostępności tlenu. Spadek temperatury w obu przypadkach wskazywał, że kompost przeszedł przez etap termofilny i zbliżał się do dojrzałości. W wariacie A oraz C, ze względu na zastosowaną mieszankę substratów, a tym samym niewłaściwy stosunek C/N, nie doszło do osiągnięcia fazy termofilnej. Biorąc pod uwagę temperaturę jako kryterium oceny dojrzałości, można stwierdzić, iż komposty w wariantach A i C nie osiągnęły pełnej dojrzałości.



Rysunek 10. Zmiany temperatury podczas kompostowania odpadów w różnie dojrzałych kompostach

Dotychczasowe eksperymenty pozwoliły stwierdzić, iż istnieje ścisła ujemna korelacja między temperaturą a stężeniem tlenu (Tiquia 2002a, Ryckeboyer i in. 2003). Cytowani autorzy wykazali, że jeśli temperatura kompostowanej masy była w zakresie 65–70°C, procesy transformacji przebiegały podobnie do warunków beztlennych, niezależnie od liczby i wielkości porów powietrza w stosie. Sołowiej i in. (2010) analizując przebieg procesu kompostowania mieszaniny kapusty z dodatkiem słomy w stosunku (5:1) przy zbyt dużym napowietrzaniu wykazali, iż faza termofilna nie

wystąpiła, czego skutkiem było uzyskanie 30% nieprzetworzonych substratów z powodu wystąpienia nieznacznej aktywności mikroorganizmów termofilnych w badanym złożu.

4.1.2. Wilgotność

Na zawartość wilgoci szczególnie wpływ ma rozkład temperatury medium kompostowego. Głównym czynnikiem utraty jej zawartości jest szybki wzrost temperatury kompostu, co następuje w trakcie trwania fazy termofilnej. Wilgotność masy kompostowej zapewnia odpowiednie warunki do transportu rozpuszczonych składników odżywczych niezbędnych do metabolicznej i fizjologicznej aktywności mikroorganizmów (Liang i in. 2003) i jest jednym z najważniejszych parametrów aktywności biologicznej w przyzmię (Ozimek 2012). Zawartość wody wpływa na właściwości kompostu strukturalnego i termicznego, a także na szybkość biodegradacji (Stentiford 1996) i powinna wynosić 400 – 600 mg H₂O/kg (Chen i in. 2012).

Tabela 7. Zmiany wilgotności w różnie dojrzałych kompostach

Wilgotność [%]						
Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
A	47,53	49,10	56,64	64,13	54,64	62,10
B	35,66	38,88	46,43	61,28	71,01	68,38
C	47,53	48,99	54,55	62,33	63,48	56,69
D	35,66	36,56	60,31	65,95	63,76	64,85

W prezentowanym doświadczeniu wilgotność w przyzmiach kompostowych wynosiła między 35,66–71,01% (Tabela 7), co jest zgodne z twierdzeniem, że proces kompostowania w większości czasu przebiega przy takim poziomie uwilgotnienia substratu (Richard i in. 2002). Na podstawie pomiaru wilgotności można stwierdzić, iż jej przebieg był zmienny w czasie. Początkowe uwilgotnienie materiałów w przyzmiach znajdowało się w przedziale pomiędzy 35,66% H₂O dla wariantu B i D a 47,5% H₂O dla wariantu A i C. W wariacie B oraz D, w momencie uzyskania fazy termofilnej i przez czas jej trwania, wilgotność nie przekroczyła 40% H₂O. Dopiero po jej zakończeniu, nastąpił istotny wzrost wilgotności. Materiał należący do wariantu A oraz C od samego początku procesu kompostowania charakteryzował się wyższą wartością uwilgotnienia

aniżeli warianty B i D. We wszystkich omawianych obiektach wilgotność charakteryzowała się tendencją wzrostową, co mogło być spowodowane intensywnym nawodnieniem wskutek obfitych opadów deszczu, które miały miejsce w trakcie prowadzenia doświadczenia.

4.1.3. Odczyn

Badania przeprowadzone przez Drozda i Licznara (2004a) wskazują, że podczas procesu kompostowania zachodzą zmiany pH, co świadczy o postępującym procesie kompostowania. Wartość tego parametru w końcowych fazach jest bliska lub nieco wyższa od wartości początkowej (Gondek i in. 2014), podczas gdy w okresie dojrzewania zwykle obserwuje się niewielki jego wzrost. Zmiana odczynu następuje na skutek zróżnicowania intensywności procesów biochemicznych, które uwarunkowane są temperaturą, wilgotnością i natlenieniem. Mikroorganizmy kompostowe wykazują największą aktywność w warunkach od obojętnych do kwaśnych, o wartości w zakresie od 5,5 do 8. Podczas początkowych etapów rozkładu powstają kwasy organiczne. Kwaśne warunki sprzyjają rozwojowi grzybów i rozkładowi ligniny i celulozy. W miarę kompostowania kwasy organiczne zostają zneutralizowane, a dojrzały kompost osiąga zazwyczaj pH między 6 a 8. W momencie wystąpienia warunków beztlenowych kwasy organiczne mogą się gromadzić, a nie rozkładać. Napowietrzanie lub mieszanie materiału niweluje powstałą kwasowość.

Tabela 8. Zmiany pH oznaczone w H₂O i KCl w poszczególnych kompostach o różnym stopniu dojrzałości

Dni kompostowania	A	B	C	D	A	B	C	D
	pH [H ₂ O]				pH [KCl]			
1	4,95	5,30	4,65	4,68	4,16	5,12	4,31	4,46
37	4,30	5,43	4,47	5,62	3,64	5,14	4,18	5,65
54	4,99	5,54	4,85	5,45	4,23	4,98	4,55	5,20
71	5,12	5,63	5,41	5,70	4,41	5,26	5,14	5,38
130	5,21	5,79	5,43	5,73	4,65	5,74	5,12	5,39
167	5,26	5,96	5,25	5,27	4,47	5,68	4,95	5,01
NIR p<0,05	0,43				0,45			

Przebieg zmian wartości pH został oznaczony zarówno w H₂O, jak i w KCl. We wszystkich wariantach można zauważyć tendencję wzrostową. W wariancie A oraz C na wczesnym etapie kompostowania nastąpiło niewielkie istotne obniżenie wartości pH (Tabela 8), co związane było prawdopodobnie z produkcją kwasów organicznych pochodzących z intensywnej fermentacji węglowodanów, stanowiących podstawowe źródło węgla i energii dla mikroorganizmów. W następnych etapach pH stopniowo zwiększało wartości do osiągnięcia maksimum między 130 a 167 dniem kompostowania. Przebieg parametru pH w analizowanych wariantach zgodny jest z opisem Chefetz'a i in. (1998b), którzy podali, że pH czasowo spada na etapie termofilnym na skutek gromadzenia się kwasów organicznych, co odzwierciedla szybkość degradacji materii organicznej, a kwasy te są później wykorzystywane jako substrat przez inne mikroorganizmy. Na uwagę zwracają stosunkowo niskie wartości pH w końcowym etapie kompostowania, co może świadczyć o warunkach jakie miały miejsce w czasie kompostowania i dojrzewania kompostów (Holm 1969). Nieco inny przebieg można było zauważyć w pryzmach wariantów B i D (Tabela 8). W czasie trwania fazy termofilnej nastąpił istotny wzrost wartości tego parametru, co było szczególnie widoczne w wariancie D, w którym wartość pH wzrosła z 4,68 do 5,62. Wynika to z intensywnie zachodzącego procesu mineralizacji w tej fazie kompostowania, na skutek której następuje uwolnienie kationów zasadowych. Na dalszym etapie procesu kompostowania doszło do spadku tego parametru, co mogło być spowodowane amonifikacją i mineralizacją materii organicznej w wyniku działania mikroorganizmów, jak ustalili Wong i in. (2001), po czym nastąpiła względna stabilizacja. Po fazie termofilnej oba komposty nadal wykazywały niewielki wzrost pH (Tabela 8). Biorąc pod uwagę parametry do oceny dojrzałości kompostu, pH nie może być uważane za dobry parametr, ponieważ nie da się opisać jego ogólnej tendencji funkcją monotoniczną (de Nobili i Petrusi 1988).

4.1.4. Pojemność wymienna kationów (CEC)

Pojemność wymienna kationów (CEC) stanowi jeden z wskaźników dojrzałości kompostu i wskazuje na jego zdolność do zatrzymywania substancji odżywczych. Zdolność wymiany kationów (CEC) i stopień rozkładu pozostałości organicznych według twierdzenia wielu autorów są istotnie skorelowane (Harada i Inoko 1980a, Martinho i in. 2015). CEC zwykle wzrasta podczas kompostowania, jednak wielu autorów sugeruje różne wartości CEC w dojrzałym kompoście, w zależności od rodzaju pozostałości

organicznych. Müller (1993) odnotował stopniowy wzrost CEC kompostowanej słomy i obornika w miarę postępu ich rozkładu. Dlatego też możliwe jest oszacowanie stopnia dojrzałości kompostów poprzez pomiar ich współczynnika CEC. Harada i Inoko (1980a) oszacowali stopień dojrzałości kompostu z odpadów miejskich, mierząc pojemność wymiany kationów (CEC). Autorzy uznali, że odpady komunalne o CEC większej lub około 60 (C mol/kg) wolnej od popiołu podstawy są wystarczająco dojrzałe do zastosowania na użytki rolne.

Uzyskane wyniki wskazują, iż we wszystkich wariantach doszło do wzrostu CEC (Tabela 9). Dynamika zmian zachodzących podczas kompostowania była porównywalna. Zaobserwowano przejściowy spadek intensywności dynamicznej po 71 dniach w kompostach należących do wariantu B, C i D. Wyniki te są zgodne ze spadkiem CEC, który zaobserwowano na tych samych etapach dojrzałości kompostu. Wzrost CEC podczas kompostowania można tłumaczyć nie tylko akumulacją materiałów o ładunku ujemnym, takich jak produkty pochodne ligniny, ale także wzrostem ilości karboksylowych i / lub fenolowych grup hydroksylowych w materiale (Lax i in. 1986). Z tego względu CEC stanowi wskaźnik stopnia humifikacji kompostu i nowo powstałych materiałów organicznych.

Różnica wartości CEC w produkcie końcowym zaobserwowana między badanymi kompostami jest związana z rodzajem pozostałości organicznych (Tabela 9). Najwyższą wartość zdolności wymiany kationów osiągnął kompost składający się ze zrębków wierzby z dodatkiem nawozu azotowego osiągając wartość 32,70 cmol/kg. Niewiele mniejszą wartość 31,05 cmol/kg zaobserwowano w wariacie D, w którym kompostowano zrębki wierzby z dodatkiem siana i nawozu azotowego.

Tabela 9. Zmiana wartości pojemności wymiennej kationów w poszczególnych kompostach o różnym stopniu dojrzałości

Kationy wymienne [cmol/kg]							
Wariant	Dni kompostowania						NIR p<0,05 termin
	1	37	54	71	130	167	
A	14,00	21,60	21,10	24,50	25,25	25,75	8,24
B	13,15	18,65	20,35	27,55	24,10	25,90	
C	11,30	13,95	24,55	31,05	24,75	32,70	
D	12,55	12,65	24,90	28,05	25,45	31,05	

Bernal i in. (1996) w badaniu, skupiającym się na kompostowaniu sorga ze ściekami wykazał, iż zdolność wymiany kationów wzrosła podczas aktywnej fazy kompostowania, przy czym największy wzrost zaobserwowano po 21 dniach fermentacji, po których CEC nadal wzrastał aż do końca fazy aktywnej osiągając maksymalną wartość 100 cmol/kg. Wartość ta jest znacznie wyższa niż 60 i 67 cmol/kg opisane odpowiednio przez Haradę i Inoko (1980b) oraz Jimenez'a i Garcie (1992), jako wartości minimalne wymagane do zapewnienia wystarczającego stopnia dojrzałości w kompostach z odpadów miejskich.

Pomimo, że dynamika zmian w poszczególnych wariantach była do siebie zbliżona, nie można traktować tego parametru jako jedyne i obiektywne kryterium dojrzałości kompostu. W badanych kompostach nie uzyskano pełnej dojrzałości kompostów biorąc pod uwagę zdolność wymiany kationów.

4.2. Transformacja makro– i mikroskładników

W procesie kompostowania, na skutek zachodzących procesów biochemicznych, poza transformacją materii organicznej następuje nie mniej ważny proces przekształcania makro– i mikroskładników. W wyniku zachodzącej mineralizacji dochodzi do ich uwalniania i przekształcania w formy dostępne dla roślin (Drozd i Licznar 2004b). Obecność makro– i mikroskładników oraz zawartość ich form w dojrzałym kompoście świadczą o wartości nawozowej kompostu, warunkują jego kierunki zagospodarowania, jak również decydują o wielkości dawki jaka może zostać zastosowana podczas zabiegu nawożenia (Barral i Paradelo 2011b).

4.2.1. Zmiany zawartości makroskładników w różnie dojrzałych kompostach

Decydujący wpływ na zmianę zawartości całkowitej makroskładników podczas procesu kompostowania odgrywa skład chemiczny substratu jak również warunki, w jakich cały proces przebiega. Udział oraz kształtowanie się zawartości ogólnej makroelementów jest niezwykle ważnym aspektem w określaniu potencjalnej wartości nawozowej kompostu. Nie daje to jednak jednoznacznej informacji o udziale przyswajalnych form makroskładników dla roślin. Dotychczas przeprowadzone badania pokazują, że procesy mineralizacji materii organicznej oraz jej ubytek mają wpływ na zwiększanie zawartości form całkowitych makroskładników. W pewnych

okolicznościach zawartość bardziej mobilnych pierwiastków może wykazywać tendencję malejącą w procesie kompostowania, co odnosi się szczególnie do sodu i potasu. Jednocześnie podczas kompostowania maleje zawartość form wodnorozpuszczalnych, co jest związane z unieruchamianiem składników poprzez tworzenie połączeń próchniczno – mineralnych z udziałem kwasów humusowych.

4.2.1.1. Formy całkowite makroskładników

Wyniki oznaczeń całkowitych form makroelementów Ca, K, Mg, Na i P w badanych kompostach wskazują na zmiany ich zawartości zachodzące w czasie procesu kompostowania (Tabela 10). Poniżej przedstawiono kształtowanie się udziału poszczególnych makroskładników podczas kompostowania biomasy z wierzby na poszczególnych etapach procesu kompostowania.

Analizując przebieg zmian zawartości makroskładników zachodzący podczas kompostowania zrębków wierzby można zauważyć wzrost zawartości Ca we wszystkich obiektach, na co mógł mieć wpływ skład chemiczny kompostowanego materiału, gdyż jak twierdzi Gondek i Kopeć (2012) zastosowana metoda kompostowania i czas trwania procesu nie wpływają na całkowitą zawartość Ca. Nieco inaczej kształtował się udział pierwiastków K, Mg, Na w wariantach C i D oraz P w wariacie C, które uzyskały niższe wartości poszczególnych pierwiastków w końcowych produktach w porównaniu do materiałów wyjściowych. Można sądzić, iż dodatek nawozu w postaci saletry amonowej mógł wpłynąć na takie kształtowanie się ich zawartości.

Wasiak i Mamelka (1999) w swojej pracy skupiającej się na kompostowaniu materiału z terenów zieleni miejskiej również wykazali zmniejszenie zawartości potasu w końcowym etapie procesu kompostowania, zaś według Jamroz (1999) ilość potasu w kompoście z odpadów miejskich utrzymywała się na zbliżonym poziomie w całym okresie kompostowania. Drozd i in. (1996a) kompostując odpady miejskie wykazali wyższe wartości magnezu w produkcie końcowym w porównaniu z substratem.

Tabela 10. Zmiany zawartości form całkowitych wybranych makroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów

	Dni kompostowania					
Wariant	1	37	54	71	130	167
Ca [g/kg s.m.]						
A	6,19	5,69	6,29	7,87	9,15	10,86
B	6,90	7,76	8,10	10,92	11,61	12,50
C	5,39	5,25	4,85	4,82	6,09	5,75
D	5,69	11,65	4,98	8,05	5,57	6,62
K [g/kg s.m.]						
A	5,10	4,47	4,66	5,28	5,36	5,75
B	6,63	6,90	6,65	7,39	8,21	8,37
C	4,08	3,66	3,54	3,12	2,57	2,42
D	5,57	8,28	4,31	4,92	3,44	4,31
Mg [g/kg s.m.]						
A	1,01	0,93	1,04	1,28	1,34	1,56
B	1,71	1,99	2,03	2,49	2,72	2,79
C	0,92	0,95	1,07	0,96	0,79	0,76
D	1,69	2,64	1,29	1,44	1,33	1,46
Na [g/kg s.m.]						
A	0,07	0,18	0,07	0,09	0,09	0,09
B	0,09	0,21	0,11	0,12	0,15	0,15
C	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05
D	0,10	0,13	0,09	0,09	0,08	0,08
P [g/kg s.m.]						
A	1,36	1,26	1,20	1,33	1,56	1,39
B	1,12	1,12	1,39	1,55	1,84	1,77
C	1,20	1,15	1,15	1,16	0,86	0,80
D	0,92	1,60	1,02	1,36	1,04	1,03

4.2.1.2. Formy wodnorozpuszczalne makroskładników

Nieco większe różnice pomiędzy wartościami poszczególnych makroskładników można zauważyć badając ich formy wodnorozpuszczalne (Tabela 11). Odnosząc się do wcześniej wspomnianej informacji dotyczącej zmniejszania się udziału form wodnorozpuszczalnych w miarę zaawansowania procesu kompostowania, która była niejednokrotnie potwierdzona badaniami i opisywana przez licznych autorów (Chwastowska i Skalmowski 1993, Rosik – Dulewska i Mikszta 2004) w przypadku kompostowania zrębków wierzby można zauważyć pewne wyjątki.

Tabela 11. Zmiany zawartości wodnorozpuszczalnych form wybranych makroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów

		Dni kompostowania					
Wariant	1	37	54	71	130	167	
Ca_w [mg/kg]							
A	19,05	62,35	15,35	54,65	87,30	40,55	
B	108,55	95,65	44,55	53,45	62,80	44,30	
C	79,25	155,50	110,70	28,90	58,40	87,70	
D	171,05	77,15	76,65	101,25	71,25	104,45	
K_w [mg/kg]							
A	247,50	282,65	259,00	216,20	325,05	335,55	
B	825,70	413,30	410,25	356,30	430,25	453,25	
C	311,00	316,70	284,90	67,55	139,05	224,85	
D	399,40	409,55	315,05	280,80	186,45	305,35	
Mg_w [mg/kg]							
A	10,65	21,90	9,90	16,15	31,15	18,45	
B	63,15	40,15	24,70	18,70	21,55	18,60	
C	44,00	73,20	65,75	25,05	27,65	43,70	
D	105,55	23,80	44,25	43,90	35,70	55,95	
Na_w [mg/kg]							
A	9,20	25,9	8,8	15,3	23,3	10,55	
B	21,55	59,75	11,45	20,7	26,25	13,20	
C	12,20	20,85	9,00	4,1	11,25	15,55	
D	11,20	28,70	9,90	19,45	13,8	8,9	
P_w [mg/kg]							
A	99,76	85,41	94,00	65,40	104,60	95,49	
B	63,57	50,52	75,46	79,16	93,01	78,62	
C	76,71	69,72	80,35	44,17	43,94	56,44	
D	48,01	77,51	60,50	57,33	49,94	65,64	

Zwiększenie zawartości form wodnorozpuszczalnych nastąpiło dla Ca_w w wariacie A (z 19,05 do 40,55 mg/kg) oraz w wariacie C (z 79,25 do 87,70 mg/kg), K_w w wariacie A (z 247,50 do 335,55 mg/kg), Mg_w w wariacie A (z 10,65 do 18,45 mg/kg), Na_w w wariacie A (z 9,20 do 10,55) i w wariacie C (z 12,20 do 15,55 mg/kg) oraz P_w w wariacie B (z 63,57 do 78,62 mg/kg) i D (z 48,01 do 65,64 mg/kg). Taki przebieg wartości form wodnorozpuszczalnych może wynikać prawdopodobnie z nieprawidłowego przebiegu procesu kompostowania, co mogło być potęgowane poprzez nieodpowiednie nawodnienie materiału.

Podczas procesu kompostowania doszło do znacznego spadku formy wodnorozpuszczalnej Mg_w w wariancie B, w którym wartość końcowa była prawie 3,5 krotnie niższa od wartości początkowej. Stosunkowo duży spadek można było zauważyć również dla formy wodnorozpuszczalnej Ca w wariancie B, dla której wartość obniżyła się 2,4-krotnie i oraz dla Mg w wariancie D i K w wariancie B, w których wraz z upływem czasu kompostowania prawie dwukrotnie spadły wartości form wodnorozpuszczalnych (Tabela 11). Ciekawy przebieg form wodnorozpuszczalnych makroelementów zaobserwowali Jamroz i in. (2020) analizując przebieg procesu kompostowania odpadów komunalnych. Po 9-cio miesięcznym okresie kompostowania nastąpił prawie 10-cio krotny spadek zawartości Ca_w i 25-cio krotne obniżenie P_w .

Rozpatrując procentowy udział form wodnorozpuszczalnych w stosunku do całkowitych zawartości makroskładników (Tabela 12) można również zauważyć pewne zależności wynikające nie tylko ze składu chemicznego kompostów, ale również z warunków w jakich proces kompostowania przebiegał. Na uwagę zasługuje fakt, iż rozkład przebiegu procentowego udziału makroskładników w czasie kompostowania charakteryzował się znacznymi wahaniami. Przebieg wartości wodnorozpuszczalnych makroelementów charakteryzował się taką samą tendencją w wariancie B i D, w których to nastąpił spadek wartości Ca, K, Mg i Na. Z kolei rozpatrując rozkład zawartość P w wariancie B doszło do jego zmniejszenia się zaś w wariancie D do wzrostu.

Tabela 12. Udział procentowy wodnorozpuszczalnych form wybranych makroskładników w stosunku do ich form całkowitych w różnych fazach dojrzałości kompostów

Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
Ca [%]						
A	0,31	1,10	0,24	0,69	0,95	0,37
B	1,57	1,23	0,55	0,49	0,54	0,35
C	1,47	2,96	2,28	0,60	0,96	1,53
D	3,01	0,66	1,54	1,26	1,28	1,58
K [%]						
A	4,86	6,33	5,56	4,09	6,07	5,84
B	12,45	5,99	6,17	4,82	5,24	5,42
C	7,63	8,66	8,04	2,17	5,41	9,30
D	7,17	4,95	7,31	5,71	5,42	7,09
Mg [%]						
A	1,06	2,36	0,96	1,27	2,32	1,18
B	3,68	2,02	1,22	0,75	0,79	0,67
C	4,77	7,67	6,14	2,61	3,48	5,75
D	6,25	0,90	3,42	3,05	2,68	3,82
Na [%]						
A	13,05	14,70	12,65	17,30	25,40	11,29
B	22,97	28,75	10,14	17,75	17,97	8,81
C	20,89	31,30	13,03	6,46	20,21	33,24
D	11,77	22,42	10,86	20,75	16,48	10,81
P [%]						
A	7,33	6,80	7,87	4,91	6,70	6,89
B	5,67	4,51	5,43	5,10	5,07	4,43
C	6,42	6,06	7,01	3,80	5,13	7,02
D	5,21	4,84	5,94	4,20	4,78	6,38

4.2.2. Zmiany zawartości mikroskładników w różnie dojrzałych kompostach

Istotnie ważnym zagadnieniem związanym z wytwarzaniem kompostów, a w szczególności zagospodarowaniem powstającego w wyniku kompostowania produktu, jest obecność metali ciężkich w uzyskanym materiale. Zarówno ich niedobór jak i nadmiar może prowadzić do niskiej wartości nawozowej kompostu. Szczególną uwagę zwraca się jednak na górną granicę zawartości metali ciężkich, gdyż ich nadmierna ilość może prowadzić do zaburzeń w procesie kompostowania wynikających z nieprawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów kompostowych, co w konsekwencji

przejawia się uzyskaniem gorszej jakości produktu końcowego, który nie spełnia wymogów dla nawozów organicznych, w związku z czym nie może zostać wykorzystany do celów nawozowych. Analizując przebieg i kształtowanie się udziału poszczególnych mikroelementów w procesie kompostowania – obok oznaczenia ich form całkowitych, istotnie ważne jest również oznaczenie form wodnorozpuszczalnych. Wiele przeprowadzonych badań wskazuje na wzrost zawartości mikroskładników podczas procesu kompostowania (Chwastowska i Skalmowski 1993, Siuta 1999), co jest związane z transformacją materii organicznej, która w konsekwencji prowadzi do zmniejszania się kompostowanej biomasy.

4.2.2.1. Formy całkowite mikroskładników

W różnie dojrzałych kompostach wytworzonych ze zrębków wierzby oznaczono następujące mikroelementy: Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Mn oraz Hg (Tabela 13). Tendencja udziału pierwiastków w poszczególnych wariantach miała różny przebieg, co wynikało w szczególności ze składu kompostowanego materiału. Zaobserwowano bardzo intensywny wzrost zawartości Cr w wariacie A (z 6,16 do 42,80 mg/kg) i w wariacie D (z 15,63 do 45,38 mg/kg) oraz wysoki wzrost Ni w wariacie A (z 8,11 do 27,07 mg/kg) i w wariacie D (z 12,12 do 29,81 mg/kg). Poza tym zawartości Cr i Ni wzrosły również w wariacie B, jednak z nieco mniejszą intensywnością. Przyglądając się pozostałym pierwiastkom odnotowano wzrost zawartości Pb w wariacie C i D, Cd w wariacie A, B i D, Zn w wariacie A, B i D, zawartości Cu w wariacie B i C oraz Mn w wariacie A i B. Należy zauważyć, iż zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765), zawartość Cd w produktach końcowych badanych kompostów przekroczyła dopuszczalne wartości tego pierwiastka, która wynosi 3 mg/kg. Może to być wynikiem zanieczyszczenia materiału wsadowego tym pierwiastkiem. We wszystkich kompostach odnotowano śladowe zawartości Hg, w związku z czym nie podjęto działania mającego na celu przeprowadzenie określenia jej rozdziału na formy o różnej rozpuszczalności.

Tabela 13. Zmiany zawartości form całkowitych wybranych mikrośladników w różnych fazach dojrzałości kompostów

Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
Pb [mg/kg]						
A	3,60	1,85	4,40	1,97	2,02	3,07
B	2,54	5,72	7,95	5,60	2,05	2,13
C	0,82	1,09	1,77	4,55	1,71	1,34
D	1,21	1,31	2,67	2,67	1,04	3,11
Cd [mg/kg]						
A	6,43	6,55	5,84	7,79	8,89	8,43
B	2,34	2,49	3,17	4,58	4,36	5,39
C	6,10	5,51	5,64	6,28	5,11	4,66
D	2,19	26,53	3,43	6,95	4,96	4,17
Cr [mg/kg]						
A	6,16	5,79	7,42	36,54	21,45	42,80
B	29,37	16,81	30,57	29,83	45,31	40,47
C	1,15	8,53	7,95	30,41	12,69	2,30
D	15,63	98,12	27,95	45,94	77,67	45,38
Ni [mg/kg]						
A	8,11	6,99	9,03	26,17	16,89	27,07
B	22,29	12,69	20,75	22,02	37,70	27,58
C	5,98	10,11	10,10	21,61	10,15	4,37
D	12,12	65,85	20,39	29,35	39,24	29,81
Zn [mg/kg]						
A	191,88	191,40	170,70	220,53	252,98	219,23
B	109,65	115,25	129,63	171,60	171,10	178,15
C	183,20	166,18	162,15	182,70	149,45	125,53
D	97,85	170,25	122,85	211,28	150,43	127,73
Cu [mg/kg]						
A	6,52	6,57	6,07	6,36	5,46	6,23
B	6,49	10,80	9,30	8,05	9,43	9,34
C	4,87	6,91	5,86	9,80	5,06	4,93
D	10,95	8,51	9,40	5,62	6,24	5,87
Mn [mg/kg]						
A	186,77	185,89	180,92	250,29	288,97	262,37
B	295,87	336,87	388,07	421,92	501,87	511,12
C	156,99	162,02	170,89	199,82	148,27	118,79
D	225,79	401,22	220,82	285,32	256,82	214,42
Hg [mg/kg]						
A	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
B	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
C	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
D	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01

4.2.2.2. Formy wodnorozpuszczalne mikrośladników

Zawartość wodnorozpuszczalnych form wybranych mikroelementów przedstawiono w tabeli 14. Na jej podstawie można zauważyć, iż doszło do obniżenia zawartości form wodnorozpuszczalnych Cu_w w wariancie A, B i D, Mn_w w wariancie B, C i D oraz Zn_w w wariancie C i D. Jak podaje Petruzzelli (1996) rozpuszczalność mikroelementów może być wynikiem wpływu pH, CEC czy też zawartości materii organicznej. Co więcej zmniejszenie ich zawartości może następować na skutek wymywania niektórych metali ciężkich, szczególnie tych charakteryzujących się zwiększoną ruchliwością. Zawartości wodnorozpuszczalnych form Pb_w , Cd_w , Ni_w , Cr_w oraz Fe_w w badanych kompostach występowały w ilościach śladowych, poniżej progu detekcji.

Tabela 14. Zmiany zawartości wodnorozpuszczalnych form wybranych mikrośladników w różnych fazach dojrzałości kompostów

Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
Cu_w [mg/kg]						
A	0,12	0,33	0,09	0,20	0,26	0,11
B	0,12	0,25	0,08	0,15	0,16	0,08
C	0,08	0,09	0,08	0,09	0,12	0,10
D	0,09	1,58	0,09	0,17	0,13	0,08
Mn_w [mg/kg]						
A	1,20	1,00	0,70	1,15	2,85	2,00
B	2,70	2,45	2,00	0,80	0,55	0,90
C	4,35	6,25	5,85	1,15	1,20	2,90
D	9,10	0,40	2,70	1,60	1,30	3,70
Zn_w [mg/kg]						
A	0,10	0,30	0,45	1,25	2,25	1,70
B	0,60	0,85	0,80	0,95	1,25	0,95
C	1,70	1,40	1,65	0,65	0,95	1,15
D	1,10	1,00	0,60	0,95	1,10	1,05
$Pb_w, Cd_w, Ni_w, Cr_w, Fe_w, Hg_w$ [mg/kg]						
A	ppd*	ppd	ppd	Ppd	ppd	ppd
B	ppd	ppd	ppd	Ppd	ppd	ppd
C	ppd	ppd	ppd	Ppd	ppd	ppd
D	ppd	ppd	ppd	Ppd	ppd	ppd

*ppd – poniżej progu detekcji

Dokonując charakterystyki zmian zawartości procentowej form wodnorozpuszczalnych mikrośladników do ich całkowitych zawartości można stwierdzić, iż wpływ warunków kompostowania na właściwości tego parametru w zależności od wariantu kształtował się różnie. Podobnie jak w przypadku makroelementów, rozkład procentowego udziału mikrośladników charakteryzował się widocznymi wahaniami. Bardzo intensywny spadek tej formy mikrośladników odnotowano dla Mg w wariacie D, w którym wartość jego spadła z 4,03 do 1,73. Analizując przebieg zawartości Cu w poszczególnych wariantach można stwierdzić, iż w czasie procesu kompostowania udziały procentowe tego pierwiastka były do siebie zbliżone na każdym etapie dojrzałości, poza jednorazowym odchyleniem w wariacie D w początkowym etapie procesu.

Tabela 15. Udział procentowy wodnorozpuszczalnych form wybranych mikrośladników w stosunku do ich form całkowitych w różnych fazach dojrzałości kompostów

Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
Cu [%]						
A	1,84	5,03	1,48	3,15	4,76	1,77
B	1,85	2,32	0,86	1,86	1,70	0,86
C	1,64	1,30	1,37	0,92	2,37	2,03
D	0,82	18,56	0,96	3,02	2,08	1,36
Mn [%]						
A	0,64	0,54	0,39	0,46	0,99	0,76
B	0,91	0,73	0,52	0,19	0,11	0,18
C	2,77	3,86	3,42	0,58	0,81	2,44
D	4,03	0,10	1,22	0,56	0,51	1,73
Zn [%]						
A	0,05	0,16	0,26	0,57	0,89	0,78
B	0,55	0,74	0,62	0,55	0,73	0,53
C	0,93	0,84	1,02	0,36	0,64	0,92
D	1,12	0,59	0,49	0,45	0,73	0,82

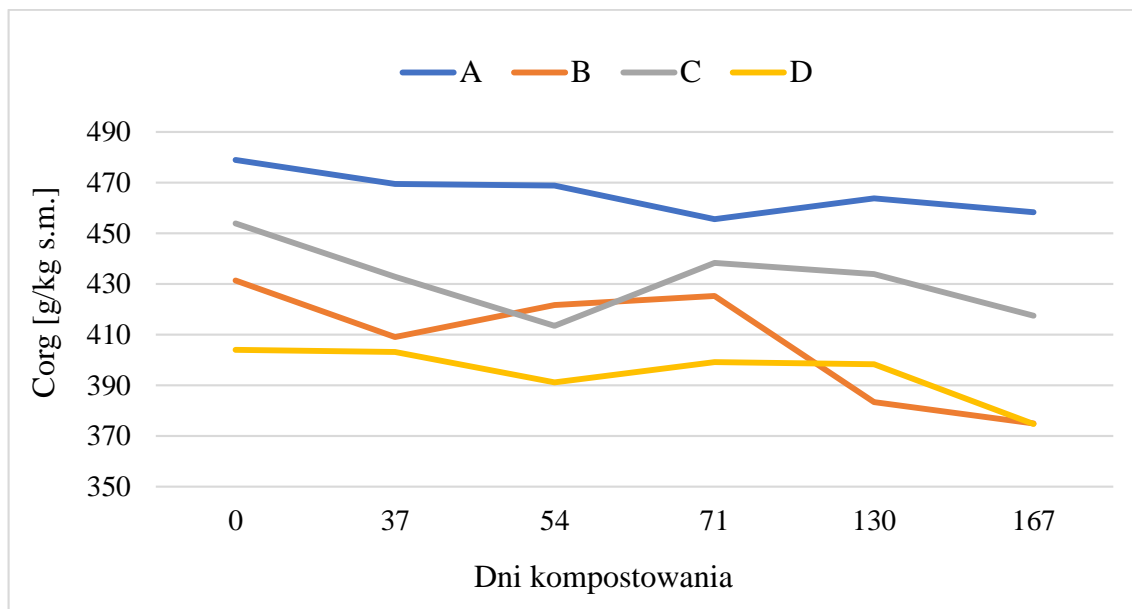
4.3. Transformacje materii organicznej

4.3.1. Dynamika zawartości węgla organicznego

W wyniku procesu kompostowania dochodzi do ubytku materii organicznej, co wynika z następującej po sobie sukcesji mikroorganizmów oraz zachodzących procesów mineralizacji. Ubytek ten może przekroczyć wartość aż 50% wartości początkowej (Senesi i Brunetti 1996a). W efekcie końcowym mogą powstają nowe proste związki: H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , NH_3 , H_2S . Niektóre z powstających substancji wykorzystywane są przez drobnoustroje jako źródło węgla.

W celu ilościowego przeanalizowania degradacji materii organicznej, na rysunku 11 oraz w tabeli 16 przedstawiono zmiany zawartości C_{org} podczas trwania procesu kompostowania. W zależności od zastosowanych substratów, wraz z postępującym procesem kompostowania można zauważyć, iż dynamika zmian wartości C_{org} różniła się na poszczególnych etapach procesu. Najwyższą początkową zawartością węgla organicznego charakteryzował się obiekt A o wartości 478,90 g/kg s.m., najniższą zaś wariant D z wartością 404,00 g/kg s.m.

W analizowanych wariantach doszło do istotnego zmniejszania się zawartości węgla, co wskazuje na biodegradację materiału organicznego. Pomędzy obiektami zauważyć można różne tempo zmniejszania się zawartości węgla, co może wskazywać na odmienność warunków fizykochemicznych w poszczególnych pryzmach, m.in. stosunek C/N, zawartość tlenu, wilgoci, pH, na co miało również wpływ mieszanie i napowietrzanie kompostowanego materiału. Degradacja węgla we wczesnym etapie kompostowania najintensywniej zachodziła w serii B i C, co mogło wskazywać, że większość łatwo ulegających degradacji źródeł węgla była wykorzystywana przez mikroorganizmy do produkcji ciepła na tym etapie. W wariacie B tempo spadku było dodatkowo związane z wystąpieniem fazy termofilnej, po czym w fazie dojrzewania doszło do jego ustabilizowania. W wariacie D z kolei, dopiero po upływie 54 dni można było zauważyć wyraźny, statystycznie potwierdzony spadek C_{org} . W pierwszych dniach kompostowania nastąpiło jedynie minimalne, niepotwierdzone statystycznie, obniżenie zawartości węgla. Co więcej w obiekcie B po 37 dniach oraz w obiekcie C po 54 dniach nastąpił istotny przyrost zawartości C_{org} , co może świadczyć o chwilowym spowolnieniu procesu mineralizacji. Po ustabilizowaniu procesu wartości te wzrosły, po czym po upływie 71 dni kompostowania ponownie uległy obniżeniu. Obniżenie zawartości węgla w obiektach, w których nie wystąpiła faza termofilna były spowodowane prawdopodobnie emisją CH_4 oraz innych lotnych związków organicznych.



Rysunek 11. Zmiany zawartości C_{org} podczas kompostowania zrębków wierzby

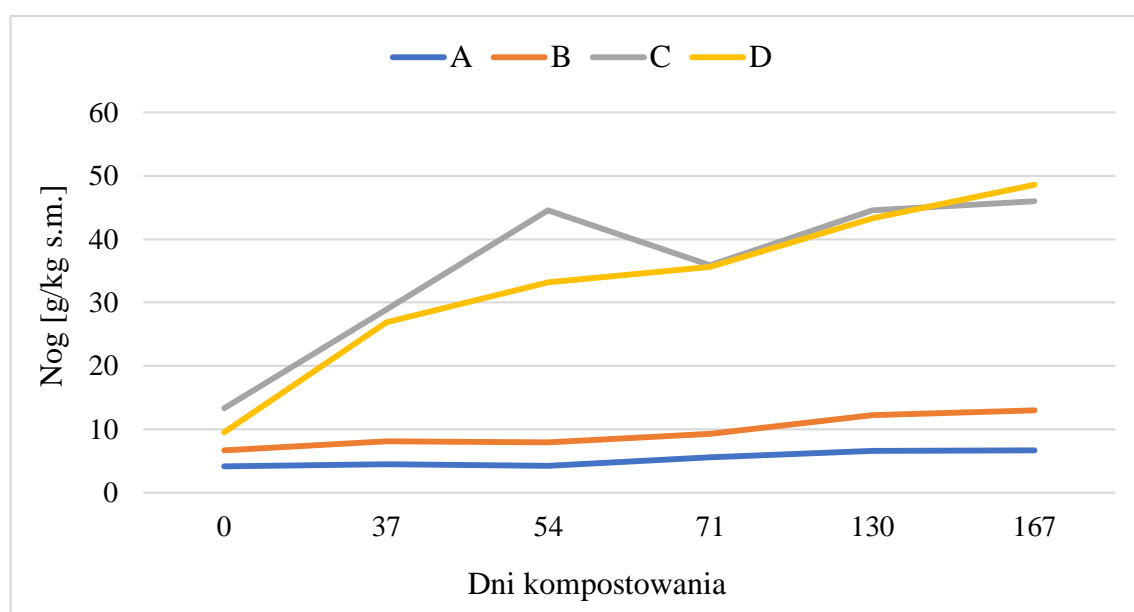
Nieco inny przebieg zjawiska degradacji C_{org} przedstawił Fernández i in. (2008), który odnotowali maksymalne wskaźniki degradacji C_{org} w pierwszych trzech dniach procesu kompostowania, co wskazywało na wysoką aktywność mikroorganizmów.

4.3.2. Dynamika zawartości azotu ogółem

Azot w procesie kompostowania, obok węgla jest najważniejszym pierwiastkiem decydującym o rozkładzie mikrobiologicznym. Wchodzi w skład białek, aminokwasów, kwasów nukleinowych i enzymów, które są niezwykle ważne dla rozwoju komórek i funkcjonowania mikroorganizmów. Do tej pory przeprowadzono wiele badań skupiających się na przemianach azotu w różnych fazach dojrzałości oraz w różnorodnych warunkach procesu kompostowania (Jimenez i Garcia 1992, Drozd i in 2004c). Wykazano, iż w wyniku ulatniania się amoniaku lub w wyniku jego ługowania może dojść do utracenia 20 – 60% początkowej wartości azotu, co może doprowadzić do obniżenia wartości nawozowej kompostu (Tiquia i Tam 2000, Kirchmann i Lundvall 1998). Ponieważ straty N są z reguły niższe niż redukcja lotnych ciał stałych wynikająca z procesu biooksydacji, całkowite stężenie N podczas kompostowania zwykle wzrasta.

Zmiany zawartości azotu ogółem przedstawiono na rysunku 12 i w tabeli 16. Najwyższe wartości N_{og} w badanych kompostach stwierdzono w końcowym etapie procesu kompostowania, co można wiązać z obniżeniem suchej masy wynikającej z ubytku substancji organicznej, które w konsekwencji prowadzi do akumulacji azotu. Obiekty, które na etapie formowania pryzm wzbogacone zostały N mineralnym,

charakteryzowały się znacznie wyższą zawartością tego pierwiastka. Wartości azotu dla poszczególnych wariantów w końcowym etapie procesu przedstawiały się następująco: 6,70 g/kg s.m. dla wariantu A, 13,00 g/kg s.m. dla wariantu B, 46,00 g/kg s.m. dla wariantu C oraz 48,6 g/kg s.m. dla wariantu D. Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejsze badania, wskazujące na wzrost zawartości N_{og} wraz z upływem czasu kompostowania. W wariacie C po upływie 54 dni nastąpił spadek zawartości azotu, co mogło być wynikiem procesu amonifikacji, na skutek którego doszło do przekształcenia części N organicznego w jony NH_3 i NH_4^+ .



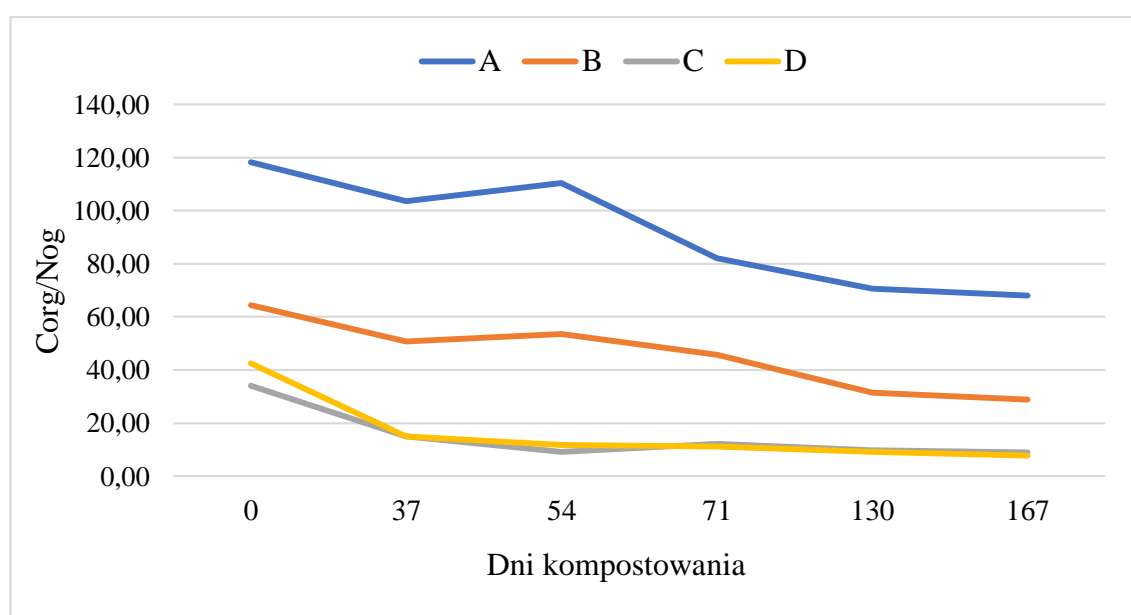
Rysunek 12. Zmiany zawartości N_{og} podczas kompostowania zrębków wierzby

Przebieg zmian zawartości azotu ogólnego opisywany w literaturze jest bardzo zróżnicowany. Czyżyk i Rajmund (2009) wykazali nieznaczne zmiany tego pierwiastka w czasie kompostowania osadów ściekowych z zaznaczoną minimalną tendencją spadkową. Podobny przebieg N_{og} podczas kompostowania osadów ściekowych przedstawili Krzywy i in. (1999). Z kolei Ciećko i in. (2001) wykazali znaczne zwiększenie zawartości tego pierwiastka. Każda z tych rozbieżności wynika z wyjściowego stosunku C/N uzyskanego w wyniku doboru substratów uwzględniających materiał roślinny wzbogacony w węgiel, jak również z odmiennych warunków i procesów kompostowania.

4.3.3. Zmiany stosunku C/N

Konsekwencją zmiany zawartości C i N podczas procesu kompostowania jest z reguły zmiana stosunku C/N, który przez wielu autorów traktowany jest jako istotny wskaźnik dojrzałości kompostu, od którego zależy rozkład mikrobiologiczny materiału poddanego kompostowaniu. Przyjmuje się, iż wartość tego indeksu dojrzałości powinna być na poziomie niższym niż 12 (Jimenez i Garcia 1992), co świadczy o wysokiej wartości wytworzonego kompostu.

Przeprowadzone badania wskazują na istotne zmniejszenie stosunku C/N w badanych kompostach (Rysunek 13, Tabela 16). Najwyższą ogólną wartością stosunku C/N w czasie procesu kompostowania odznaczał się wariant A, w którym wartość początkowa wynosiła 118,24, zaś końcowa 68,01. Wartości te ponad dwukrotnie przewyższały wartości z wariantu B oraz kilkakrotnie wartości z pozostałych obiektów. Takie rozbieżności wynikały przede wszystkim ze składu materiałów wyjściowych, bogatych w węgiel organiczny ale bardzo ubogich w azot, poddanych procesom kompostowania. Konsekwencją ubytku węgla w wyniku mineralizacji substancji organicznej, jak również włączania azotu w struktury związków próchnicznych, było obserwowane zawężenie stosunku C/N w analizowanych obiektach. Końcowe wartości poszczególnych wariantów przedstawiały się następująco: 68,01 dla wariantu A, 28,84 w wariacie B, 9,08 w wariacie C oraz 7,71 w wariacie D.



Rysunek 13. Zmiany stosunku C/N podczas kompostowania zrębków wierzby

Tabela 16. Zmiany zawartości C, N oraz zmiany stosunku C/N w różnie dojrzałych kompostach

Wariant	C [g/kg]						NIR p<0,05 termin
	1	37	54	71	130	167	
A	478,90	469,60	468,90	455,60	463,90	458,40	6,08
B	431,40	409,10	421,70	425,40	383,50	374,90	
C	453,90	432,90	413,60	438,40	434,00	417,60	
D	404,00	403,30	391,20	399,10	398,30	374,80	
NIR p<0,05 wariant	8,32						*13,38
Wariant	N [g/kg]						NIR p<0,05 termin
	1	37	54	71	130	167	
A	4,10	4,50	4,20	5,60	6,60	6,70	0,42
B	6,70	8,10	7,90	9,30	12,20	13,00	
C	13,30	28,90	44,60	35,90	44,60	46,00	
D	9,50	26,90	33,20	35,60	43,30	48,60	
NIR p<0,05 wariant	0,57						*0,92
Wariant	C/N						NIR p<0,05 termin
	1	37	54	71	130	167	
A	118,24	103,54	110,46	82,01	70,55	68,01	3,51
B	64,35	50,70	53,58	45,74	31,44	28,84	
C	34,03	14,97	9,27	12,21	9,73	9,08	
D	42,53	14,99	11,78	11,21	9,20	7,71	
NIR p<0,05 wariant	4,801						*7,721

*wariant x termin

4.4. Skład frakcyjny związków próchnicznych

Substancje próchniczne, a ściślej substancje humusowe, występujące w kompostach, odgrywają istotną rolę w przebiegu wielu procesów chemicznych, fizycznych i biochemicznych (Drozd i in 2000). W wyniku stosowania rozcieńczonych kwasów mineralnych możliwe jest wyekstrahowanie właściwej frakcji związków organicznych, w skład których wchodzi kwasy fulwowe, oraz niskocząsteczkowe związki organiczne takiej jak: białka, cukry proste oraz hemicelulozy. Według wielu autorów (Sequi i in. 1986, Jimenez i Garcia 1992, Drozd i in. 1996a) zawartość próchnicy (humusu) oraz jej jakość należą do najczęściej wykorzystywanych właściwości określających dojrzałość i stabilizację kompostu. Poniżej przedstawiono przebieg zmian

poszczególnych parametrów próchnicznych zachodzących w czasie procesu kompostowania badanych kompostów.

4.4.1. Zmiany zawartości frakcji wydzielonej 0,05M HCl w różnie dojrzałych kompostach

Skład frakcyjny materii organicznej obejmującej zawartość frakcji rozpuszczalnej 0,05M HCl, przedstawiono w tabeli 17. W składzie frakcyjnym substancji humusowych kompostów niskocząsteczkowe połączenia próchniczne w analizowanych wariantach stanowiły niewielkie zróżnicowanie, świadczące o braku istotnych różnic. We wszystkich obiektach zaznaczył się wzrost procentowej zawartości omawianej frakcji, w których to wartości końcowe charakteryzowały się podwojeniem wartości początkowej (Tabela 17). Na uwagę zasługuje wariant D, w którym po 37 dniach procesu kompostowania doszło do gwałtownego wzrostu wartości. Z kolei w wariacie B nastąpił dwukrotny wzrost udziału frakcji, który zaznaczył się między 1 a 37 dniem oraz po niewielkim obniżeniu udziału tej frakcji kolejny wzrost zaobserwowano po 54 dniu kompostowania (Tabela 17). Uzyskane wyniki świadczą o powiązaniu kształtowania się udziału frakcji z przebiegiem temperatury podczas kompostowania i wystąpieniem termofilnej fazy dojrzałości kompostu.

Tabela 17. Zmiany procentowej zawartości frakcji wydzielonej 0,05M HCl w stosunku do C_{org} w różnie dojrzałych kompostach

Wariant	CAC [% C_{org}]						NIR $p < 0,05$ termin
	1	37	54	71	130	167	
A	6,18	7,82	8,70	13,52	16,45	13,39	0,314
B	6,44	8,55	7,49	13,82	14,03	14,06	
C	6,37	8,20	8,49	12,73	13,25	12,76	
D	6,04	7,56	12,12	13,43	14,61	13,77	
NIR $p < 0,05$ wariant	0,229						*0,505

*wariant x termin

4.4.2. Zmiany zawartości frakcji wydzielonej 0,1M NaOH w różnie dojrzałych kompostach

Po wydzieleniu frakcji 0,05M HCl, dokonano ekstrakcji właściwych związków próchnicznych związanych z wapniem i niekrzemianowymi formami R_2O_3 ,

wykorzystując do tego celu 0,1M NaOH. Uzyskano przy tym kwasy huminowe (CKH) oraz kwasy fulwowe (CKF).

Analizując badania wykonane pomiędzy poszczególnymi obiektami, w każdym można zauważyć wzrost udziału tej frakcji (Tabela 18).

Tabela 18. Zmiany procentowej zawartości frakcji wydzielonej 0,1M NaOH w stosunku do C_{org} w różnie dojrzałych kompostach.

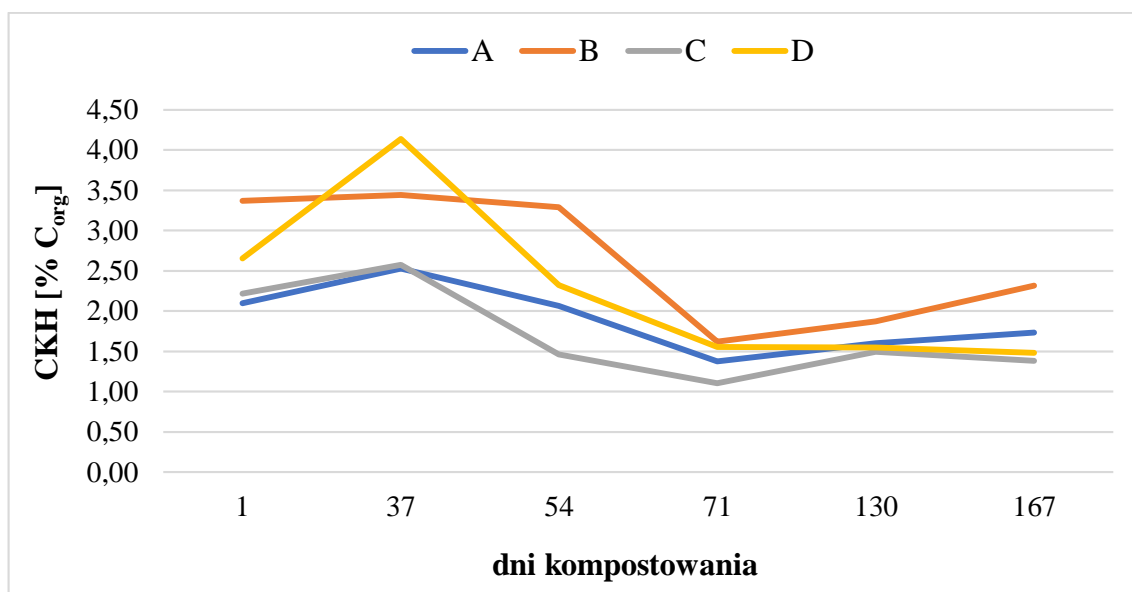
Wariant	CALK [% C_{org}]						NIR p<0,05 Termin
	1	37	54	71	130	167	
A	13,24	15,36	15,08	19,74	19,44	19,46	0,40
B	21,18	23,05	22,52	21,72	26,39	27,29	
C	14,86	16,39	13,96	14,96	14,95	15,11	
D	18,98	25,35	18,84	19,38	19,76	20,41	
NIR p<0,05 wariant	0,293						*0,644
Wariant	CKH [% C_{org}]						NIR p<0,05 Termin
	1	37	54	71	130	167	
A	4,38	5,39	4,41	3,03	3,46	3,78	0,349
B	7,81	8,41	7,80	3,81	4,88	6,18	
C	4,89	5,95	3,53	2,52	3,45	3,32	
D	6,57	10,27	5,93	3,90	3,89	3,95	
NIR p<0,05 wariant	0,255						*0,562
Wariant	CKF [% C_{org}]						NIR p<0,05 Termin
	1	37	54	71	130	167	
A	8,87	9,97	10,67	16,71	15,98	15,67	0,385
B	13,36	14,64	14,72	17,9	21,51	21,11	
C	9,97	10,44	10,43	12,44	11,5	11,79	
D	12,41	15,09	12,91	15,48	15,87	16,46	
NIR p<0,05 wariant	0,282						*0,619
Wariant	CKH/CKF						NIR p<0,05 Termin
	1	37	54	71	130	167	
A	0,49	0,54	0,41	0,18	0,22	0,24	0,385
B	0,58	0,57	0,53	0,21	0,23	0,29	
C	0,49	0,57	0,34	0,20	0,30	0,28	
D	0,53	0,68	0,46	0,25	0,25	0,24	

*wariant x termin

Najwyższe wartości wystąpiły w wariancie B mieszczące się w przedziale od 21,18% do 27,29% węgla organicznego. Z kolei najniższe wartości w końcowym etapie kompostowania odnotowano dla wariantu C, w którym zaszedł najmniejszy przyrost frakcji od 14,86% do 15,11% C_{org} . W wariancie D początek procesu transformacji organicznej odznaczył się gwałtownym przyrostem frakcji wydzielonej 0,1M NaOH, osiągając wartość 25,35% w stosunku do węgla organicznego. Po tym czasie doszło do jej obniżenia do wartości 18,84% C_{org} , po czym wartość ta utrzymywała się na zbliżonym poziomie z niewielkim przyrostem. Taki przebieg wartości parametru w wariancie D mógł być spowodowany wystąpieniem mniej korzystnych warunków tlenowych w późniejszym etapie procesu kompostowania, co skutkowało spowolnieniem syntezy połączeń humusowych i niewielkim ich udziałem w fazie dojrzewania. Do podobnego wniosku można zaliczyć warianty A oraz C, w których po 71 dniach kompostowania przyrost procentowego udziału frakcji był minimalny.

4.4.3. Zawartość kwasów huminowych

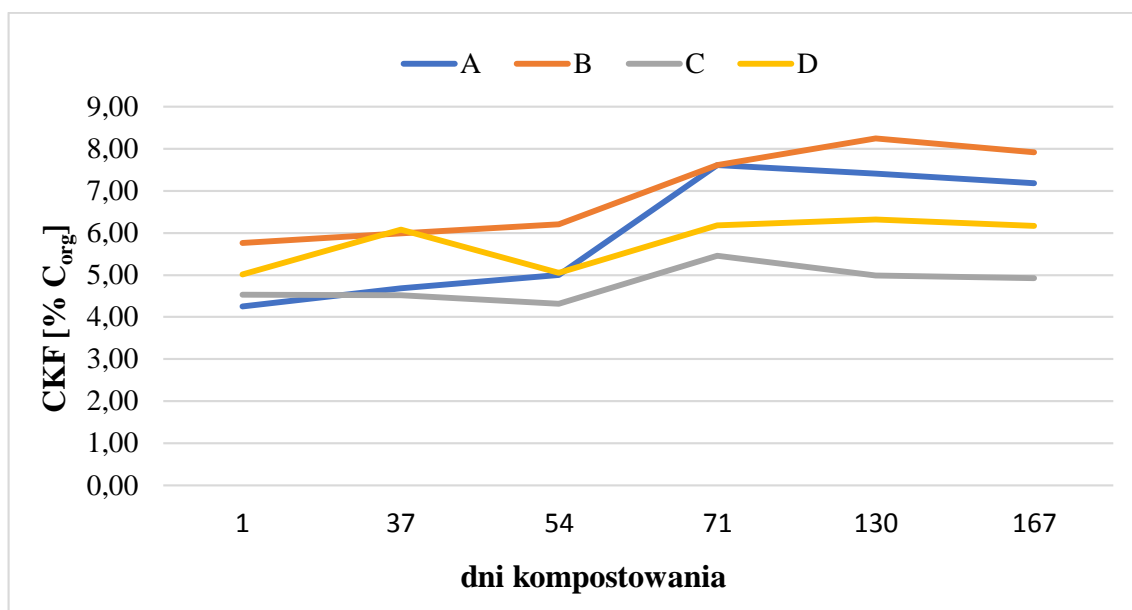
Procesom mineralizacji materii organicznej podczas procesu kompostowania towarzyszą procesy jej humifikacji. Zwracając uwagę na kształtowanie się zawartości kwasów huminowych można stwierdzić ich tendencję spadkową (Tabela 18, Rysunek 14). Szczytowe wartości kwasów huminowych w poszczególnych obiektach uzyskano po upływie 37 dni kompostowania. W wariancie D odnotowano najwyższą wartość, która wyniosła 10,27% w stosunku do węgla organicznego. Po tym czasie nastąpił drastyczny spadek wartości CKH osiągając w materiale wyjściowym wartość 3,95% C_{org} . W wariancie B po upływie 54 dni nastąpił silny spadek z wartości 7,80% do 3,81% C_{org} . Po tym czasie nastąpił wyraźny wzrost wartości ostatecznie przyjmując w wyjściowym produkcie wartość 6,18% C_{org} . Przebieg zmian udziału kwasów huminowych odbiega od wyników uzyskanych przez Drozda i współautorów (2003b), którzy wykazali wzrost węgla kwasów huminowych w procesie kompostowania. Zaobserwowany przebieg kształtowania się węgla kwasów huminowych związany jest ze składem materiału poddanego procesom kompostowania, jak również wpływem fazy termofilnej i stabilizacją materiału.



Rysunek 14. Zmiany zawartości CKH w różnie dojrzałych kompostach

4.4.4. Zawartość kwasów fulwowych

Porównując charakter kształtowania się węgla kwasów huminowych, nieco inny przebieg można odnotować dla wartości parametrów węgla kwasów fulwowych (Tabela 18, Rysunek 15). W badanych obiektach nastąpił wzrost udziału CKF, co zgodne jest z informacją podaną przez Wójcik–Wojtkowiak (1997), która określiła, że humifikacja niektórych rodzajów materiałów roślinnych prowadzi głównie do powstawania kwasów fulwowych. Kwasy fulwowe w badanych kompostach znacznie przeważały nad kwasami huminowymi. Taki rozkład frakcji wykazały również Kulikowska i Bilicka (2009) podczas kompostowania osadów ściekowych, gdzie odnotowały pięciokrotną przewagę kwasów fulwowych nad huminowymi. Wyniki te są jednak sprzeczne z wynikami uzyskanymi przez Bechera i in. (2018), którzy podczas kompostowania odpadów komunalnych wykazali dominującą przewagę kwasów huminowych nad kwasami fulwowymi. Co więcej kierunek kształtowania się kwasów fulwowych i huminowych w omawianych obiektach nie jest zgodny z wnioskami przedstawionymi przez Singh i Amberger (1990), według których w fazie inicjalnej procesu kompostowania kwasy fulwowe przeważają nad huminowymi, zaś upływie czasu kompostowania proporcje te zmieniają się na korzyść kwasów huminowych.

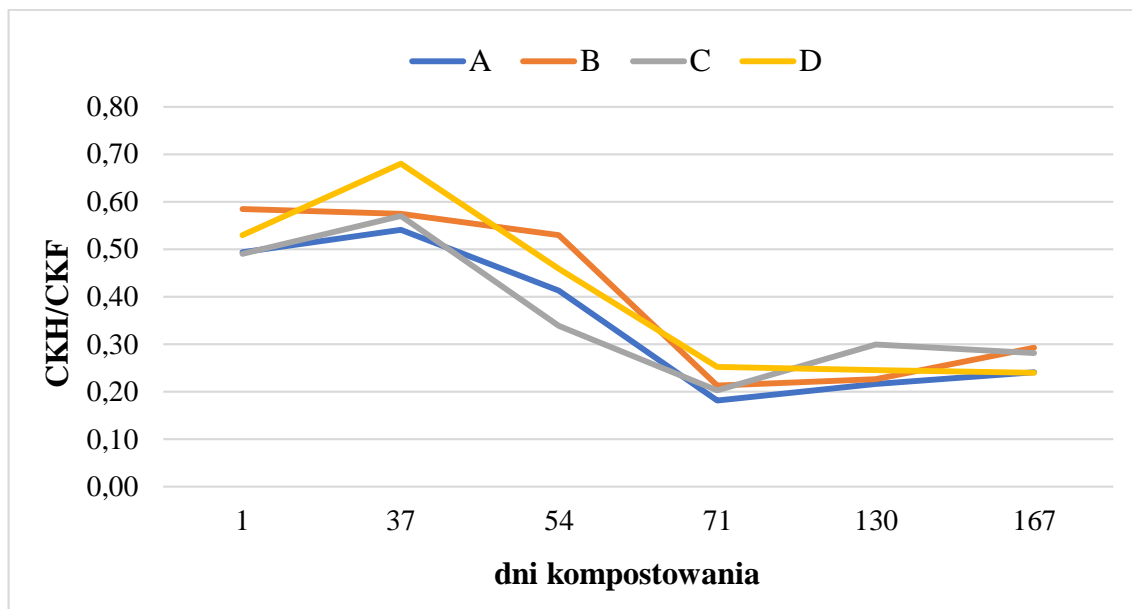


Rysunek 15. Zmiany zawartości CKF w różnie dojrzałych kompostach

Najwyższy udział procentowy CKF w ogólnej puli węgla organicznego zaobserwowano w obiekcie B, w którym wartość początkowa wyniosła 13,36% a najwyższa 21,11% węgla organicznego, zaś najniższymi wartościami charakteryzował się wariant C, w którym wartości wzrosły od 9,97% do 11,79% C_{org}.

4.4.5. Stosunek CKH/CKF

Jednym z ważniejszych parametrów jakościowych materii organicznej jest stosunek CKH/CKF, który jest wypadkową kierunku przemian węgla kwasów huminowych i fulwowych. Wartości CKH/CKF przekraczające wartość 1, są z reguły uznawane za charakterystyczne dla bardziej stabilnych związków próchnicznych (Dębska 2003). Z badań własnych wynika, że stosunki CKH/CKF w poszczególnych obiektach charakteryzowały się niskimi wartościami a w miarę upływu procesu kompostowania uległy znacznemu zawężeniu (Tabela 18, Rysunek 16). W wariantcie A przebieg tego parametru uległ zmianie z 0,49 do 0,24 C_{org}, w wariantcie B z 0,58 do 0,29 C_{org}, w wariantcie C z 0,49 do 0,28 C_{org}, zaś w wariantcie D z 0,53 do 0,24 C_{org}. W obiekcie D do 37 dnia kompostowania nastąpił chwilowy wzrost parametru osiągając maksymalną wartość 0,68 C_{org}, zaś po tym czasie doszło do gwałtownego spadku wartości osiągając w 71 dniu kompostowania wartość 0,25 C_{org}.



Rysunek 16. Zmiany CKH/CKF w różnie dojrzałych kompostach

Śledząc dane literaturowe można stwierdzić, iż uzyskiwane przez innych autorów wyniki stosunku CKH/CKF nie są jednoznaczne. Najczęściej spotyka się wzrost CKH/CKF wraz z postępującym procesem kompostowania (Domeizel i in. 2004). Fukushima i in. (2009) odnotowali wzrost stosunku CKH/CKF kompostując odpady drzewne. Wykazali przy tym, że odpady kory są bardziej podatne na rozkład aniżeli odpady drzew iglastych.

4.4.6. Węgiel niehydrolizujący

Fracja węgla niehydrolizującego reprezentowana jest przez węgiel związków organicznych, który nie przechodzi do roztworów alkalicznych i zatrzymywany jest w próbce pomimo prowadzonych ekstrakcji z udziałem różnych odczynników. Do grupy wyżej wymienionych związków zaliczyć można substancje organiczne: huminy, ulminy oraz niezhumifikowane resztki organiczne trudno rozpuszczalne w zastosowanych roztworach (Kononova 1968). Według Siuty (1999) węgiel niehydrolizujący może stanowić wartość powyżej 50% węgla organicznego. Powszechnie uważa się, że węgiel związków organicznych może stanowić rezerwę węgla, który w sprzyjających warunkach może być wykorzystany jako źródło energii przez mikroorganizmy biorące udział w procesach kompostowania.

Analizując uzyskane wyniki dotyczące kształtowania się udziału węgla niehydrolizującego, można stwierdzić, że frakcja ta była frakcją dominującą w poszczególnych kompostach. Najwyższa jej ilość została odnotowana w pierwszych

dniach kompostowania i wyniosła w wariancie 1: 38,58 g/kg co stanowiło 80,57% C_{org}, w wariancie 2: 31,23 g/kg co stanowiło 72,38% C_{org}, w wariancie 3: 35,75 g/kg co stanowiło 78,77% C_{org} oraz w wariancie 4: 30,29 g/kg co stanowiło 74,98% C_{org} (Tabela 19). W czasie postępującego procesu kompostowania nastąpiło obniżenie wartości tej frakcji a dynamika zmian w poszczególnych obiektach była różna. Najniższe wartości zanotowano pod koniec procesu kompostowania. W wariancie 1, 3 oraz 4 osiągnięte zostały po 130 dniach eksperymentu i wynosiły kolejno 64,11% C_{org}, 71,81% C_{org} i 65,62% C_{org}. W obiekcie 2 najniższa wartość została osiągnięta po 167 dniach kompostowania i wyniosła 58,66% C_{org}.

Tabela 19. Zmiany udziału frakcji węgla niehydrolizującego w różnie dojrzałych kompostach z wierzby

Węgiel niehydrolizujący [% C_{org}]							
Wariant	Dni kompostowania						NIR p<0,05 termin
	1	37	54	71	130	167	
A	80,57	76,82	76,22	66,74	64,11	67,15	1,704
B	72,38	68,4	69,99	64,46	59,58	58,66	
C	78,77	75,41	77,56	72,31	71,81	72,13	
D	74,98	67,09	69,04	67,18	65,62	65,82	
NIR p<0,05 termin	2,331						*3,749

*wariant x termin

Udział frakcji węgla niehydrolizującego i jego rozkład podczas procesu kompostowania może wynikać ze składu materiałów poddanych procesom kompostowania w poszczególnych obiektach.

4.4.7. CKH związane z Ca

Analizując zawartość węgla kwasów huminowych związanych z wapniem stwierdzono, iż udział tej grupy związków był najwyższy w 37 dniu kompostowania dla wariantu C i D, osiągając odpowiednio wartości 1,79% C_{org} i 3,08% C_{org} (Tabela 20). W wariancie A i B najwyższe wartości osiągnięte zostały po upływie 54 dni i wyniosły 1,62% C_{org} i 1,84% C_{org}. Po tym okresie nastąpiło niewielkie obniżenie udziału tej frakcji. Kwasy huminowe tworzą kompleksy z jonami Ca²⁺, których tworzenie się uzależnione

jest m.in. od odczynu. Kompleksowanie łatwiej zachodzi przy nieco wyższych wartościach pH, gdyż w środowisku bardziej kwaśnym zachodzi większa konkurencja z jonami H⁺, które szybciej łączą się z –COO⁻ grup funkcyjnych (Outamane i in. 1999). Teoria ta znajduje odzwierciedlenie w niniejszych badaniach, gdyż w wariancie A (który charakteryzował się niższym udziałem CKHCa) obserwujemy także niższe wartości pH, w porównaniu do pozostałych wariantów.

Tabela 20. Zmiany CKH związanego z Ca w różnie dojrzałych kompostach

CKHCa [% C _{org}]						
Wariant	Dni kompostowania					
	1	37	54	71	130	167
A	0,32	0,52	1,62	n.o.	n.o.	0,78
B	0,76	1,53	1,84	n.o.	n.o.	1,72
C	1,01	1,79	1,45	n.o.	n.o.	1,89
D	2,07	3,08	2,23	n.o.	n.o.	1,28

n.o. – nie oznaczono

4.5. Skład elementarny kwasów humusowych

4.5.1. Skład elementarny kwasów huminowych

Zmiany w składzie elementarnym kwasów huminowych zostały przedstawione w tabeli 21 i wyrażone w procentach atomowych.

W czasie kompostowania materiału wierzby energetycznej we wszystkich wariantach wyraźnie zaznaczył się udział wodoru, którego zawartość znacznie przeważała nad zawartością węgla, tlenu siarki i azotu. Przeciwnie rezultaty przedstawili Kononova i Aleksandrova (1973) oraz Aleksandrova (1980), badając rozkład resztek roślinnych, w których badana zawartość węgla w nie uległa znacznym zmianom w czasie procesu kompostowania, co świadczy o oporności szkieletu struktury kwasów huminowych na zmiany w czasie procesów humifikacji.

Tabela 21. Zmiana składu pierwiastkowego kwasów huminowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów wyrażone w procentach atomowych

Wariant	Dni kompostowania	Kwasy huminowe				
		C	H	O	N	S
		[% atomowe]				
A	1	33,67	45,01	20,47	0,84	0,01
	37	34,14	43,64	21,37	0,83	0,02
	54	34,68	46,26	8,12	0,91	0,03
	71	34,11	47,00	17,45	1,40	0,04
	130	33,07	46,72	18,67	1,50	0,04
	167	33,47	46,77	18,27	1,45	0,04
B	1	34,43	45,62	18,30	1,60	0,05
	37	34,64	44,88	18,78	1,63	0,06
	54	35,83	45,47	17,04	1,59	0,06
	71	35,07	45,59	17,63	1,64	0,08
	130	34,78	45,08	18,13	1,92	0,10
	167	35,05	45,55	17,29	2,01	0,10
C	1	34,12	43,35	21,34	1,17	0,02
	37	34,86	43,09	20,84	1,18	0,02
	54	33,38	46,18	19,12	1,29	0,03
	71	34,49	45,90	18,32	1,26	0,03
	130	34,42	46,70	17,72	1,13	0,02
	167	33,39	46,58	19,06	0,95	0,01
D	1	34,09	45,23	19,08	1,55	0,05
	37	35,26	45,41	17,22	2,02	0,09
	54	34,48	46,74	16,91	1,80	0,06
	71	33,92	46,21	17,91	1,89	0,06
	130	34,97	45,11	17,95	1,90	0,06
	167	33,94	45,98	18,28	1,75	0,06
NIR p<0,05		0,67	1,34	1,39	0,26	0,02

W czasie kompostowania materiału wierzby energetycznej we wszystkich wariantach wyraźnie zaznaczył się udział wodoru, którego zawartość znacznie przeważała nad zawartością węgla, tlenu siarki i azotu. Przeciwnie rezultaty przedstawili Kononova i Aleksandrova (1973) oraz Aleksandrova (1980), badając rozkład resztek roślinnych, w których badana zawartość węgla w nie uległa znacznym zmianom w czasie procesu kompostowania, co świadczy o oporności szkieletu struktury kwasów huminowych na zmiany w czasie procesów humifikacji.

W zależności od składu mieszanki poddanych procesom kompostowania, udział poszczególnych parametrów składu elementarnego różnił się w czasie kompostowania (Tabela 21). We wszystkich wariantach, oprócz mieszanki wierzby z sianem (B) zaobserwowano niewielki spadek zawartości węgla w cząsteczkach kwasów huminowych, co jest zgodne z doniesieniami innych autorów (Droussi i in. 2009; Senesi i Brunetti 1996a) wskazujących na obniżenie zawartości C w strukturach KH wraz z postępującym procesem kompostowania.

Podczas dojrzewania badanych kompostów nie stwierdzono tak wyraźnego obniżenia zawartości wodoru w molekułach kwasów huminowych, jak podają autorzy prac zajmujący się procesami kompostowania innych materiałów roślinnych (Droussi i in. 2009; Drozd i in. 2001; Senesi i Brunetti 1996a). Wskazuje to bardzo wyraźnie na fakt, iż kierunek transformacji materii organicznej podczas kompostowania w głównej mierze zależy od rodzaju materiału poddawanego temu procesowi.

W wariantach A, B oraz D stwierdzono wzrost zawartości azotu w cząsteczkach kwasów huminowych. Można zauważyć, że podczas humifikacji doszło do wbudowania atomów azotu w cząsteczki kwasów huminowych i rozbudowie aromatycznego szkieletu ich struktury. Drozd i in. (1999) badając dynamikę zmian w składzie elementarnym zachodzących w kompostach z odpadów miejskich wykazał wzrost zawartości zarówno O jak i N przy jednoczesnym spadku H. Uzyskane wyniki badań oraz wyniki innych prac potwierdzają tezę, iż podczas kompostowania dochodzi do wbudowania w struktury kwasów huminowych białek, aminocukrów pochodzących z biomasy mikroorganizmów, na drodze przemian biochemicznych lub też oddziaływań fizycznych (Droussi i in. 2009; Hertkorn i in. 2002). W wariacie C po początkowym wzroście zawartości azotu doszło do spadku N oraz wzrostu stosunku C/N i O/C (Tabela 21, Tabela 22). Taki przebieg zmian w składzie elementarnym wskazuje także na rozwój działalności mikroorganizmów w czasie procesu humifikacji, które jako źródło energii wykorzystują związki azotowe oraz łatwiej degradowalne substancje o strukturach alifatycznych. Do

podobnych wniosków doszli Garcia i in. (1992) i Diaz–Burgos i in. (1994), którzy w swych badaniach także wykazali spadek zawartości N na skutek aktywności mikrobiologicznej w czasie kompostowania osadów ściekowych, dzięki czemu nastąpił wzrost aromatyczności bardziej utlenionych cząsteczek kwasów huminowych.

Konsekwencją zmian w składzie elementarnym molekuł kwasów huminowych są zmiany stosunków atomowych, które mogą wskazywać na zmiany w strukturach tworzących się substancji humusowych podczas procesu kompostowania.

Wartość stosunku H/C świadczy o stabilizacji i dojrzałości kwasów huminowych. Jak podaje Flis–Bujak i Żukowska (2001) oraz Mielnik (2003), wartości tego wskaźnika są odwrotnie proporcjonalne do aromatyczności substancji próchnicznych. Wartość H/C w analizowanych wariantach obniżała się do 37 dnia procesu (w wariancie B istotne obniżenie do 54 dnia). Po tym czasie obserwowano lekki wzrost tego parametru (Tabela 22). W większości prac (Drozd i in. 2001; Droussi i in. 2009) donoszono, że wraz z upływem czasu kompostowania procesy transformacji materii organicznej prowadzą do powstawania substancji humusowych o bardziej aromatycznych strukturach (niższe wartości stosunku H/C). Przeprowadzone badania wskazują, że najbardziej intensywne procesy transformacji materii organicznej zachodziły w początkowych etapach procesu kompostowania, a po około 2 miesiącach obserwowano względną stabilizację przemian.

W wyekstrahowanych kwasach huminowych można zauważyć niewielkie zróżnicowanie parametru N/C, które jest konsekwencją wzrostu zawartości azotu w strukturach KH (Tabela 22).

Według Goneta i Dębskiej (1998), ważnym parametrem opisującym zaawansowanie procesu humifikacji jak i charakterystyki powstałych substancji humusowych jest stopień utlenienia wewnętrznego (ω) cząsteczek kwasów huminowych, który uwzględnia połączenia węgla z tlenem jak również z wodorem i azotem. Według wspomnianych autorów wyższe wartości tego parametru wskazują na wyższy stopień humifikacji materii organicznej. Konsekwencją mniejszego udziału tlenu w cząsteczkach analizowanych kwasów humusowych był niski, ujemny stopień utlenienia wewnętrznego cząsteczek (ω) niezależnie od wariantu, co świadczyć może także o ich prostej budowie (Tabela 22). W wariancie A parametr ω wyniósł wartości od $-0,23$ do $0,05$, w wariancie B od $-0,18$ do $-0,07$, w wariancie C od $-0,23$ do $0,08$ i w wariancie D od $-0,22$ do $-0,07$ (Tabela 22).

Tabela 22. Zmiana wartości stosunków atomowych kwasów huminowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów

Wariant	Dni kompostowania	H/C	C/N	O/C	N/C	O/H	ω
A	1	1,34	39,97	0,61	0,03	0,45	-0,05
	37	1,28	41,11	0,63	0,02	0,49	0,05
	54	1,33	37,95	0,52	0,03	0,39	-0,21
	71	1,38	24,38	0,51	0,04	0,37	-0,23
	130	1,41	22,02	0,56	0,05	0,40	-0,15
	167	1,40	23,11	0,55	0,04	0,39	-0,18
B	1	1,33	21,5	0,53	0,05	0,40	-0,12
	37	1,30	21,21	0,54	0,05	0,42	-0,07
	54	1,27	22,47	0,48	0,04	0,37	-0,18
	71	1,30	21,44	0,50	0,05	0,39	-0,15
	130	1,30	18,14	0,52	0,06	0,40	-0,09
	167	1,30	17,44	0,49	0,06	0,38	-0,14
C	1	1,27	29,11	0,63	0,03	0,49	0,08
	37	1,24	29,46	0,60	0,03	0,48	0,06
	54	1,38	25,83	0,57	0,04	0,41	-0,12
	71	1,33	27,39	0,53	0,04	0,4	-0,16
	130	1,36	30,49	0,51	0,03	0,38	-0,23
	167	1,39	35,17	0,57	0,03	0,41	-0,17
D	1	1,33	21,93	0,56	0,05	0,42	-0,07
	37	1,29	17,45	0,49	0,06	0,38	-0,14
	54	1,36	19,15	0,49	0,05	0,36	-0,22
	71	1,36	17,97	0,53	0,06	0,39	-0,14
	130	1,29	18,37	0,51	0,05	0,40	-0,10
	167	1,35	19,45	0,54	0,05	0,40	-0,12
NIR p<0,05		0,05	6,03	0,05	0,01	0,04	0,11

4.5.2. Skład elementarny kwasów fulwowych

Skład elementarny kwasów fulwowych w przeprowadzonych badaniach odzwierciedla ogólną ich charakterystykę, tj. w porównaniu do kwasów huminowych, KF zawierały mniej węgla, natomiast więcej tlenu (Tabela 23).

Tabela 23. Zmiana składu pierwiastkowego kwasów fulwowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów wyrażone w procentach atomowych

Wariant	Dni kompostowania	kwasy fulwowe				
		C	H	O	N	S
		[% atomowe]				
A	1	25,74	29,39	44,61	0,19	0,07
	37	30,33	35,18	34,26	0,19	0,04
	54	27,96	33,63	37,92	0,44	0,06
	71	28,47	35,29	35,75	0,44	0,04
	130	30,37	39,88	29,18	0,52	0,04
	167	29,47	38,35	31,67	0,48	0,04
B	1	29,92	37,83	31,57	0,55	0,13
	37	26,78	33,17	39,34	0,64	0,07
	54	22,94	29,36	46,87	0,75	0,08
	71	28,29	36,36	34,44	0,82	0,08
	130	28,59	37,03	33,38	0,91	0,10
	167	30,51	39,57	28,76	1,08	0,09
C	1	30,76	35,73	33,13	0,35	0,04
	37	30,00	35,81	33,62	0,53	0,04
	54	26,10	32,10	40,19	1,57	0,04
	71	24,51	32,23	41,51	1,72	0,03
	130	24,34	30,95	43,35	1,32	0,04
	167	27,08	32,73	38,85	1,31	0,04
D	1	25,71	32,67	39,59	1,97	0,06
	37	29,64	37,69	31,53	1,03	0,12
	54	16,16	20,31	62,56	0,93	0,04
	71	24,16	30,75	43,72	1,31	0,06
	130	27,37	34,24	36,98	1,35	0,06
	167	27,73	35,79	34,91	1,51	0,06
NIR p<0,05		7,030	0,77	7,90	0,62	0,08

Podczas całego okresu kompostowania obserwowano fluktuacje poszczególnych pierwiastków, a najbardziej wyraźne zmiany stwierdzono w pierwszych 2 miesiącach procesu (do 54 dnia). Dotyczy to prawie wszystkich wariantów, oprócz A, w których – w wymienionym okresie – stwierdzono istotny spadek węgla oraz wodoru, natomiast wzrost ilości tlenu w molekułach kwasów fulwowych. Drozd i in. (1997a) analizując proces kompostowania odpadów miejskich stwierdzili podobne zależności w kwasach fulwowych, zwracając uwagę na dominację wodoru w cząsteczkach. Riffaldi i in. (1983)

podali, że zawartość węgla i wodoru w kwasach fulwowych ekstrahowanych z różnych źródeł organicznych na różnych etapach dojrzałości pozostała prawie niezmienną podczas kompostowania.

We wszystkich analizowanych wariantach stwierdzono stopniowy wzrost zawartości azotu w cząsteczkach kwasów fulwowych, w miarę postępu procesu kompostowania. Wyjątkiem był wariant D, w którym po początkowym obniżeniu zawartości N, w dalszych etapach procesu nastąpił wzrost tego składnika w molekułach KF. Zmiany zawartości siarki, zarówno w cząsteczkach kwasów huminowych (Tabela 21) jak i fulwowych (Tabela 23) nie ulegały wyraźnym trendom w czasie całego procesu kompostowania.

Współczynnik C/N określający stopień dojrzałości (Tabela 24), jak również kierunek i intensywność transformacji materii organicznej i związków azotu, w wariantach poza wariantem C dla kwasów huminowych i wariantem D dla kwasów fulwowych, uległ obniżeniu. Świadczy to o tym, że stopień humifikacji i aromatyczna kondensacja uległy poprawie podczas kompostowania. W wariantach A dla kwasów huminowych i fulwowych spadek ten był znaczący, co potwierdzają wnioski innych badań, mówiące o tym że kompostowanie może koncentrować struktury bogate w N wraz z procesem stabilizacji (Amir i in. 2010). Ponadto kwasy huminowe miały niższy stosunek C/N niż kwasy fulwowe, co sugeruje, iż odporne formy N zwykle pozostają w kwasach huminowych podczas procesu humifikacji. Schnitzer (1978) wykazał, że stosunek C/N w kwasach fulwowych podczas kompostowania odpadów oliwnych był również niski. Tak niską wartość można prawdopodobnie przypisać wysokim poziomom produktów powstających w wyniku rozkładu białka (Senesi i in. 1996b) i może wskazywać na wyższy poziom humifikacji (Hargitai 1994). Według Piccolo i in. (1992), niskie wartości azotu i siarki wskazują na niewielką zawartość biomolekuł (polisacharydów i polipeptydów).

Kwasy fulwowe zawierające wyższą wartość O w stosunku O/H, charakteryzują się większą ilością grup zawierających tlen. Wyższe wartości stosunku O/H w cząsteczkach kwasów fulwowych, w porównaniu do kwasów huminowych, wskazują na wyższy w nich udział tlenowych grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe, fenolowe, enolowe i in. (Boguta i Sokołowska 2014). Uzyskane wyniki wskazują, iż jedynie wariant A charakteryzował się wyraźnym obniżeniem stosunku O/H (Tabela 24) – z 1,52 do 0,83. W pozostałych wariantach obserwowano wzrost tego parametru, co mogłoby

wskazywać na konieczność stosowania dodatku azotu do kompostowanych resztek roślinnych zawierających zrębki wierzby, w celu uniknięcia transformacji materii organicznej w kierunku zmniejszania ilości grup funkcyjnych w cząsteczkach kwasów humusowych.

Tabela 24. Zmiana wartości stosunków atomowych kwasów fulwowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów

Wariant	Dni kompostowania	H/C	C/N	O/C	N/C	O/H	ω
A	1	1,14	133,71	1,73	0,01	1,52	2,35
	37	1,16	159,40	1,13	0,01	0,97	1,12
	54	1,20	64,19	1,36	0,02	1,13	1,56
	71	1,24	64,61	1,26	0,02	1,01	1,32
	130	1,31	58,22	0,96	0,02	0,73	0,66
	167	1,30	61,51	1,07	0,02	0,83	0,90
B	1	1,26	53,93	1,05	0,02	0,83	0,90
	37	1,24	42,09	1,47	0,02	1,19	1,77
	54	1,28	30,70	2,04	0,03	1,60	2,90
	71	1,29	34,36	1,22	0,03	0,95	1,24
	130	1,30	31,41	1,17	0,03	0,90	1,14
	167	1,30	28,35	0,94	0,04	0,73	0,69
C	1	1,16	87,16	1,08	0,01	0,93	1,03
	37	1,19	56,77	1,12	0,02	0,94	1,10
	54	1,23	16,60	1,54	0,06	1,25	2,03
	71	1,31	14,26	1,69	0,07	1,29	2,28
	130	1,27	18,42	1,78	0,05	1,40	2,45
	167	1,21	20,69	1,43	0,05	1,19	1,81
D	1	1,27	13,08	1,54	0,08	1,21	2,04
	37	1,27	28,86	1,06	0,03	0,84	0,96
	54	1,26	17,44	3,87	0,06	3,08	6,66
	71	1,27	18,42	1,81	0,05	1,42	2,51
	130	1,25	20,21	1,35	0,05	1,08	1,60
	167	1,29	18,36	1,26	0,05	0,98	1,39
NIR p<0,05		0,01	28,18	0,95	0,02	9,17	1,92

W przeciwieństwie do kwasów huminowych, w kwasach fulwowych stopień utlenienia wewnętrznego osiągnął wartości dodatnie. Wartości parametru ω oscylowały w granicach od 2,35 do 0,90 dla wariantu A, od 0,90 do 0,69 dla wariantu B, od 1,03 do 1,81 dla wariantu C i od 2,04 do 1,39 dla wariantu D (Tabela 24).

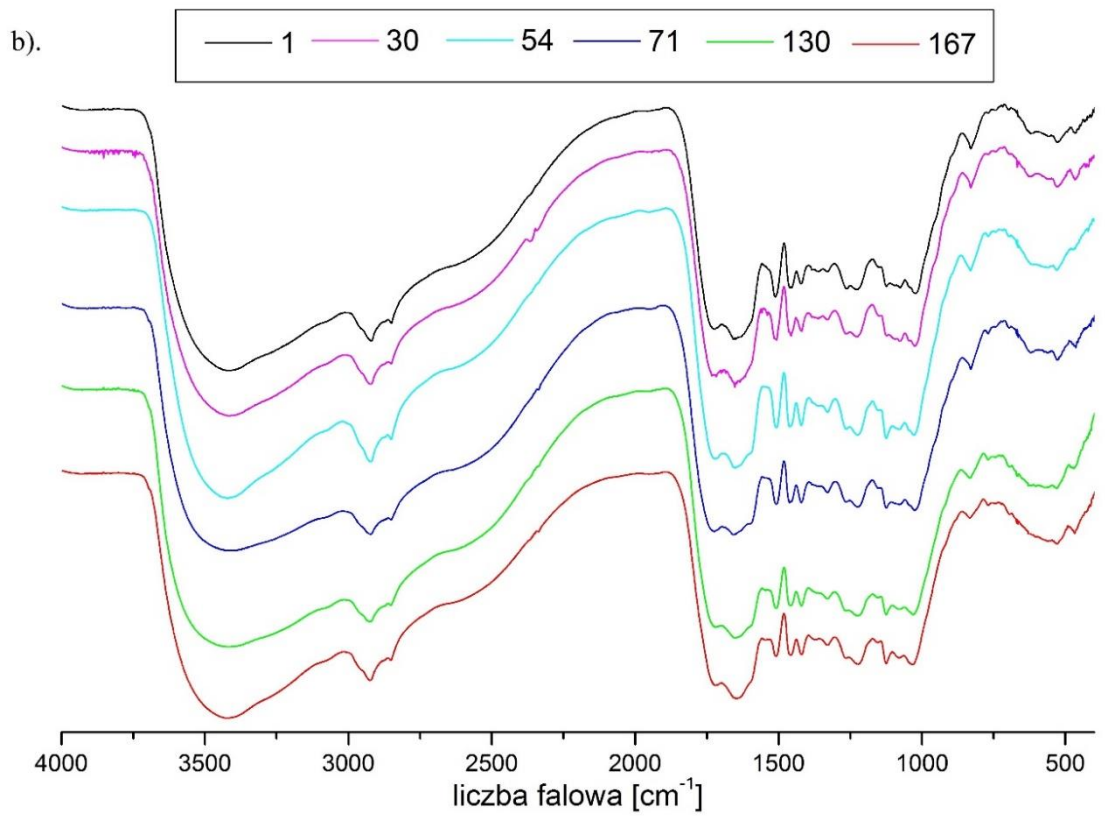
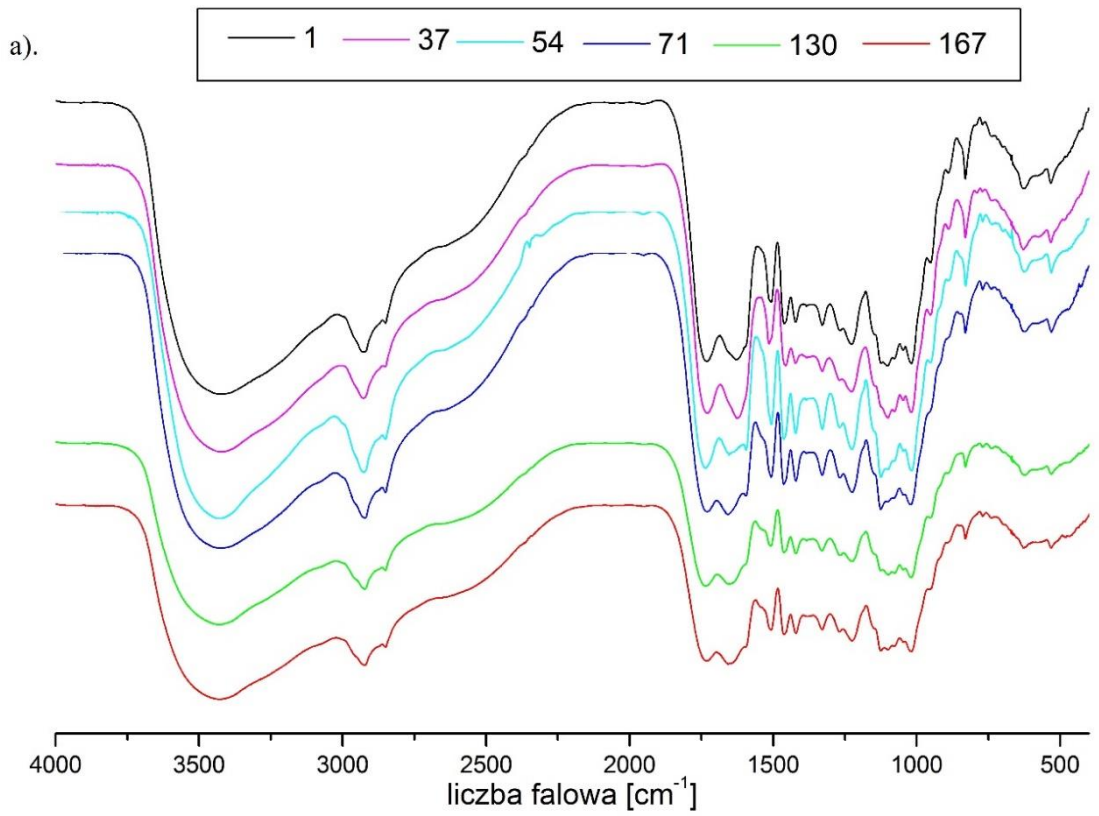
4.6. Spektroskopia w podczerwieni FTIR

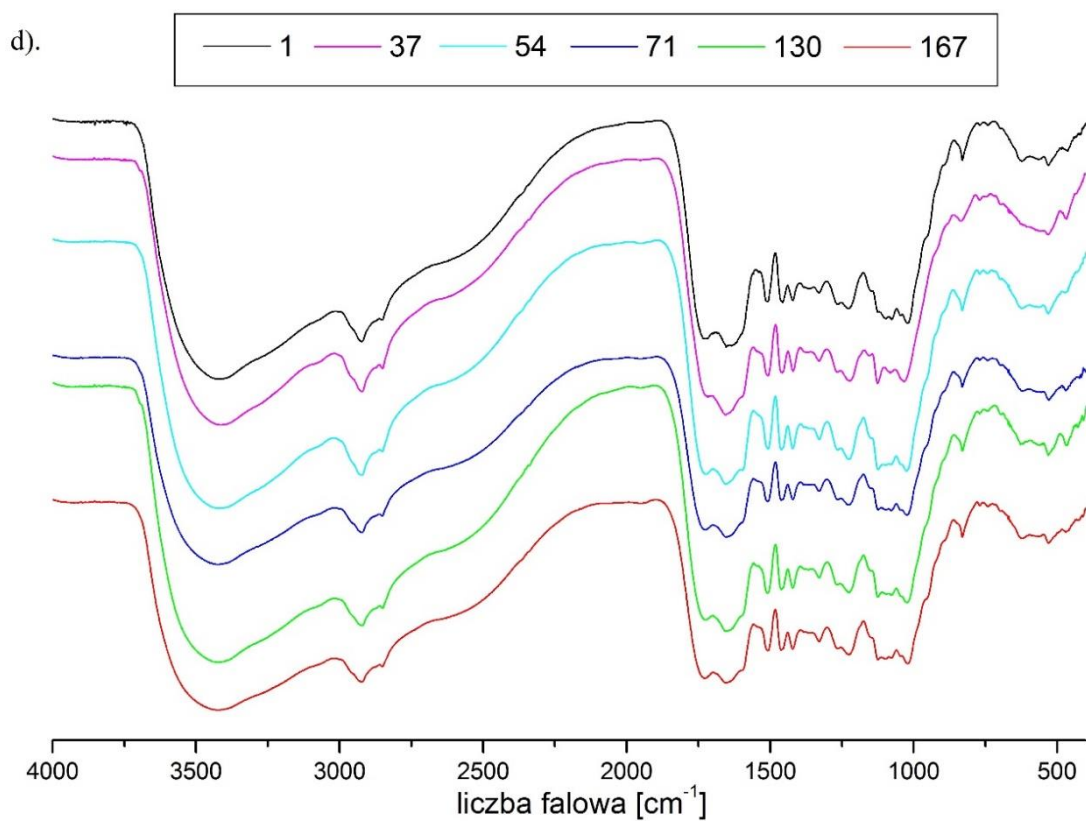
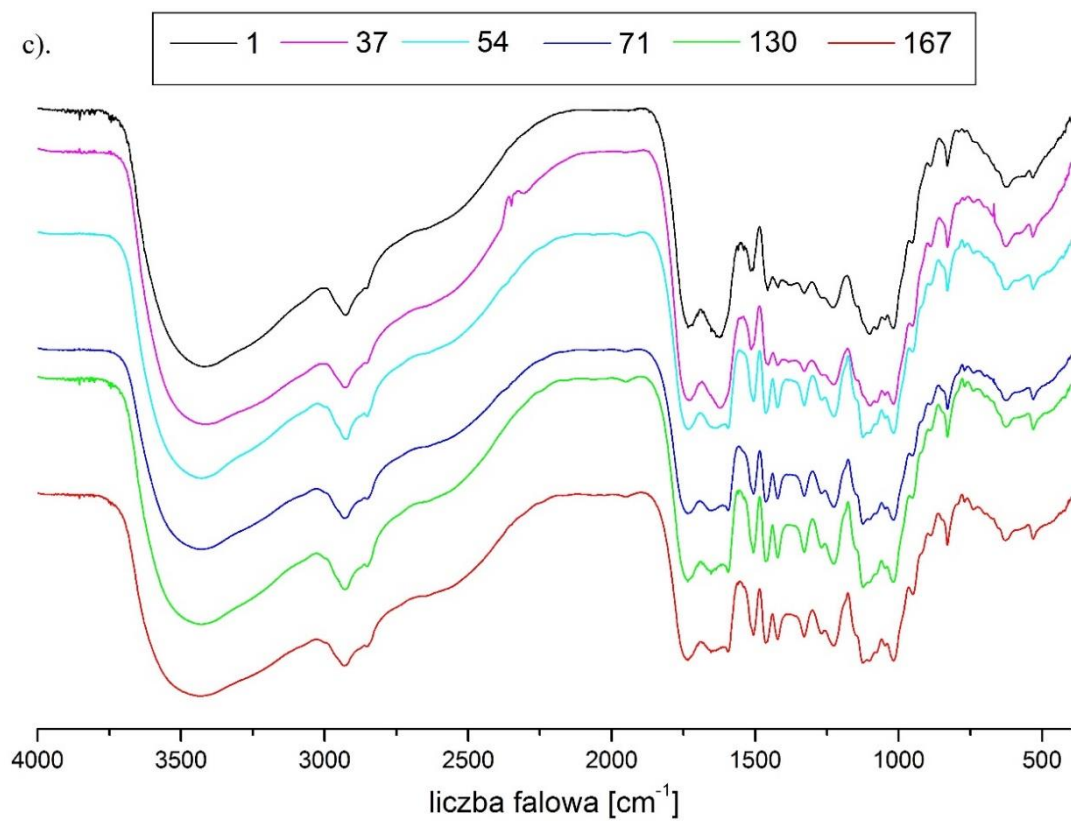
W celu określenia dojrzałości kompostów, powszechnie stosowane są badania spektroskopowe w zakresie widma w podczerwieni (IR) w zakresie liczb falowych 400–4000 cm^{-1} (Wawrzeńczyk 2001), które stanowią cenne uzupełnienie metod chemicznych w ustaleniu natury i charakteru kwasów próchnicowych (Bufo i in. 1994) oraz umożliwiają prześledzenie zmian w budowie ich molekuł. Badania te, chociaż nie wyjaśniają struktury chemicznej, pozwalają na wyciągnięcie pewnych wniosków dotyczących istoty grup funkcyjnych i ich strukturalnego rozmieszczenia w kwasach humusowych (Fründ i in. 1989), a także na zobrazowanie procesu kompostowania czy scharakteryzowania i uzupełnienia metod chemicznych w ustalaniu przemian jakości substancji humusowych tworzących się podczas procesu kompostowania, (Chen 2003, Smidt i in. 2005), co decyduje o ocenie jakości tych substancji. W badaniach Meissl i in. (2007) wykazała, iż spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest odpowiednią metodą analityczną do przeprowadzenia jakościowej oceny stabilności kompostu.

4.6.1. Spektroskopia w podczerwieni kwasów huminowych różnie dojrzałych kompostów

Widma FTIR kwasów huminowych przedstawiają pasma charakterystyczne dla tej grupy związków. Intensywność niektórych pasm zmieniała się w zależności od składu i dojrzałości kompostu (Rysunek 17). W analizowanych widmach kwasów huminowych wyraźnie zaznaczyło się pasmo w zakresie liczb falowych 3100 – 3600 cm^{-1} , które odpowiada między innymi drganiom rozciągającym grup –OH. Intensywność w tej strefie była większa w preparatach kwasów huminowych uzyskanych z materiałów wyjściowych i w początkowych fazach kompostowania. Zmianom ulegały także pasma w zakresie liczb falowych 2840 – 2960 cm^{-1} . Te piki przypisuje się odpowiednio asymetrycznemu i symetrycznemu rozciąganiu grup metylenowych (–CH₂–), co jest charakterystyczne dla alifatycznych i nie naprężonych cyklicznych węglowodorów (Silverstein i in. 1991). Na tej podstawie można wnioskować o wyraźnym udziale struktur alifatycznych w budowie kwasów huminowych (Licznar 1985). Zmniejszanie udziału tych struktur wraz z postępującym procesem kompostowania jest typowym zjawiskiem i świadczy o aromatyzacji i polimeryzacji związków organicznych, a także wskazuje na kierunek przemian kwasów huminowych (Drozd i in. 1999, Wawrzeńczyk 2001, Castaldi i in. 2005). W kwasach huminowych badanych wariantów kompostów zaznaczyła się

silna absorpcja w strefie $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, w której ujawniły się sygnały związane w występowaniem drgań C=O w grupach karboksylowych i ketonach oraz wiązań C=C w połączeniach aromatycznych oraz z grupami amidowymi (Wawrzeńczyk 2001, Fang i in. 2015). W tym zakresie można zauważyć istotnie zaznaczoną absorpcję przy strefie około 1700 cm^{-1} . Wraz z postępującym procesem humifikacji udział tej grupy zmniejszał się, co świadczy o zachodzącym procesie kondensacji i aromatyzacji (Drozd i in. 1999, Castaldi i in. 2005, Goyal i in. 2005.). Zarejestrowano także zmiany widma w zakresie $1640-1660 \text{ cm}^{-1}$, które związane są z obecnością grup amidowych oraz w strukturach aromatycznych grup C=O oraz C=C (Wawrzeńczyk 2001, Lv i in. 2013). Obserwowany spadek ich udziału związany jest z wbudowywaniem azotu w struktury inne niż amidowe (Castaldi i in. 2005), co szczególnie widać w wariancie C oraz A. Wyniki te znajdują potwierdzenie w zmianach stosunków atomowych. W obu wariantach wraz z długością czasu kompostowania obserwowano wzrost H/C wskazujący na obniżenie stopnia aromatyzacji molekuł kwasów huminowych. Występujące w widmach kwasów huminowych charakterystyczne pasma absorpcyjne w zakresie liczb falowych od 1460 do 1000 cm^{-1} świadczą o ich „chemicznej młodości” (Dębska 2004). Strefy absorpcji w zakresie widma $1200 - 1260 \text{ cm}^{-1}$, przypisywane pojedynczym wiązaniom C–O–C w estrach oraz w grupie OH w fenolach również posiadały zróżnicowany przebieg. W nieco niższej strefie również można zauważyć ostry pik na długości fali odpowiadającej $1020 - 1030 \text{ cm}^{-1}$, które według Trigo i in. (2014) może odpowiadać drganiom rozciągającym C–O grup karboksylowych. Szczególnie zaznaczył się w wariancie A oraz C, zaś nieco słabiej w wariancie D. Ciekawie prezentują się pasma w zakresie $1160 - 1030 \text{ cm}^{-1}$, które wskazują na obecność polisacharydów oraz grup $-\text{OCH}_3$ w ligninach i $-\text{OH}$ w alkoholach (Dębska 2004). Najślabiej pasma te zaznaczone są w wariancie B i D, w których mniejszy udział wierzby uzupełniono dodatkiem siana. Pasma w zakresie liczb falowych od 500 cm^{-1} do 900 cm^{-1} związanych z obecnością połączeń aromatycznych również zaznaczyły się intensywniej w wariancie A i C.

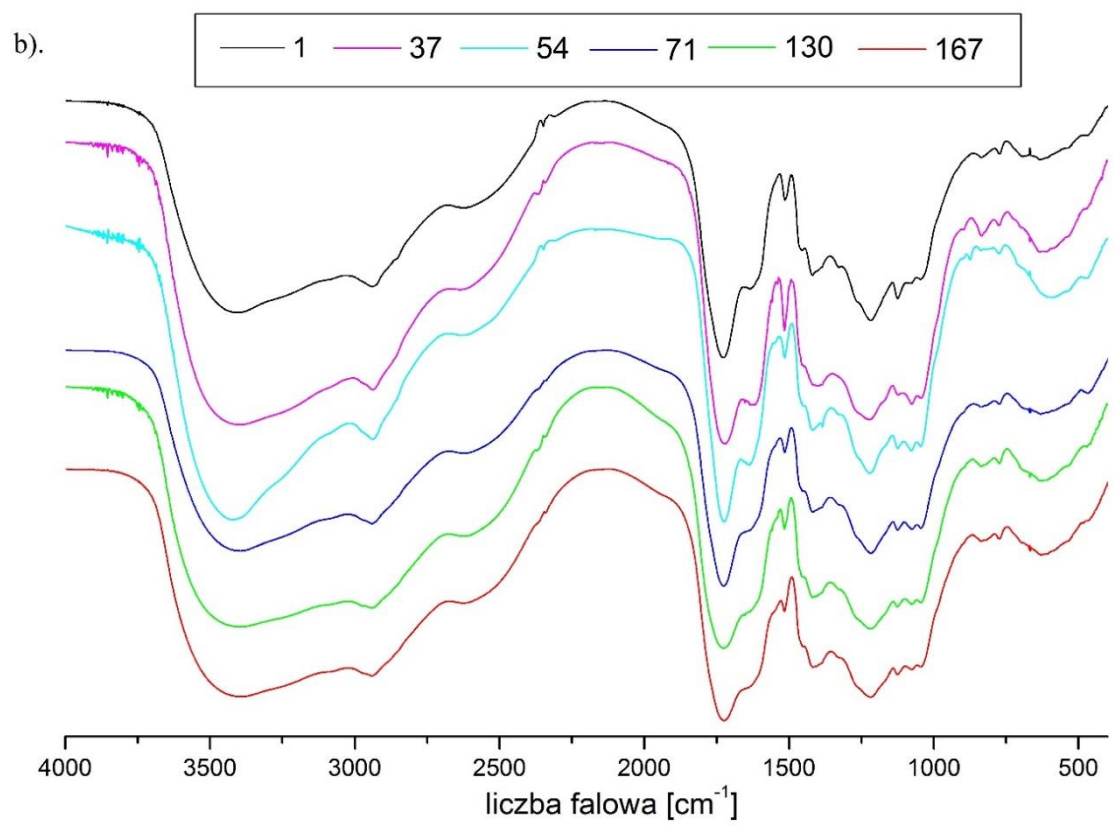
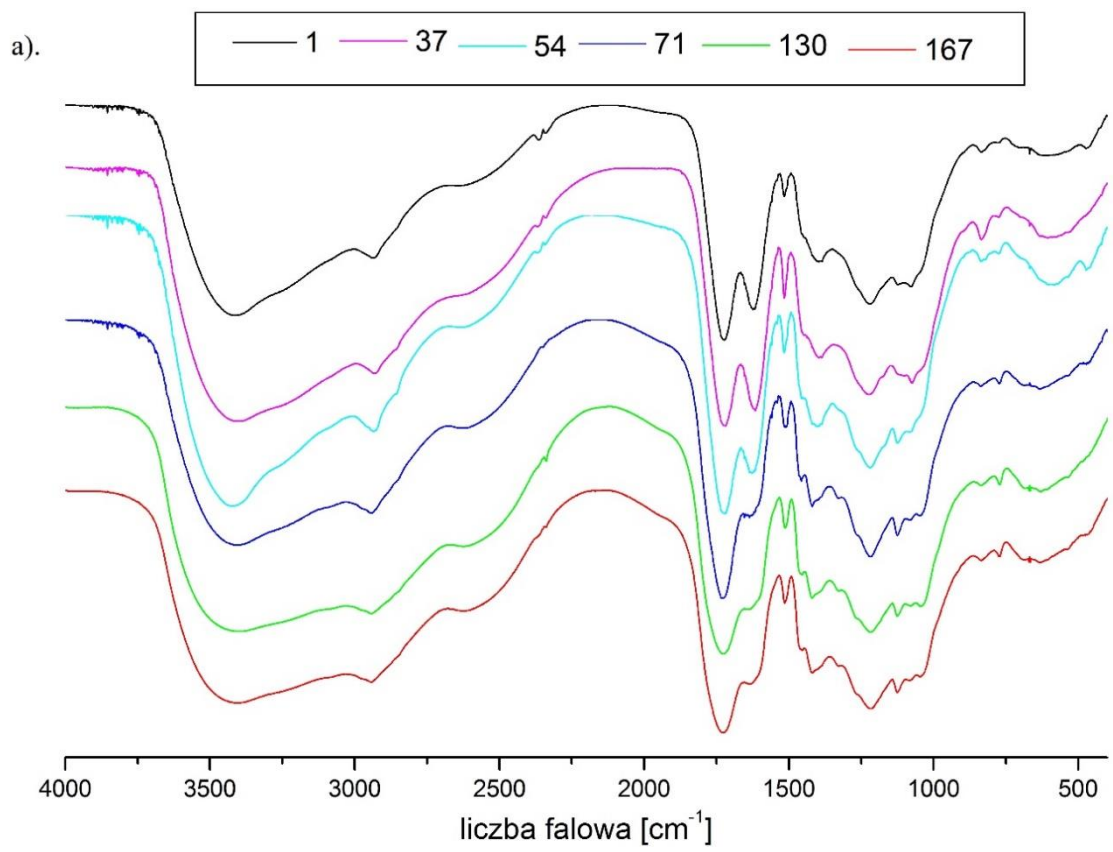


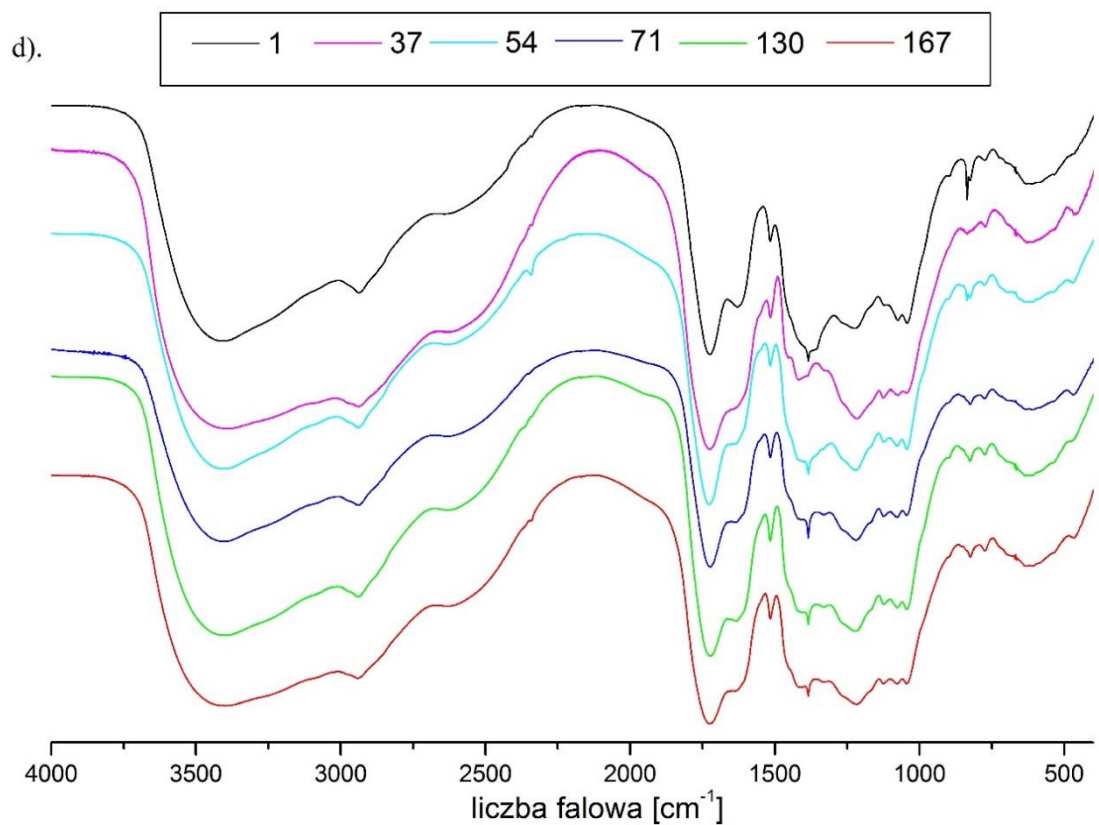
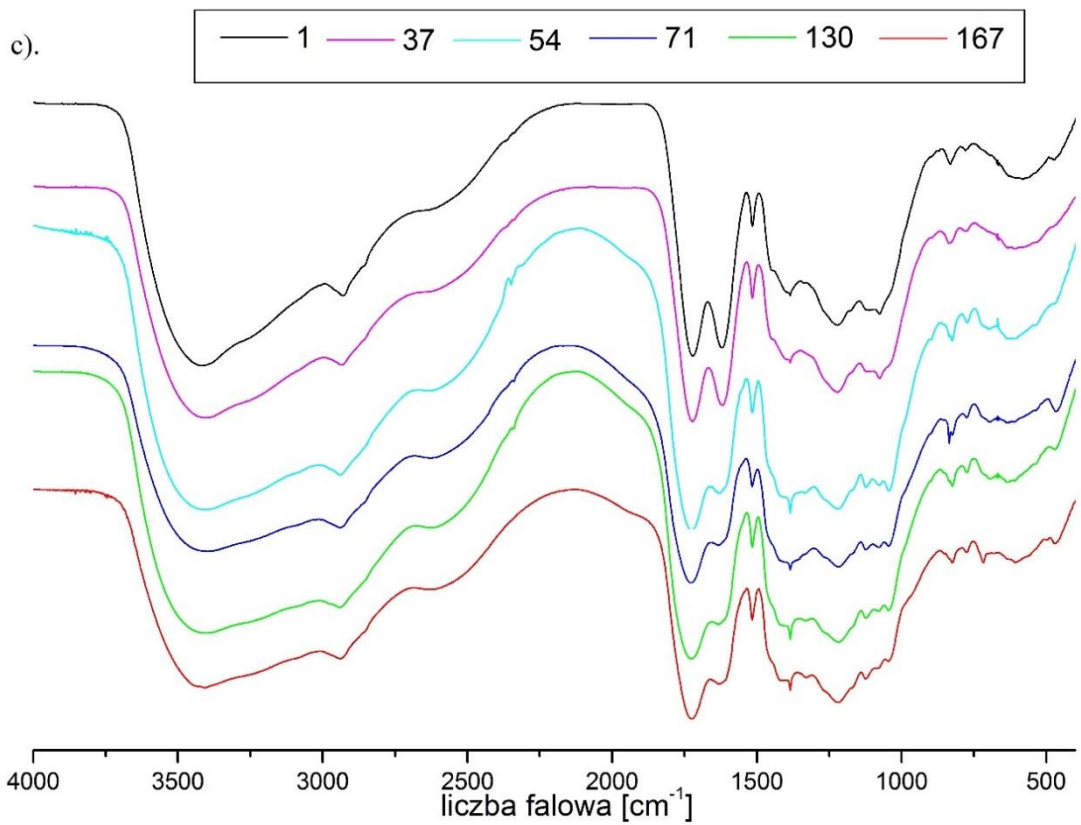


Rysunek 17. Widma IR kwasów huminowych wyekstrahowanych z kompostów w różnej fazie dojrzałości: a) wariant A, b). wariant B, c). wariant C, d). wariant D.

4.6.2. Spektroskopia w podczerwieni kwasów fulwowych różnie dojrzałych kompostów

Rozkład widm uzyskany dla kwasów fulwowych przebiegał nieco inaczej aniżeli dla kwasów huminowych (Rysunek 18). Mianowicie, bardzo wyraźnie zaznaczyło się pasmo absorpcji w zakresie liczb falowych $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, związane z drganiami rozciągającymi wiązań O-H fenoli i alkoholi, które było zdecydowanie bardziej rozmyte. Nieco słabiej zaznaczyło się pasmo przy 2960 cm^{-1} świadczące o asymetrycznym rozciągnięciu CH grup metylowych ($-\text{CH}_3$) (Silverstein i in. 1991). W przypadku kwasów fulwowych pik absorpcji rozciągania karboksylowego $\text{C}=\text{O}$ (około 1718 cm^{-1}) był nieco silniejszy w widmie kwasów fulwowych niż w widmie kwasów huminowych. Oczekiwano tego, ponieważ wyższa rozpuszczalność kwasów fulwowych wynika głównie z wyższej zawartości grup karboksylowych. Porównując poszczególne warianty, można jednakże zauważyć że pasmo to nieco słabiej zaznacza się w wariacie A pod koniec okresu kompostowania. Potwierdzałoby to obserwacje zmian stosunku O/H, który w wariacie A ulegał wyraźnemu obniżeniu wskazując na zmniejszanie się udziału grup karboksylowych w drobinach kwasów fulwowych w pryzmie składającej się wyłącznie ze zrębków wierzby. W widmach mieszczących się w zakresie $1640 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano wzrost grup amidowych aż do osiągnięcia maksimum przy $1500 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla związków aromatycznych ($\text{C}=\text{C}$). W opisywanych wariantach można zauważyć wyraźny pik w paśmie około 1250 cm^{-1} odpowiadający drganiom rozciągającym C–O fenoli kwasów karboksylowych.





Rysunek 18. Widma IR kwasów fulwowych wyekstrahowanych z kompostów w różnej fazie dojrzałości: a) wariant A, b). wariant B, c). wariant C, d). wariant D.

4.7. Iloraz barwy E_4/E_6

Iloraz barwy E_4/E_6 , czyli stosunek absorpcji przy długości fal $\lambda = 465 \text{ nm}$ i $\lambda = 665 \text{ nm}$, jest jednym z najpowszechniej stosowanych parametrów, służących do charakterystyki kwasów humusowych. Współczynnik ten charakteryzuje właściwości optyczne kwasów w zakresie światła widzialnego w roztworach alkalicznych. Uznaje się, że iloraz E_4/E_6 może być traktowany jako wskaźnik stopnia humifikacji (Dziadowiec i Gonet 1999), dlatego że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej kwasów humusowych, maleje wartość parametru E_4/E_6 . Stosunek parametru E_4/E_6 próbek kwasów huminowych i fulwowych wskazuje na właściwości równowagi alifatyczno–aromatycznej i zależy od stopnia związania się cząsteczek kwasu (Sanyal 2002).

Stopień alifatyczności lub aromatyczności substancji humusowych, tj. stosunek E_4/E_6 przedstawiono w tabeli 25. Przeprowadzone badania skupiające się na zmianach stosunku E_4/E_6 frakcji kwasów huminowych i fulwowych wykazywały wyższe wartości ilorazu dla kwasów fulwowych niż dla kwasów huminowych, co świadczy o tym, że kwasy fulwowe posiadały większą ilość związków alifatycznych niż frakcje kwasów huminowych. Wskazuje to także na fakt, iż kwasy fulwowe odznaczały się niską masą cząsteczkową i były mniej spolimeryzowane. Wraz z postępującym procesem kompostowania doszło do obniżenia ilorazu w substancjach humusowych. Najwyższe wartości współczynnika odnotowano we wstępnych etapach procesu. Dla kwasów huminowych wartości te wynosiły 6,88 dla wariantu A; 7,04 dla wariantu B; 7,73 dla wariantu C i 7,17 dla wariantu D. Wraz z postępującym procesem kompostowania, doszło do obniżenia wskaźnika ilorazu, uzyskując tym samym kolejno dla poszczególnych wariantów wartości: 6,54; 6,46; 7,71 i 6,95. Najniższe wartości parametru E_4/E_6 stwierdzono dla wariantu B, pod koniec okresu kompostowania – 5,0 po 130 dniach. Według Flis–Bujak i in. (1997) niższe wartości parametru E_4/E_6 wskazują na wyższy stopień polimeryzacji drobin kwasów huminowych, co może także wskazywać na lepsze warunki przebiegu procesu, które obserwowano dla mieszanki wierzby z sianem (B).

Tabela 25. Zmiany stosunków E_4/E_6 kwasów huminowych i fulwowych w różnie dojrzałych kompostach

Wariant	Dni kompostowania	KH E_4/E_6	KF E_4/E_6
A	1	6,88	12,09
	37	9,24	13,32
	54	7,81	12,99
	71	6,69	7,25
	130	7,23	10,07
	167	6,54	8,96
B	1	7,04	13,57
	37	7,07	14,88
	54	7,13	9,28
	71	6,76	9,08
	130	5,00	15,05
	167	6,46	11,81
C	1	7,73	17,96
	37	7,82	12,53
	54	7,61	9,25
	71	8,00	10,36
	130	7,67	12,60
	167	7,71	12,97
D	1	7,17	13,53
	37	6,23	13,53
	54	7,06	9,32
	71	7,00	13,38
	130	6,81	13,95
	167	6,95	13,42

Obserwując dynamikę zmian stosunku E_4/E_6 dla kwasów fulwowych można zauważyć, że poza wyższymi wartościami ilorazu kwasów fulwowych, w kwasach tych różnice pomiędzy wartością początkową a końcową również były wyższe i wynosiły od 12,09 do 8,96 dla wariantu A, od 13,57 do 11,81 dla wariantu B, od 17,96 do 12,97 dla wariantu C i od 13,53 do 13,42 dla wariantu D.

4.8. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Widma EPR kwasów fulwowych izolowanych z kompostu będącego w początkowej fazie kompostowania (KF4) oraz kompostu dojrzałego (KF24) składają się z sygnału wąskoliniowego przy $g = 2,00427$ dla KF4 oraz $g = 2,0044$ dla KF24 (Tabela 26). Typowe widma pokazano na rysunku 19. Parametry g rodników poszczególnych kwasów mieszczą się w zakresie 2,0038 do 2,0048, co wskazuje na to, że są typowe dla rodnika semichinonowego, czyli aromatycznego tlenowego. Stężenie rodnika w próbce kwasu fulwowego z kompostu pobranego pod koniec eksperymentu jest praktycznie 10 razy większe niż kompotu świeżego. Może to wskazywać na to, że pod koniec badań nastąpiły bardziej intensywne procesy. Do podobnych wniosków doszła Jerzykiewicz wraz z zespołem (1999), którzy udowodnili, że stężenie rodników było najwyższe tam gdzie procesy zachodziły najintensywniej.

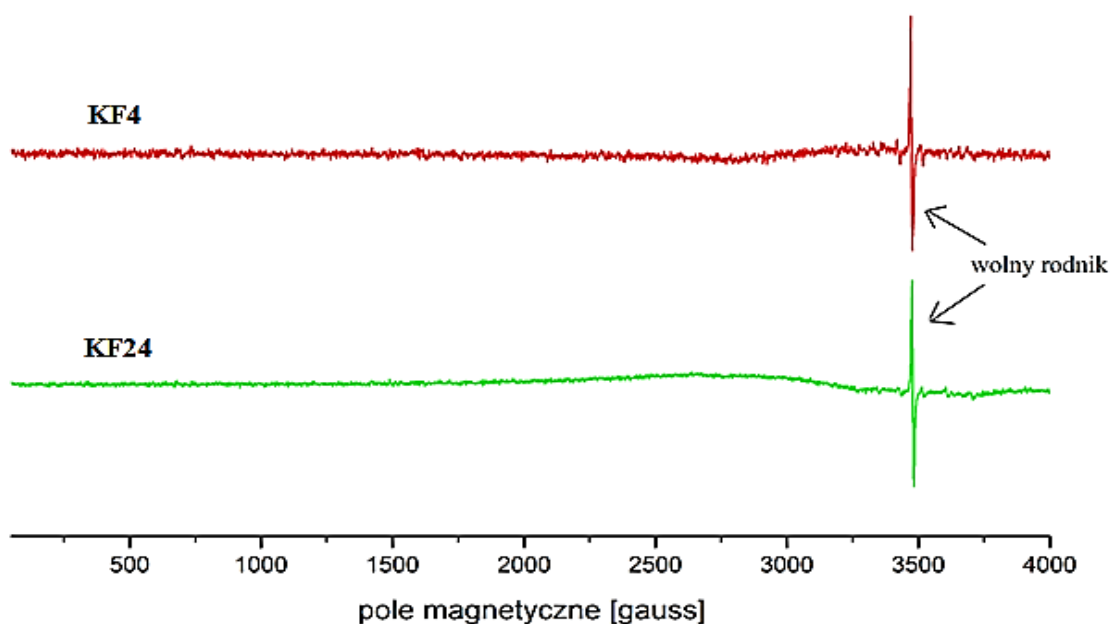
Tabela 26. Parametry EPR kwasów fulwowych ekstrahowanych z kompostów z wierzby – wariant A; AKF4 – kompost świeży; AKF24 – kompost dojrzały

	*DI próbki	DI wzorca	**masa [mg]	***Stężenie spinów na gram	Parametr g
AKF4	4,997E6	6,607E7	15,40	1,81025E16	2,00427
AKF24	1,133E7	6,305E7	5,10	1,29876E17	2,0044

* DI – double integration – podwójna całka

** Masa wzorca 18,43 mg (wzorcem był kwas huminowy z Leonardytu; wzorzec IHSS)

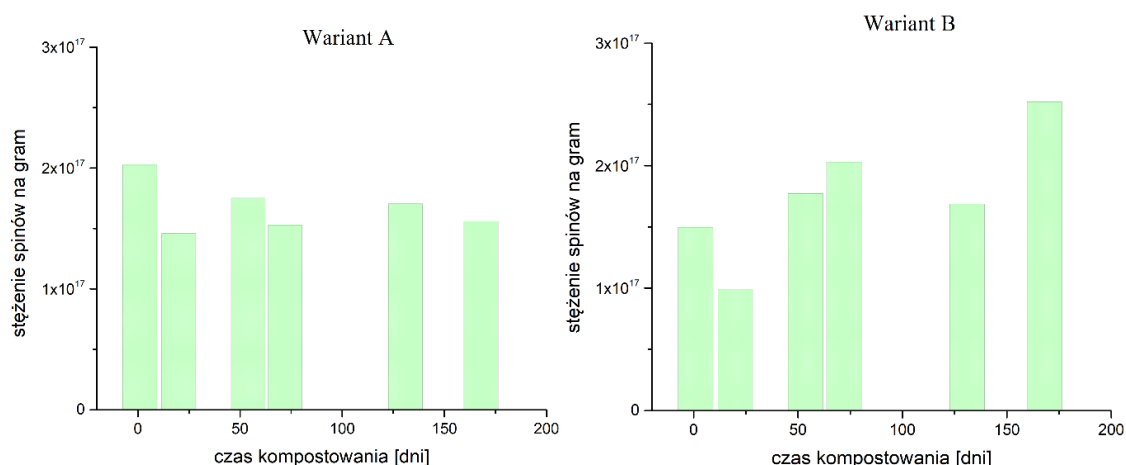
*** Stężenie spinów (rodników) we wzorcu $0,2 \cdot 10^{18}$

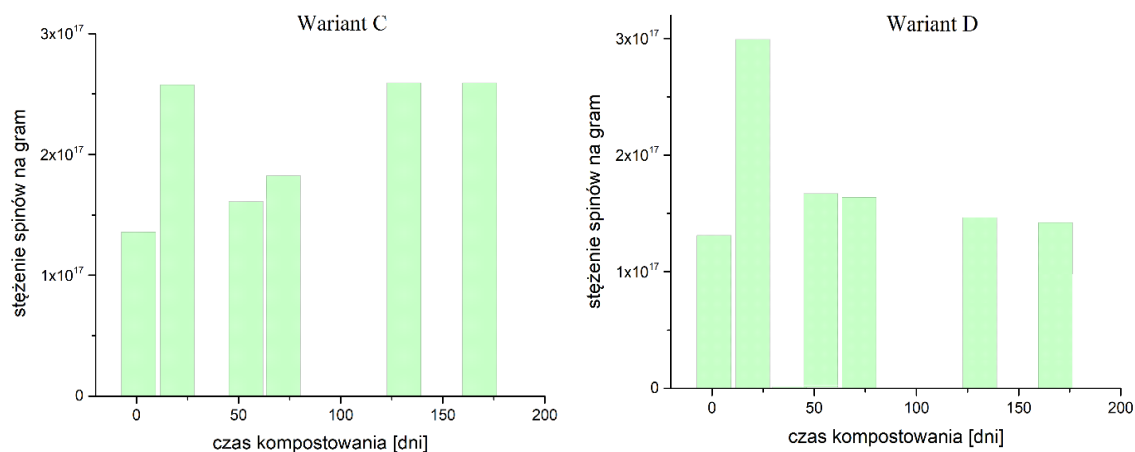


Rysunek 19. Widmo EPR proszkowe kwasu fulwowego z kompostu świeżego (KF4) oraz z kompostu dojrzałego (KF24)

Oprócz wspomnianego wcześniej rodnika na uzyskanych widmach można zauważyć pasma związków metali paramagnetycznych: jonów Mn(II) (Rysunek 19). Pomiędzy 3 a 4 pasmem jonu Mn(II) znajduje się wolny rodnik. W związku z tym, że substancje fulwowe charakteryzują się niskim stężeniem Mn(II), można zauważyć jedynie jego śladowe pasma.

Spektroskopia EPR okazuje się być metodą bardzo przydatną w badaniach rodników, szczególnie tych trudno izolowanych z ich naturalnych struktur. Jak podaje Swift (1996), stężenia rodników w głównej mierze uzależnione są od rodzaju badanej substancji, a mianowicie od jej budowy i pochodzenia. Jerzykiewicz i in. (1999) podali, iż stężenie rodników dla kwasów huminowych wzrasta wraz ze stopniem stopnia humifikacji. Na poniższych wykresach (Rysunek 20) można dostrzec zgodność z powyższym stwierdzeniem. We wszystkich wariantach, poza wariantem A, wraz z postępującym procesem kompostowania obserwuje się wzrost lub istnienie maksimum stężeń rodników znajdujących się w kwasach huminowych, pod koniec okresu kompostowania. Najkorzystniejszy przebieg tych zmian można jednak stwierdzić dla wariantu B, który jako jedyny osiągnął wszystkie, wymagane w prawidłowym procesie, fazy termiczne. W wariacie A praktycznie nie obserwuje się zmian stężenia rodników.





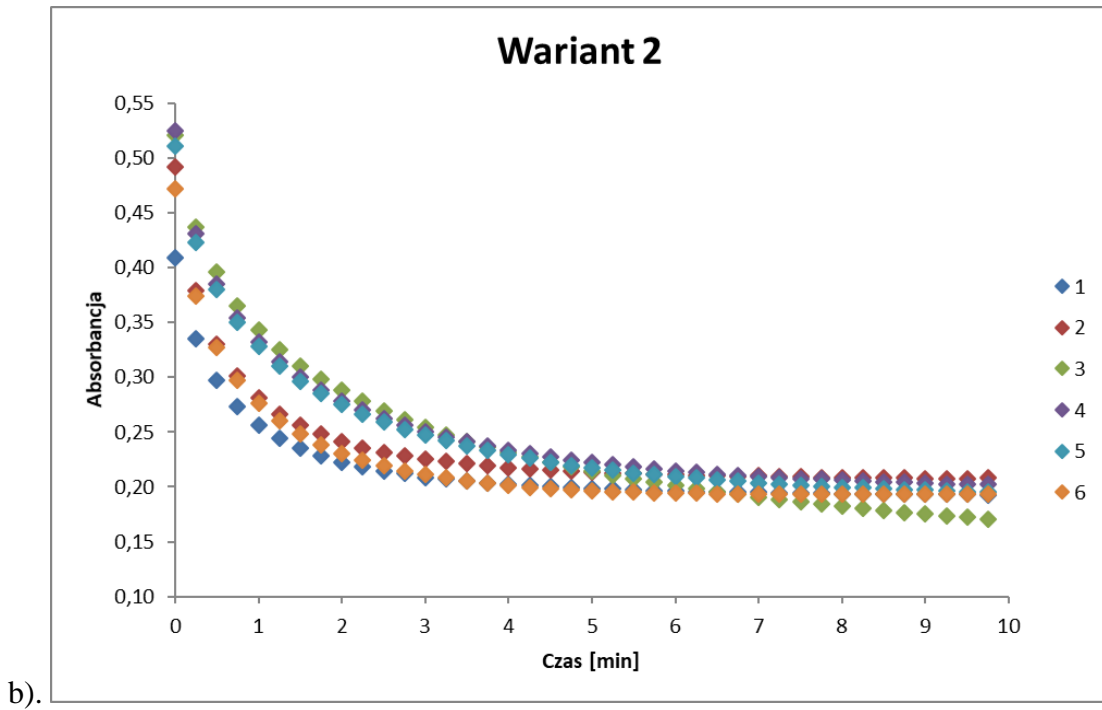
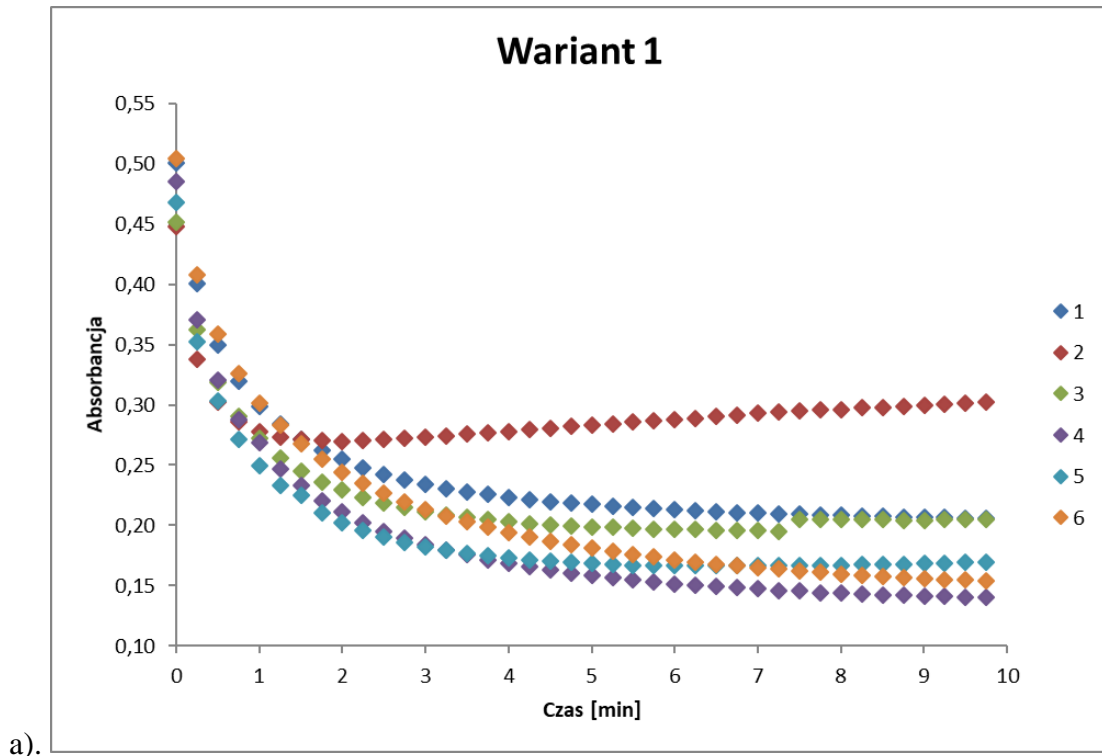
Rysunek 20. Zmiany stężeń spinów kwasów huminowych różnie dojrzałych kompostów

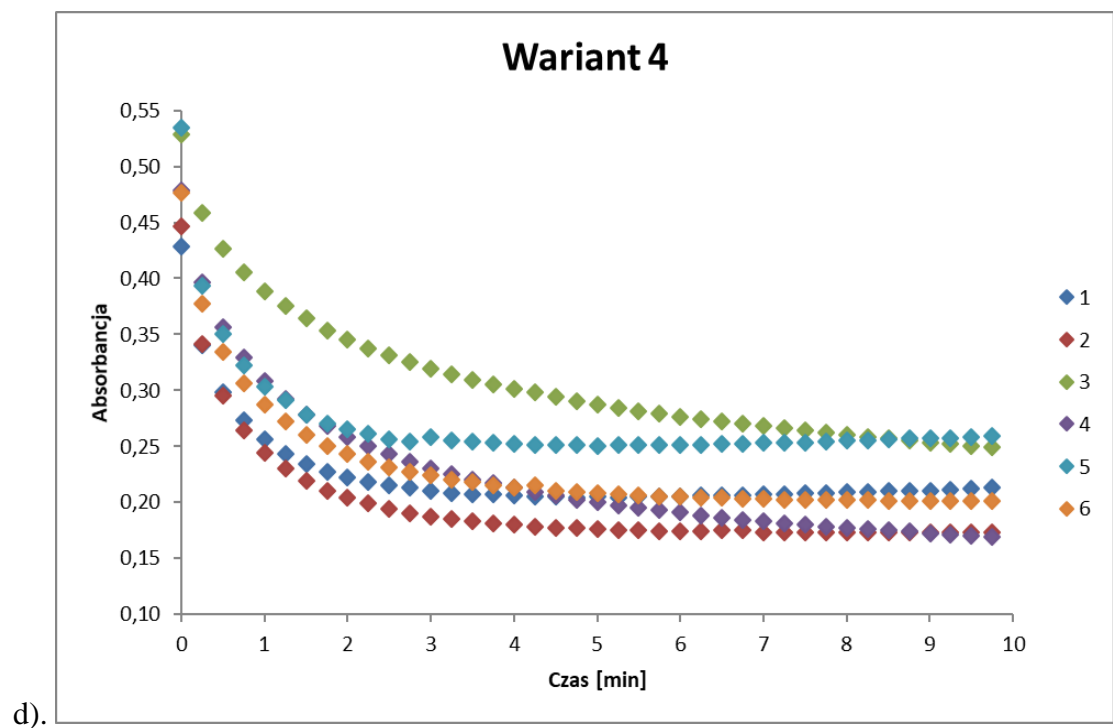
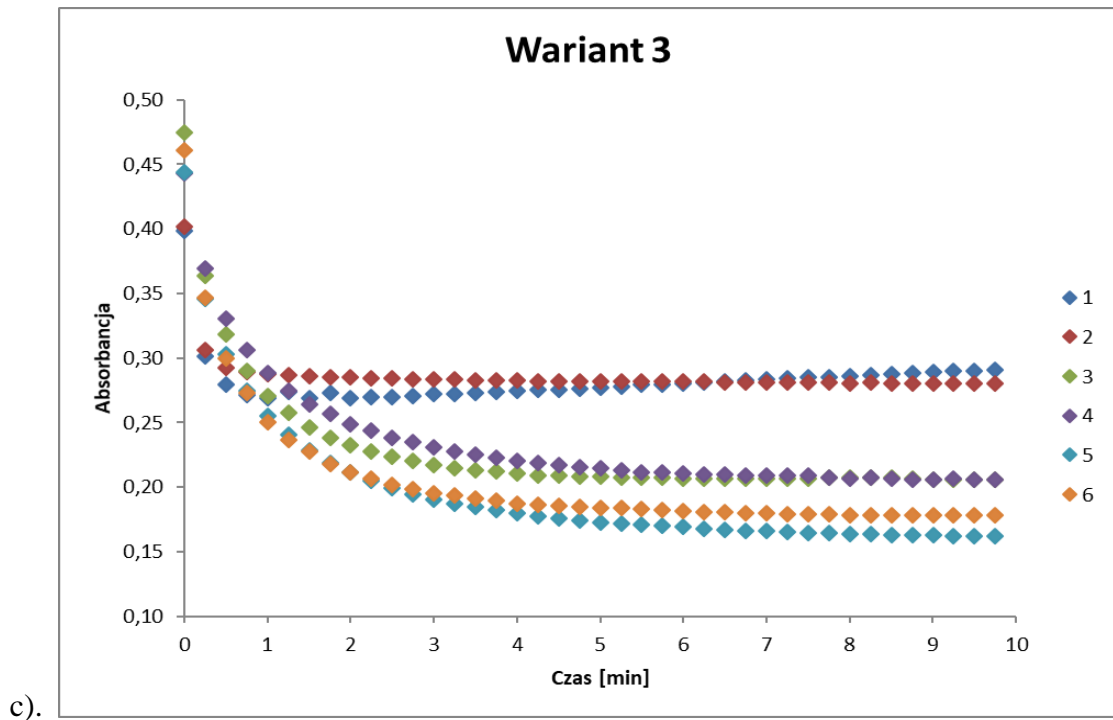
4.9. Określenie zdolności utleniających kwasów fulwowych

Właściwości antyoksydacyjne związków obecnych w środowisku są jedną z podstawowych właściwości, które wpływają na ochronę przed stresem oksydacyjnym, wpływają na podniesienie jakości żywności, a także zapobiegają degradacji molekularnej w produkcji materiałów (Bletsa i in. 2015). Wśród wielu znanych substancji, wykazujących się zdolnościami przeciwutleniającymi szczególną grupę stanowią poliofenole (Villaño i in. 2007). Substancje humusowe znane są ze swoich właściwości utleniających, dzięki obecności w swoich strukturach polifenoli. Ich zawartość może być też kształtowana poprzez procesy transformacji, jakim poddawana jest materia organiczna – takim procesem jest kompostowanie. W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono wyraźnych różnic w zmianach ilości związków polifenolowych w różnych wariantach mieszanek kompostowych, jednak najbardziej stabilnie wypadł wariant B (Tabela 27). Wynikało to z najbardziej optymalnych warunków procesu, jaki obserwowano spośród wszystkich badanych wariantów. W wariacie A, składającym się wyłącznie ze zrębków wierzby zaobserwowano pod koniec czasu kompostowania największą ilość związków polifenolowych.

W tabeli 28 zostały zestawione wartości absorbancji w 5 minucie pomiaru oraz % rodnika DPPH jaki został zneutralizowany.

Tabela 27. Zawartość związków polifenolowych ogółem (w przeliczeniu na kwas kawowy).





Rysunek 21. Wygaszanie wzorcowego rodnika (DPPH) w różnych wariantach kompostowania zrębków wierzby w różnych fazach dojrzałości a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D. (1,2..6 – faza dojrzałości)

Tabela 28. Procent przereagowanego rodnika po 5 minutach reakcji (inhibicja obliczona na podstawie wzoru podanego w Metodyce)

Wariant	Dni kompostowania	Absorbancja po 5 minutach	%Inhibicji
A	1	0,21726	66,01
	37	0,28327	55,69
	54	0,19895	68,88
	71	0,15842	75,22
	130	0,16838	73,66
	167	0,18103	71,68
B	1	0,19894	68,88
	37	0,21365	66,58
	54	0,21452	66,44
	71	0,2224	65,21
	130	0,21757	65,97
	167	0,19644	69,27
C	1	0,27724	56,63
	37	0,28209	55,87
	54	0,20795	67,47
	71	0,21438	66,47
	130	0,17301	72,94
	167	0,1841	71,20
D	1	0,20481	67,96
	37	0,1763	72,42
	54	0,2878	54,98
	71	0,19984	68,74
	130	0,25065	60,79
	167	0,2079	67,48

Procent inhibicji mieścił się w granicach 55 – 73%. Im ta wartość jest większa, tym silniejsze są właściwości przeciwutleniające badanych próbek.

Dla wariantu A i C obserwowano wzrost właściwości antyrodnikowych w miarę postępu procesu kompostowania. W przypadku próbek kwasów fulwowych z wariantu A największe zdolności przeciwutleniające wykazywały kwasy fulwowe po 71 i 130 dniu kompostowania, natomiast najmniejsze po 37 dniach procesu. W wariacie B kwasy fulwowe charakteryzowały się najbardziej zbliżonymi do siebie zdolnościami do reagowania z

rodnikiem DPPH. W wariancie C najlepszymi przeciwutleniaczami były KF z kompostów dojrzałych po 130 i 167 dniach kompostowania, a najsłabszymi z kompostów świeżych (po 1 i 37 dniu procesu), natomiast w przypadku wariantu D najlepszym przeciwutleniaczem okazały się KF po 37 dniu procesu, a najsłabszym KF po 54 dniach (Tabela 28, Rysunek 21). W wariancie A, składającym się wyłącznie ze zrębków wierzby zaobserwowano pod koniec czasu kompostowania największą ilość związków polifenolowych.

Przeprowadzone badania pozostają w zgodzie z doniesieniami literatury, które stwierdzają malejący udział związków fenolowych obserwowany wraz ze wzrostem stopnia humifikacji (Banach–Szott i Debska, 2008), a także zmniejszaniem się ich udziału pod wpływem różnego stopnia przetworzenia materiałów roślinnych (Piekut i in. 2016). Zrębki wierzby bez dodatku azotu w formie mineralnej lub organicznej charakteryzują się bardzo powolnym rozkładem i bardzo niskim stopniem humifikacji.

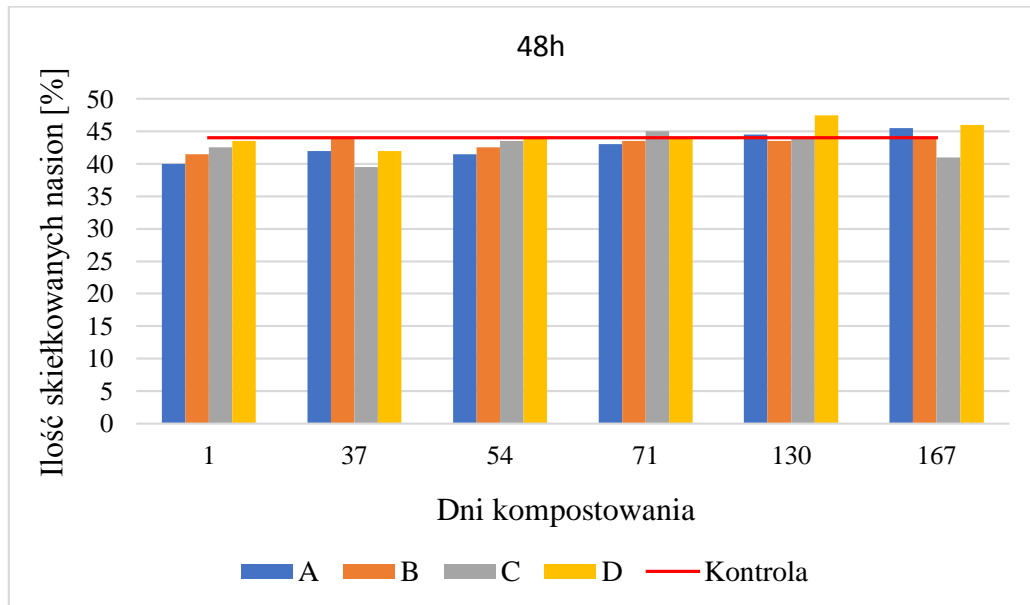
4.10. Testy biologiczne

Kompost, aby mógł zostać wprowadzony do środowiska glebowego, powinien spełniać określone wymagania dojrzałości. W celu określenia biologicznych indeksów dojrzałości kompostów stosuje się testy biologiczne. Ich wykonanie opiera się na obserwacji oraz ocenie ilości nasion skielkowanych w wodnych ekstraktach, przygotowanych w odpowiednich proporcjach kompostu i wody, a także ocenie wzrostu i rozwoju roślin uprawianych na podłożu z dodatkiem badanych kompostów. Jednym z testów dojrzałości kompostu jest test kiełkowania nasion rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.). Test ten wykorzystywany jest również do szybkiej i prostej oceny fitotoksyczności kompostów (Zucconi i in. 1985).

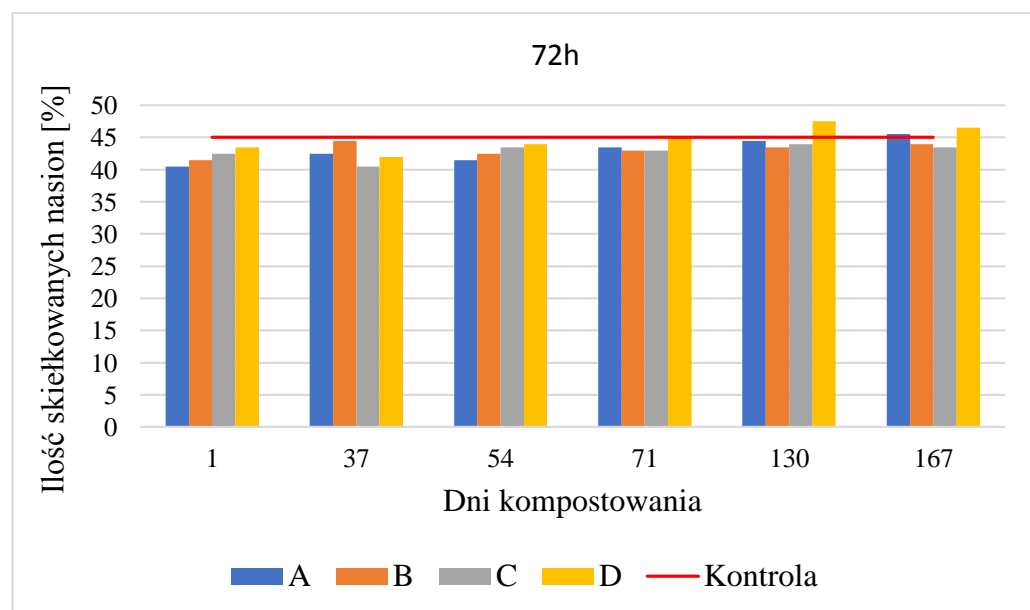
4.10.1. Wpływ różnie dojrzałych kompostów na kiełkowanie nasion rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.)

W ramach prowadzonych badań, w celu sprawdzenia siły kiełkowania roślin dokonano analizy ilości skielkowanych nasion rzeżuchy w obecności wodnych ekstraktów różnie dojrzałych kompostów po upływie 48h i 72h (Rysunek 22 i 23). Po upływie 48 godzin w próbie kontrolnej wykiełkowało 44% nasion zaś po 72h skielkowanych nasion było 45%, co wynika z nieco późniejszej reakcji niektórych nasion. Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że ilość kiełkujących nasion wzrastała wraz z zaawansowaniem czasu kompostowania. Nieco odmienny przebieg można było zauważyć w wariancie C, w którym ilość skielkowanych nasion inkubowanych w

wyciągu po 167 była najniższa (41%). Największą liczbę skielkowanych nasion o wartości 47,5%, zarówno po 48h jak i 72h zaobserwowano w wariancie D. Dotyczy to nasion, które były inkubowane w wyciągu z kompostu po 130 dniach kompostowania. Nieco niższą wartość uzyskały nasiona kiełkujące w wyciągu uzyskanym z materiału kompostowego zebranego po 167 dniach kompostowania: 46% po 48h inkubacji i 46,5% po 72h.



Rysunek 22. Ilość skielkowanych nasion po 48h podana w %



Rysunek 23. Ilość skielkowanych nasion po 72h podana w %

Rozpatrując ostatecznie uzyskaną ilość skielkowanych nasion po 72h inkubacji można zauważyć, iż wyciągi wodne uzyskane z wierzby (wariant A) oraz wierzby z dodatkiem siana i N mineralnego (wariant D), wpłynęły na skielkowanie większej ilości nasion w porównaniu do kontroli. Odnosi się to do nasion inkubowanych w wyciągu z kompostu po 167 dniach kompostowania dla wariantu A i po 130 oraz 167 dniach kompostowania dla wariantu D (Rysunek 22 i 23). Interesujące są wyniki wskazujące na obniżenie siły kiełkowania nasion pod wpływem kompostu po 167 dniach procesu w wariantcie C (zrębki wierzby plus azot mineralny) (Rysunek 23). Prawdopodobną przyczyną takiego zjawiska może być fakt, że dodatek azotu wyłącznie w formie mineralnej może indukować fitotoksyczność wierzby. Roślina ta w swoim składzie zawiera salicylany (Cisowski i in. 1997), które być może w dłuższym czasie procesu przemian, pod wpływem mineralnych form azotu, osłabiają kiełkowanie nasion. Co ciekawe, zjawiska tego nie obserwowano przy dodatku azotu w formie siana. Teza ta jednak wymaga potwierdzenia w dalszych badaniach.

Raj i Antil (2012) w swoich badaniach również potwierdzali, iż siła kiełkowania nasion generalnie wzrasta wraz z czasem kompostowania, a obserwowane przez nich obniżenie siły kiełkowania nasion pomidora pod wpływem wyciągów z kompostów po 150 dniach procesu, upatrywali w pojawieniu się substancji fitotoksycznych.

4.10.2. Wpływ różnie dojrzałych kompostów na plonowanie sałaty odmiany Królowa Majowych

4.9.2.1. Doświadczenie 1

Uzyskanie wysokich plonów roślin uprawnych związane jest z zastosowaniem nawożenia o wysokim potencjale plonotwórczym. Decydując się na zastosowanie nawozów uzyskanych w wyniku kompostowania odpadów, należy wziąć pod uwagę przede wszystkim dojrzałość kompostów, wpływ na poprawę jakości plonu, zwiększenie wzrostu rośliny i jej zdrowotności.

Przeprowadzone badania dotyczyły doświadczenia wazonowego, w którym określono wpływ różnie dojrzałych kompostów na plonowanie sałaty odm. Królowa Majowych (Rysunek 24).



Rysunek 24. Rozwój rośliny kontrolnej (górze po lewej) oraz uprawianej na podłożu po 167 dniach kompostowania wariant D (górze po prawej) i wariant B (środek dół) po upływie 16 dni od momentu założenia doświadczenia

Po 21 dniach od dnia rozpoczęcia doświadczenia najkorzystniej wypadł wariant B (mieszanka zrębków wierzby oraz siana), w porównaniu do pozostałych analizowanych wariantów, rośliny charakteryzowały się najlepiej rozwiniętymi liśćmi.

4.9.2.2. Doświadczenie 2

W eksperymencie badano wpływ różnie dojrzałych kompostów na wzrost i rozwój oraz plonowanie sałaty masłowej.

W przebiegu doświadczenia stwierdzono, że rośliny lepiej rosły i rozwijały się na podłożach wzbogaconych w kompost bardziej dojrzały. Porównując poszczególne badane warianty najkorzystniej wypadł wariant D (wierzba z dodatkiem siana i azotu mineralnego), co wskazuje na dobre wykorzystywanie przez roślinę składników zawartych w mieszankach mineralno–organicznych.

W tabeli 29 przedstawiono świeżą masę roślin sałaty uprawianej na podłożach z wykorzystaniem kompostów o różnym składnie i różnej dojrzałości. Rośliny nie były nawożone innym nawozem niż kompost, więc uzyskane wyniki świadczą jedynie o wpływie zastosowanego nawozu organicznego. Najwyższy plon (14,37 g) uzyskano po upływie 71 dni kompostowania w wariantcie D, w którym zastosowano kompost uzyskany ze zrębków wierzby, siana i azotu mineralnego. Po 167 dniach kompostowania uzyskana

masa była wyższa od kontrolnej i wyniosła 5,55g. W wariacie A świeża masa sałaty była niższa niż masa sałaty w doświadczeniu kontrolnym, wynosząc odpowiednio 1,35g natomiast wariant B zaowocował plonem zbliżonym do kontroli. Podobnie jak w przebiegu całego doświadczenia, najkorzystniej wypadł wariant D – potwierdzając bardzo dobre wykorzystanie przez rośliny nawożenia organiczno–mineralnego.

Tabela 29. Świeża masa roślin sałaty uprawianej na podłożu z dodatkiem różnie dojrzałych kompostów. Plon względny obliczony dla wariantów po 167 dniach kompostowania

Dni kompostowania		Wariant				Plon względny
		1	37	71	167	
		[g]				[%]
A	Zrębki wierzby	1,22	1,43	1,13	1,35	62,21
B	Zrębki wierzby + siano	0,86	2,00	2,09	2,15	99,08
D	Zrębki wierzby + siano + N mineralny	4,78	1,95	14,37	5,55	255,76
K	Kontrola	2,17				100

Uzyskane wyniki z eksperymentów wazonowych potwierdziły obserwacje z doświadczenia siły kiełkowania *Lepidium sativum* L., w którym gorzej kiełkowały nasiona rzeżuchy na pożywce kompostu z dodatkiem azotu mineralnego, jednak w dalszych etapach rozwoju rośliny nie obserwowano już niekorzystnego wpływu tej kombinacji.

4.11. Analiza statystyczna

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie przy użyciu programu „Statistica 13”. Za jego pomocą wykonano szereg analiz korelacji.

Istotne współczynniki korelacji obrazujące zależności kształtujące się w procesie kompostowania pomiędzy poszczególnymi parametrami fizyko–chemicznymi zostały przedstawione w tabeli 30. W zależności od materiału poddanego kompostowaniu istotność współczynników korelacji kształtowała się różnie.

Tabela 30. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami fizyko–chemicznymi w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości

	Dni kompostowania	wilgotność	pH[H₂O]	pH[KCl]	pojemność wymienna kationów	C_{org}	N_{og}
A (N = 12, p<0,05)							
Dni kompostowania	X	0,65	0,61	0,67	0,85	-0,74	0,94
wilgotność	0,65	X	0,64	0,6	0,74	-0,92	0,61
pH[H₂O]	0,61	0,64	X	0,97	0,35	-0,46	0,63
pH[KCl]	0,67	0,6	0,97	X	0,46	-0,51	0,72
pojemność wymienna kationów	0,85	0,74	0,35	0,46	X	-0,91	0,81
C_{org}	-0,74	-0,92	-0,46	-0,51	-0,91	X	-0,76
N_{og}	0,94	0,61	0,63	0,72	0,81	-0,76	X
B (N = 12, p<0,05)							
Dni kompostowania	X	0,65	0,99	0,88	0,78	-0,91	0,99
wilgotność	0,65	X	0,73	0,36	0,91	-0,29	0,57
pH[H₂O]	0,99	0,73	X	0,84	0,83	-0,86	0,97
pH[KCl]	0,88	0,36	0,84	X	0,58	-0,89	0,94
pojemność wymienna kationów	0,78	0,91	0,83	0,58	X	-0,51	0,75
C_{org}	-0,91	-0,29	-0,86	-0,89	-0,51	X	-0,93
N_{og}	0,99	0,57	0,97	0,94	0,75	-0,93	X
C (N = 12, p<0,05)							
Dni kompostowania	X	0,68	0,75	0,75	0,79	-0,56	0,81
wilgotność	0,68	X	0,95	0,96	0,8	-0,25	0,71
pH[H₂O]	0,75	0,95	X	1	0,84	-0,18	0,64
pH[KCl]	0,75	0,96	1	X	0,86	-0,2	0,65
pojemność wymienna kationów	0,79	0,8	0,84	0,86	X	-0,59	0,81
C_{org}	-0,56	-0,25	-0,18	-0,2	-0,59	X	-0,85
N_{og}	0,81	0,71	0,64	0,65	0,81	-0,85	X
D (N = 12, p<0,05)							
Dni kompostowania	X	0,76	0,4	0,24	0,82	-0,77	0,94
wilgotność	0,76	X	0,53	0,26	0,98	-0,6	0,85
pH[H₂O]	0,4	0,53	X	0,95	0,42	0	0,65
pH[KCl]	0,24	0,26	0,95	X	0,17	0,1	0,5

Tabela 30 cd.

	Dni kompostowania	wilgotność	pH[H₂O]	pH[KCl]	pojemność wymienna kationów	C_{org}	N_{og}
pojemność wymienna kationów	0,82	0,98	0,42	0,17	X	-0,74	0,87
C_{org}	-0,77	-0,6	0	0,1	-0,74	X	-0,71
N_{og}	0,94	0,85	0,65	0,5	0,87	-0,71	X

● – korelacja istotna

W wariancie A i D oznaczono istotnie dodatnią korelację pomiędzy czasem kompostowania a pojemnością wymienną kationów i N_{og}. Zaś w wariancie B wraz z postępującym procesem kompostowania można było zauważyć wzrost pH[H₂O], pH[KCl] i N_{og}, dla których odnotowano istotnie dodatnią korelację oraz istotnie ujemną korelację dla C_{org}, co świadczy o zmniejszaniu się tego parametru w miarę upływu czasu kompostowania. W wariancie C nie zaobserwowano istotnie dodatniej zależności pomiędzy czasem kompostowania a przedstawionymi parametrami fizyko–chemicznymi. Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, iż rodzaj materiału wyjściowego mógł wpłynąć na taki rozkład parametrów fizyko–chemicznych wraz z przedłużającym się czasem kompostowania.

W badanych kompostach stwierdzono istotnie ujemną korelację pomiędzy wilgotnością a zawartością C_{org} w wariancie A. Istotnie dodatnia korelacja pomiędzy wilgotnością a pojemnością wymienną kationów wystąpiła w wariancie B oraz w wariancie D, w którym zaznaczyła się również dodatnia istotna korelacja z zawartością N_{og}, co wskazuje na wzrost tej formy azotu wraz z wilgotnością. W wariancie C istotnie dodatnia korelacja zaznaczyła się zarówno w przypadku odczynu mierzonego w zawiesinie wodnej, jak również w roztworze KCl, co może świadczyć o wpływie uwilgotnienia na zmiany kationów o charakterze zasadowym, co decyduje o wzroście wartości pH.

Analiza współczynników korelacji między pH[H₂O] i pH[KCl] a wilgotnością i pojemnością wymienną kationów także wykazała różnice między badanymi wariantami. Poza tym w wariancie A i D nie dopatrzonej się żadnej dodatkowej zależności, zaś w wariancie B z odczynem były istotnie dodatnio skorelowane parametry, poza wilgotnością, pojemnością wymienną kationów dla pH[KCl] i C_{org}. Odczyn w wariancie

B istotnie wpływał na zmniejszenie się udziału C_{org} . W wariancie C odczyn istotnie wpłynął na kształtowanie się pojemności wymiennej kationów.

Przeprowadzona analiza statystyczna potwierdziła dodatkowo istotnie dodatnią korelację pomiędzy pojemnością wymienną kationów a zawartością N_{og} w wariancie A, C, D oraz odczynem w wariancie C. Dodatkowo w wariancie A pojemność wymienna kationów wpłynęła na istotne zmniejszenie się wartości C_{org} , co mogło być potęgowane oddziaływaniem uwilgotnienia na takie kształtowanie się zawartości węgla w danym kompoście.

Analiza współczynników korelacji informuje, iż zawartość C_{org} i N_{og} również wykazuje istotny wpływ na przebieg niektórych parametrów w procesie kompostowania. Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować o istotnie ujemnej korelacji pomiędzy C_{org} a pojemnością wymienną kationów w wariancie A, odczynem w wariancie B czy zawartością N_{og} w wariancie C.

Kształtowanie się wartości N_{og} wpłynęło z kolei istotnie na zwiększenie pojemności wymiennej kationów w wariancie A, C i D i dodatkowo $pH[KCl]$ w wariancie B. W wariancie C dodatkowo odnotowano istotnie ujemną korelację pomiędzy N_{og} a C_{org} .

W celu rozpatrzenia przebiegu kształtowania się udziału form wodnorozpuszczalnych mikro- i makroelementów podczas procesu kompostowania przeprowadzono analizę korelacji pomiędzy wybranymi właściwościami fizykochemicznymi a formami wodnorozpuszczalnymi wybranych pierwiastków (Tabela 31). Obliczone współczynniki korelacji wskazują, iż badane zależności między czasem kompostowania a ich zawartością nie wykazały istotnej korelacji dla większości pierwiastków. W wariancie A czas kompostowania wpłynął istotnie dodatnio na zmiany jedynie Zn_w , zaś w wariancie B wykazano istotnie ujemną korelację dla Mn_w , którego wartość obniżyła się w kompoście bardziej dojrzałym.

Nieco większy wpływ na kształtowanie się wodnorozpuszczalnych form pierwiastków miał odczyn materiałów poddanych procesom kompostowania. Wraz ze wzrostem tego parametru doszło do zmniejszenia zawartości wodnorozpuszczalnych form niektórych pierwiastków, co potwierdzone jest wystąpieniem istotnie ujemnej korelacji dla tych pierwiastków. W wariancie A nie odnotowano żadnej istotnej korelacji. W wariancie B zawartość Mg_w i Mn_w były istotnie ujemnie skorelowane z odczynem. Uzyskane wyniki w wariancie C ukazują istotną tendencję zmniejszania się zawartości

Ca_w, K_w, Mg_w, P_w, Mn_w, Zn_w wraz ze zmianą odczynu. W wariancie D istotnie ujemna korelacja wystąpiła pomiędzy odczynem a zawartością Ca_w, Mg_w i Mn_w.

Tabela 31. Współczynniki korelacji między parametrami fizykochemicznymi a zawartością wodnorozpuszczalnych form wybranych makro- i mikrośladników w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości

	Ca _w	K _w	Mg _w	Na _w	P _w	Cu _w	Mn _w	Zn _w
A (N = 12, p<0,05)								
Dni kompostowania	0,45	0,75	0,55	0,08	0,18	-0,05	0,74	0,89
pH[H₂O]	-0,03	0,20	0,03	-0,50	0,18	-0,59	0,53	0,67
pojemność wymienna kationów	0,62	0,47	0,60	0,36	-0,24	0,26	0,50	0,81
Ca_w	1,00	0,41	0,96	0,87	-0,05	0,82	0,68	0,68
K_w	0,41	1,00	0,63	0,27	0,66	0,12	0,74	0,59
Mg_w	0,96	0,63	1,00	0,82	0,21	0,73	0,81	0,72
Na_w	0,87	0,27	0,82	1,00	-0,09	0,98	0,34	0,26
P_w	-0,05	0,66	0,21	-0,09	1,00	-0,20	0,49	0,13
Cu_w	0,82	0,12	0,73	0,98	-0,20	1,00	0,21	0,13
Mn_w	0,68	0,74	0,81	0,34	0,49	0,21	1,00	0,88
Zn_w	0,68	0,059	0,72	0,26	0,13	0,13	0,88	1,00
B (N = 12, p<0,05)								
Dni kompostowania	-0,71	-0,50	-0,78	-0,33	0,69	-0,30	-0,84	0,76
pH[H₂O]	-0,77	-0,54	-0,82	-0,39	0,71	-0,35	-0,87	0,74
pojemność wymienna kationów	-0,82	-0,79	-0,94	-0,28	0,65	-0,14	-0,92	0,73
Ca_w	1,00	0,70	0,92	0,61	-0,69	0,55	0,73	-0,51
K_w	0,70	1,00	0,88	-0,12	-0,31	-0,20	0,58	-0,64
Mg_w	0,92	0,88	1,00	0,31	-0,67	0,21	0,84	-0,74
Na_w	0,61	-0,12	0,31	1,00	-0,66	0,96	0,38	0,02
P_w	-0,69	-0,31	-0,67	-0,66	1,00	-0,50	-0,86	0,72
Cu_w	0,55	-0,20	0,21	0,96	-0,50	1,00	0,20	0,16
Mn_w	0,73	0,58	0,84	0,38	-0,86	0,20	1,00	-0,86
Zn_w	-0,51	-0,64	-0,74	0,02	0,72	0,16	-0,86	1,00
C (N = 12, p<0,05)								
Dni kompostowania	-0,28	-0,49	-0,41	0,02	-0,65	0,75	-0,57	-0,56
pH[H₂O]	-0,82	-0,91	-0,84	-0,60	-0,86	0,65	-0,92	-0,83

Tabela 31 cd.

	Ca_w	K_w	Mg_w	Na_w	P_w	Cu_w	Mn_w	Zn_w
pojemność wymienna kationów	-0,53	-0,71	-0,49	-0,47	-0,63	0,38	-0,61	-0,69
Ca_w	1,00	0,84	0,96	0,82	0,69	-0,31	0,90	0,67
K_w	0,84	1,00	0,84	0,68	0,91	-0,53	0,91	0,94
Mg_w	0,96	0,84	1,00	0,63	0,80	-0,52	0,97	0,73
Na_w	0,82	0,68	0,63	1,00	0,33	0,09	0,56	0,41
P_w	0,69	0,91	0,80	0,33	1,00	-0,77	0,91	0,96
Cu_w	-0,31	-0,53	-0,52	0,09	-0,77	1,00	-0,65	-0,60
Mn_w	0,90	0,91	0,97	0,56	0,91	-0,65	1,00	0,85
Zn_w	0,67	0,94	0,73	0,41	0,96	-0,60	0,85	1,00
D (N = 12, p<0,05)								
Dni kompostowania	-0,44	-0,70	-0,37	-0,34	0,06	-0,32	-0,39	0,20
pH[H₂O]	-0,91	-0,56	-0,95	0,48	0,36	0,30	-0,97	-0,21
pojemność wymienna kationów	-0,39	-0,74	-0,29	-0,47	-0,11	-0,59	-0,34	-0,20
Ca_w	1,00	0,48	0,96	-0,32	-0,47	-0,32	0,94	0,39
K_w	0,48	1,00	0,36	0,33	0,44	0,53	0,41	-0,04
Mg_w	0,96	0,36	1,00	-0,55	-0,60	-0,50	0,99	0,27
Na_w	-0,32	0,33	-0,55	1,00	0,61	0,89	-0,56	0,15
P_w	-0,47	0,44	-0,60	0,61	1,00	0,79	-0,55	-0,20
Cu_w	-0,32	0,53	-0,50	0,89	0,79	1,00	-0,45	0,09
Mn_w	0,94	0,41	0,99	-0,56	-0,55	-0,45	1,00	0,23
Zn_w	0,39	-0,04	0,27	0,15	-0,20	0,09	0,23	1,00

● – korelacja istotna

Statystyczne opracowanie wpływu poszczególnych parametrów procesu kompostowania na kształtowanie się poszczególnych frakcji materii organicznej przedstawiono w tabeli 32.

Analiza współczynników korelacji pomiędzy czasem kompostowania a zawartością poszczególnych frakcji węgla organicznego wykazała zauważalne różnice pomiędzy badanymi kompostami. W wariancie A czas kompostowania wpłynął istotnie dodatnio na kształtowanie się ilości CAC, CALK oraz na istotne zmniejszenie zawartości węgla niehyrolizującego. W wariancie B z kolei poza istotnie dodatnią korelacją między czasem kompostowania a CAC i CALK, był on również istotnie skorelowany z CKF. Oprócz tego zaobserwowano istotnie ujemną korelację pomiędzy dniami kompostowania

a ilością węgla niehydrolizującego. W wariancie C zaobserwowano istotnie dodatnią korelację pomiędzy czasem kompostowania a ilością CAC oraz CKF, podczas gdy w wariancie D nie odnotowano istniej korelacji dla poszczególnych frakcji. Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, iż w zależności od składu substratu poddanego procesom kompostowania ilość frakcji węgla podczas kompostowania kształtowała się niejednorodnie.

Tabela 32. Współczynniki korelacji między parametrami fizykochemicznymi a zawartością poszczególnych frakcji materii organicznej w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości

	CAC	CALK	CKH	CKF	C niehydrolizujący	CKHCa
A (N = 12, p<0,05)						
Dni kompostowania	0,84	0,84	-0,53	0,80	-0,85	0,30
wilgotność	0,66	0,80	-0,75	0,82	-0,73	0,43
pH[H ₂ O]	0,65	0,57	-0,87	0,67	-0,63	0,43
pH[KCl]	0,79	0,67	-0,90	0,76	-0,75	0,60
pojemność wymienna kationów	0,85	0,91	-0,49	0,85	-0,89	0,51
Corg	-0,80	-0,94	0,68	-0,92	0,87	-0,56
CAC	X	0,95	-0,78	0,95	-0,99	0,77
CALK	0,95	X	-0,76	0,99	-0,98	0,70
CKH	-0,78	-0,76	X	-0,85	0,79	-0,77
CKF	0,95	0,99	-0,85	X	-0,98	0,74
C niehydrolizujący	-0,99	-0,98	0,79	-0,98	X	-0,75
CKHCa	0,77	0,70	-0,77	0,74	-0,75	X
B (N = 12, p<0,05)						
Dni kompostowania	0,97	0,98	-0,89	0,99	-0,98	0,62
wilgotność	0,94	0,96	-0,93	0,98	-0,95	0,59
pH[H ₂ O]	0,96	0,97	-0,89	0,98	-0,96	0,65
pH[KCl]	0,95	0,92	-0,89	0,94	-0,94	0,21
pojemność wymienna kationów	0,89	0,93	-0,73	0,90	-0,91	0,83
Corg	-0,99	-0,99	0,79	-0,97	0,99	-0,55
CAC	X	1,00	-0,86	0,99	-1,00	0,51
CALK	1,00	X	-0,85	0,99	-1,00	0,57
CKH	-0,86	-0,85	X	-0,92	0,85	-0,27
CKF	0,99	0,99	-0,92	X	-0,99	0,51

Tabela 32 cd.

	CAC	CALK	CKH	CKF	C niehydrolizujący	CKHCa
C niehydrolizujący	-1,00	-1,00	0,85	-0,99	X	-0,54
CKHCa	0,51	0,57	-0,27	0,51	-0,54	X
C (N = 12, p<0,05)						
Dni kompostowania	1,00	-0,03	-0,66	0,99	-0,92	0,74
wilgotność	0,86	-0,43	-0,87	0,82	-0,65	0,58
pH[H₂O]	0,86	-0,44	-0,90	0,85	-0,64	0,38
pH[KCl]	0,88	-0,41	-0,89	0,88	-0,68	0,43
pojemność wymienna kationów	0,91	-0,36	-0,86	0,89	-0,72	0,61
Corg	-0,70	0,30	0,65	-0,64	0,54	-0,68
CAC	X	0,03	-0,61	1,00	-0,94	0,79
CALK	0,03	X	0,77	0,07	-0,37	0,46
CKH	-0,61	0,77	X	-0,58	0,30	-0,12
CKF	1,00	0,07	-0,58	X	-0,95	0,78
C niehydrolizujący	-0,94	-0,37	0,30	-0,95	X	-0,90
CKHCa	0,79	0,46	-0,12	0,78	-0,90	X
D (N = 12, p<0,05)						
Dni kompostowania	0,87	-0,04	-0,64	0,82	-0,75	-0,70
wilgotność	0,99	-0,43	-0,78	0,39	-0,57	-0,69
pH[H₂O]	0,41	0,62	0,37	0,49	-0,84	0,43
pH[KCl]	0,19	0,78	0,57	0,47	-0,76	0,60
pojemność wymienna kationów	0,98	-0,40	-0,81	0,48	-0,59	-0,76
Corg	-0,94	0,30	0,80	-0,63	0,62	0,80
CAC	X	-0,28	-0,70	0,51	-0,69	-0,62
CALK	-0,28	X	0,79	0,52	-0,50	0,67
CKH	-0,70	0,79	X	-0,12	0,04	0,97
CKF	0,51	0,52	-0,12	X	-0,85	-0,26
C niehydrolizujący	-0,69	-0,50	0,04	-0,85	X	0,06
CKHCa	-0,62	0,67	0,97	-0,26	0,06	X

● – korelacja istotna

Odnosząc się do analizy korelacji pomiędzy wilgotnością a zawartością poszczególnych frakcji węgla organicznego stwierdzono istotnie dodatnią korelację

między tym parametrem a CKF w wariancie A i B, co wskazuje na wzrost zawartości połączeń o charakterze kwasów huminowych w tych wariantach. Dodatkowo w wariancie B wilgotność istotnie wpłynęła na kształtowanie się ilości CALK. W wariancie D istotnie dodatnią korelację zaobserwowano dla CAC.

Wpływ zmieniającego się podczas procesu kompostowania odczynu na zawartość frakcji węgla organicznego również wykazywał różnice pomiędzy poszczególnymi wariantami. W wariancie A zarówno odczyn mierzony w H₂O jak i w KCl wykazał istotnie ujemną korelację dla CKH. W wariancie B zaobserwowano istotnie dodatnią korelację pomiędzy pH[H₂O] a ilością CAC, CALK i CKF oraz istotnie ujemną korelację pomiędzy pH[H₂O] a węglem niehydrolizującym. W wariantach C i D nie odnotowano istotnej korelacji pomiędzy poszczególnymi parametrami, co może wskazywać na brak optymalnych warunków kompostowania.

Pojemność wymienna kationów w wariancie A była istotnie dodatnio skorelowana z ilością CEC, CALK, CKF oraz istotnie ujemnie z węglem niehydrolizującym. Z kolei w wariancie D zaznaczył się istotny wpływ tego parametru na zwiększenie się ilości CAC.

W tabeli 32 przedstawiono dodatkowo wzajemne korelacje pomiędzy frakcjami węgla organicznego. Z uzyskanych danych wynika, iż w wariancie A i B większość poszczególnych frakcji wywierały na siebie istotny wpływ. Podczas gdy w wariancie C zaznaczyła się jedynie wzajemnie istotnie dodatnia korelacja pomiędzy CKF i CAC, zaś w wariancie D wzajemna istotna korelacja pomiędzy CKH i CKHCa.

W tabeli 33 przedstawiono wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej badającej zależności pomiędzy wybranymi właściwościami fizykochemicznymi badanych kompostów a parametrami składu elementarnego materii organicznej.

Tabela 33. Współczynniki korelacji między wybranymi parametrami fizykochemicznymi materii a właściwościami materii organicznej w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości

	C	H	O	N	S
A (N = 12, p<0,05)					
Dni kompostowania	-0,54	0,66	-0,56	0,86	0,85
wilgotność	0,05	0,83	-0,9	0,74	0,87
pH[H₂O]	-0,43	0,93	-0,81	0,74	0,63
pH[KCl]	-0,53	0,93	-0,79	0,83	0,71
pojemność wymienna kationów	-0,22	0,57	-0,59	0,8	0,94
C	X	-0,23	-0,04	-0,6	-0,23
H	-0,23	X	-0,96	0,81	0,82
O	-0,04	-0,96	X	-0,7	-0,82
N	-0,6	0,81	-0,7	X	0,89
S	-0,23	0,82	-0,82	0,89	X
B (N = 12, p<0,05)					
Dni kompostowania	0,21	-0,02	-0,43	0,94	0,96
wilgotność	0,19	0,06	-0,42	0,82	0,98
pH[H₂O]	0,28	0,05	-0,51	0,9	0,95
pH[KCl]	-0,24	-0,14	-0,05	0,96	0,94
pojemność wymienna kationów	0,38	0,07	-0,49	0,55	0,82
C	X	0,27	-0,85	-0,09	0,06
H	0,27	X	-0,64	-0,08	-0,06
O	-0,85	-0,64	X	-0,2	-0,3
N	-0,09	-0,08	-0,2	X	0,91
S	0,06	-0,06	-0,3	0,91	X
C (N = 12, p<0,05)					
Dni kompostowania	-0,35	0,8	-0,72	-0,69	-0,51
wilgotność	0	0,85	-0,98	-0,04	0,18
pH[H₂O]	-0,15	0,86	-0,91	-0,24	0
pH[KCl]	-0,13	0,86	-0,92	-0,22	0,02
pojemność wymienna kationów	-0,43	0,89	-0,82	-0,26	0

Tabela 33 cd.

	C	H	O	N	S
C	X	-0,52	0,14	0,27	0,16
H	-0,52	X	-0,92	-0,2	0,03
O	0,14	-0,92	X	0,03	-0,19
N	0,27	-0,2	0,03	X	0,96
S	0,16	0,03	-0,19	0,96	X
D (N = 12, p<0,05)					
Dni kompostowania	-0,12	0,07	-0,01	0,21	-0,1
wilgotność	-0,35	0,51	-0,2	0,19	-0,36
pH[H₂O]	0,46	0,19	-0,7	0,92	0,5
pH[KCl]	0,63	0,12	-0,78	1	0,75
pojemność wymienna kationów	-0,45	0,54	-0,13	0,11	-0,36
C	X	-0,42	-0,54	0,66	0,73
H	-0,42	X	-0,53	0,03	-0,13
O	-0,54	-0,53	X	-0,74	-0,61
N	0,66	0,03	-0,74	X	0,79
S	0,73	-0,13	-0,61	0,79	X

● – korelacja istotna

Przeprowadzona analiza statystyczna pomiędzy czasem kompostowania a poszczególnymi parametrami składu elementarnego wykazała istotną dodatnio korelację pomiędzy czasem a ilością N i S w wariantach A i B. W pozostałych wariantach korelacji nie odnotowano.

Jeśli chodzi o wilgotność, istotnie dodatnia korelacja została oszacowana w wariacie A dla H, O i S, w wariacie B dla N i S oraz w wariacie C dla H i O. W wariacie D nie wykazano istotnej korelacji pomiędzy poszczególnymi parametrami.

Wpływ odczynu na kształtowanie się pierwiastków składu elementarnego również wykazywał różnice w zależności od rozpatrywanego wariantu. W wariacie A wzrost pH[H₂O] i pH[KCl] wpływał istotnie na zwiększenie ilości H i N. W wariacie B odnotowano istotną korelację dla N i S, w wariacie C dla H i O, zaś w wariacie D odczyn istotnie wpłynął na ilość N.

Pojemność wymienna kationów również miała istotny wpływ na kształtowanie się poszczególnych parametrów składu elementarnego w zależności od badanego

kompostu. Istotnie dodatnia korelacja w wariancie A i B została odnotowana dla S, w wariancie C dla H i O, zaś w wariancie D nie zaobserwowano istotnej korelacji.

W tabeli 33 przedstawiono dodatkowo wzajemne korelacje pomiędzy poszczególnymi parametrami składu elementarnego. Na uwagę zasługuje wariant D, w którym nie odnotowano zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Głównym założeniem przeprowadzonych badań była ocena wpływu procesu kompostowania biomasy wierzby energetycznej *Salix wiminalis* L. na kształtowanie się składników mineralnych i materii organicznej. Uzyskane wyniki przeprowadzonych analiz chemicznych i biologicznych stały się podstawą do określenia jakości i dojrzałości uzyskanych kompostów. W związku z tym, że badania skupiały się na transformacji substancji organicznej, jaką była wierzba energetyczna, nadaje to niniejszej pracy charakter innowacyjny o wysokim znaczeniu w dalszych badaniach aplikacyjnych. Kierunek tych badań to w głównej mierze możliwości wykorzystania kompostów produkowanych z biomasy wierzby energetycznej w produkcji rolniczej jako nawozów poprawiających urodzajność gleb lub ogrodniczej jako materiału do produkcji podłoży ogrodniczych.

Powszechnie wiadomo, że proces kompostowania prowadzi do uzyskania dojrzałego, stabilnego i w pełni zhomogenizowanego produktu, który będzie bezpieczny dla ludzi oraz wszystkich komponentów środowiska. Jednakże skład substratu poddawanego procesom kompostowania może wpłynąć na zaburzenie przebiegu pewnych procesów, co w konsekwencji może doprowadzić do uzyskania produktu nienadającego się do celów aplikacyjnych w rolnictwie czy ogrodnictwie. W związku z tym istotnie ważnym aspektem w procesie kompostowania jest odpowiedni dobór substratów a w kolejnych etapach stworzenie odpowiednich warunków determinujących właściwą aktywność mikrobiologiczną wpływającą na uzyskanie docelowego produktu.

Ogromny wpływ na funkcjonowanie mikroorganizmów ma temperatura, której przebieg warunkuje ich aktywność w poszczególnych fazach procesu kompostowania. W badanych kompostach jedynie wariant B spełnił minimalne wymogi termiczne i może być rozpatrywany w kontekście dojrzałego kompostu (Rysunek 10). W wariacie D zbyt krótko trwająca faza termofilna nie wpłynęła na pełną aktywność bakterii termofilnych w związku z czym istnieje ryzyko, że uzyskany produkt nie uległ całkowitej homogenizacji. W pozostałych obiektach (A i C) faza termofilna nie została osiągnięta, co nie pozwala na określenie powstałych kompostów jako dojrzałe.

Silnie uzależniona od temperatury wilgotność materiału poddawanego procesom kompostowania, charakteryzowana jako równie ważny czynnik wpływający na przebieg procesu kompostowania we wszystkich wariantach (Tabela 7) utrzymywała się w wymaganym przedziale (Richard i in. 2002). Jednakże w wariantach, które nie osiągnęły

fazy termofilnej wilgotność charakteryzowała się wyższym współczynnikiem (szczególnie w początkowym etapie procesu) aniżeli obiekty, które tę fazę osiągnęły. Zauważalna tendencja wzrostowa uwilgotnienia poszczególnych pryzm (Tabela 7, tabela 30) świadczy o zbyt intensywnym ich nawadnianiu lub zbyt obfitych opadach deszczu w okresie prowadzenia doświadczenia.

Kolejny nie mniej ważny czynnik jakim jest odczyn, mierzony zarówno w H₂O jak i w KCl, wykazywał we wszystkich obiektach tendencję wzrostową wraz z postępującym procesem kompostowania, co szczególnie istotnie można było zauważyć w wariacie B (Tabela 8, Tabela 30). W wariantach B i D wraz z pojawieniem się fazy termofilnej nastąpił intensywny przyrost wartości pH. Na tym etapie kompostowania w wariantach A i C nastąpiła zupełnie odwrotna zależność, co mogło być spowodowane produkcją kwasów organicznych wykorzystywanych przez mikroorganizmy jako podstawowe źródło węgla i energii. Jednakże końcowy wynik był wyższy niż w pierwszych dniach procesu kompostowania. Dynamika ogólnych zmian wartości odczynu charakteryzująca poszczególne warianty mogła być wynikiem indywidualnych przemian materii organicznej w danym obiekcie.

Analizując wartości pojemności wymiennej kationów można zauważyć, że we wszystkich wariantach również zaznaczyła się tendencja wzrostowa, istotnie zaznaczona w obiekcie A i D (Tabela 9, Tabela 30). Najwyższą końcową wartością charakteryzował się wariant C.

W celu określenia wartości nawozowej wytworzonego kompostu, istotnie ważne jest dokonanie analizy zawartości całkowitej makroskładników, gdyż to właśnie makroskładniki mają decydujący wpływ na rozwój i plonowanie roślin. Całkowita zawartość poszczególnych makroelementów w przeprowadzonym procesie kompostowania uzależniona była przede wszystkim od składu chemicznego kompostowanego materiału. W pracy skupiono się na udziale takich makroskładników jak: Ca, K, Mg, Na i P (Tabela 10). Analizując kształtowanie się ich zawartości na przestrzeni czasu można stwierdzić, iż jedynie udział Ca wzrósł we wszystkich wariantach, zaś udział K, Mg i Na wzrósł jedynie w wariantach A i B oraz P dodatkowo w wariacie D, co świadczy o ubytku materii organicznej. Udział form wodnorozpuszczalnych makroskładników zgodnie z danymi literaturowymi (Chwastowska i Skalmowski 1993, Rosik – Dulewska i Mikszta 2004) zmniejsza się w miarę zaawansowania procesu kompostowania. Jednakże i w tym przypadku można było zauważyć pewne odstępstwa, świadczące o nieodpowiednim przebiegu procesu

kompostowania, na który wpływało w głównym stopniu uwilgotnienie materiału. Konsekwencją tego było niewłaściwe kształtowanie się udziału form wodnorozpuszczalnych makroskładników. Zmniejszenie ich udziału odnotowano w wariancie A dla P, w wariancie B dla Ca, K, Mg i Na, w wariancie C dla K, Mg i P oraz w wariancie D dla Ca, K, Mg i Na (Tabela 11). Na podstawie zawartości form całkowitych i wodnorozpuszczalnych makroskładników wyliczono procentowy udział form wodnorozpuszczalnych w całkowitej zawartości makroskładników. Analizując procentową zawartość form wodnorozpuszczalnych stwierdzono wystąpienie dysproporcji w poszczególnych wariantach, co mogło wynikać ze składu badanych kompostów, jak również warunków w jakich proces kompostowania zachodził (Tabela 12).

Istotnie ważnym aspektem nawiązującym do stosowania i aplikowania do środowiska glebowego wytworzonych kompostów jest obecność w nich mikroskładników a w szczególności metali ciężkich. Zarówno ich nadmiar jak i niedobór mogą w znaczącym stopniu negatywnie wpłynąć na kondycję i rozwój roślin. Jednakże większą uwagę skupia się na górnej granicy dopuszczalnych norm występowania mikroelementów w kompoście. Przeprowadzając badania skupiono się na zawartości Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Mn oraz Hg (Tabela 13). Analizując przebieg zawartości form całkowitych mikroskładników stwierdzono różnie kształtującą się tendencję zawartości mikroskładników w poszczególnych kompostach. Bardzo dużym wzrostem charakteryzowały się Cr i Ni w wariantach A i D. Wzrost tych pierwiastków zaobserwowano również w wariancie B. Poza tym odnotowano wzrost zawartości Pb w wariancie C i D, Cd w wariancie A, B i D, Zn w wariancie A, B i D, zawartości Cu w wariancie B i C oraz Mn w wariancie A i B. Spośród badanych mikroelementów oznaczono minimalne zawartości Hg. Odnosząc się do Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765), stwierdzono przekroczenie zawartości Cd we wszystkich badanych obiektach (>3 mg/kg). Przeciętna zawartość kadmu w suchej masie wierzby kształtuje się na poziomie 4 – 8 mg/kg (Nowak i in. 2012), zatem oznaczona ilość tego mikroskładnika w produkcie końcowym – kompoście – wynika z naturalnej jego zawartości w biomacie. W przyszłych badaniach aplikacyjnych wskazane byłoby przeprowadzenie dodatkowych testów z wykorzystaniem składników mogących przyczynić się do obniżenia zawartości tego czynnika limitującego. Udział form wodnorozpuszczalnych mikroelementów uległ

zmniejszeniu dla Cu_w w wariancie A, B i D, Mn_w w wariancie B, C i D oraz Zn_w w wariancie C i D (Tabela 14). Zawartości wodnorozpuszczalnych form Pb_w , Cd_w , Ni_w , Cr_w oraz Fe_w w badanych kompostach charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami, które podczas analizy znajdowały się poniżej progu detekcji. Analizując rozkład wartości procentowej wynikającej ze stosunku form wodnorozpuszczalnych do form całkowitych stwierdzono ich bardzo zróżnicowany przebieg w zależności od kompostowanego materiału (Tabela 15).

Aktywność mikroorganizmów w procesie kompostowania prowadzi do degradacji materii organicznej, co dodatkowo przekłada się na udział i zawartość C_{org} w materiale poddawany kompostowaniu. W związku z intensywnym pochłanianiem węgla przez drobnoustroje w celu zaspokojenia potrzeb na energię, jak również procesów mineralizacji, jego ilość maleje wraz z upływem procesu kompostowania. Analizując udział węgla organicznego w badanych kompostach można stwierdzić, iż została zachowana tendencja malejąca, istotnie zaznaczona w wariancie B, co wskazuje na bardziej intensywną mineralizację biomasy wierzby wzbogaconej sianem łatwiej ulegającym rozkładowi oraz przekłada się na bardzo wysokie jego zużycie przez drobnoustroje (Rysunek 11, Tabela 16).

Obok węgla równie istotnym pierwiastkiem w procesie kompostowania jest azot. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż biomasa wierzby charakteryzuje się bardzo niską zawartością tego pierwiastka. Konsekwencją tego był nieprawidłowy – zbyt szeroki stosunek C/N, uniemożliwiający prawidłowy przebieg faz termicznych oraz całego procesu kompostowania. Rozpatrując przebieg jego zawartości w czasie kompostowania stwierdzono jego rosnącą tendencję, istotnie zaznaczoną w wariantach A, B i D. Komposty wzbogacone nawozem azotowym (warianty C i D) wykazywały znacznie wyższą zawartość tego pierwiastka w porównaniu do pozostałych obiektów (Rysunek 12, Tabela 16).

Istotnym wskaźnikiem dojrzałości kompostów jest stosunek C/N. W wyniku procesu kompostowania wykazano zawężenie tego stosunku. Kompost A w skład, którego wchodziły jedynie zrębki wierzby charakteryzował się bardzo wysokim stosunkiem C/N w materiale wyjściowym wynoszącym 118,24. Wartości te ponad dwukrotnie przewyższały wartości z wariantu B oraz kilkakrotnie wartości z pozostałych obiektów (Rysunek 13, Tabela 16).

Rozpatrując dynamikę zmian zawartości frakcji rozpuszczalnej 0,05M HCl można stwierdzić, iż czas kompostowania istotnie wpłynął na kształtowanie się ich udziału (Tabela 32). W rozpatrywanych wariantach doszło do podwojenia wartości

początkowej, przy czym w wariancie B stwierdzono podwójną fluktuację świadcząca o wystąpieniu fazy termofilnej w czasie przebiegu procesu kompostowania (Tabela 17).

Nieco inny wpływ czasu kompostowania można było zauważyć analizując wyniki udziału frakcji wydzielonej 0,1M NaOH, w których istotne zależności wystąpiły jedynie w wariantach A i B (Tabela 32). W badaniach wykazano ogólną tendencję wzrostową procentowego udziału frakcji CALK w stosunku do C_{org} (Tabela 18). Udział omawianej frakcji znacznie przeważał w wariancie B. Mniej korzystne warunki tlenowe panujące w pozostałych przyzmacach były przyczyną obniżonego udziału połączeń humusowych.

Przebieg udziału procentowej zawartości kwasów huminowych w stosunku do węgla organicznego oznaczał się tendencją malejącą w rozpatrywanych wariantach (Tabela 18). W obiektach B i D, w których wystąpiła faza termofilna wraz z jej zakończeniem, w wyniku zmian głównie temperatury i odczynu, doszło do znacznego spadku ich wartości. Odmienny przebieg odnotowano rozpatrując kształtowanie się udziału procentowego kwasów fulwowych w stosunku do ogólnej puli węgla organicznego (Tabela 18). Zawartość CKF wzrastała wraz z postępującym procesem kompostowania, przy czym w wariancie B i C odnotowano istotnie dodatnią korelację pomiędzy czasem kompostowania a zawartością CKF. Co więcej w obiekcie B zawartość kwasów fulwowych dominowała nad ich ilością w pozostałych wariantach. Stosunek CKH/CKF będący wypadkową kierunku przemian węgla kwasów huminowych i fulwowych w poszczególnych wariantach charakteryzował się niskimi wartościami, które w miarę upływu procesu kompostowania jeszcze uległy znacznemu zawężeniu. Wskazuje to na fakt, że procesy kompostowania prowadzą do kształtowania się substancji humusowych z przewagą kwasów fulwowych nad huminowymi.

Spośród omawianych frakcji węgla organicznego, dominującą frakcją była frakcja węgla niehydrolizującego, co zgodne jest ze stwierdzeniem Siuty (1999), który stwierdził, że węgiel niehydrolizujący w resztkach roślinnych może stanowić udział powyżej 50% węgla organicznego. Najwyższa ilość tej frakcji została odnotowana w pierwszych dniach kompostowania i wraz z upływem czasu ulegała zmniejszaniu (Tabela 19). Zmniejszeniu uległa również zawartość CKHCa w wariancie D, zaś w pozostałych obiektach zaobserwowano wzrost udziału CKHCa. W wariancie A, w którym odnotowano niższe wartości pH, udział frakcji CKHCa był najniższy (Tabela 8, Tabela 20).

Procesy humifikacji wpływają na zmiany w składzie elementarnym kwasów humusowych, co zaobserwowano w przeprowadzonym badaniu (Tabela 21 – 24). W

składzie elementarnym kwasów huminowych we wszystkich wariantach odnotowano dominację wodoru, czego nie zaobserwowano w składzie elementarnym kwasów fulwowych. W zależności od składu materiału poddawanego procesom kompostowania udział poszczególnych pierwiastków charakteryzował się różnie. Skład pierwiastkowy KH i KF wykazywał typowe różnice dla tych grup substancji humusowych, z większym udziałem węgla dla kwasów huminowych oraz tlenu dla kwasów fulwowych. Analizując rozkład stosunków atomowych kwasów huminowych stwierdzono najwyższą intensywność przemian – mineralizacji – w pierwszych dniach kompostowania, która z biegiem czasu malała prowadząc do względnej stabilizacji rozkładu w dalszych etapach procesu. Określając zaawansowanie procesu humifikacji na podstawie stopnia utlenienia wewnętrznego cząsteczek (ω) można stwierdzić, że kwasy huminowe charakteryzowały się niskim stopniem dojrzałości, co znalazło odzwierciedlenie dodatkowo w ich prostej budowie.

W prezentowanej rozprawie wyekstrahowane kwasy huminowe jak i fulwowe poddano analizie właściwości spektroskopowych, co pozwoliło na ocenę jakości substancji humusowych. Uzyskane spektrogramy poszczególnych wariantów w obrębie kwasów huminowych były do siebie zbliżone, pomimo iż różniły się intensywnością określonych długości fal (Rysunek 17). Podobne obserwacje odnotowano w przypadku kwasów fulwowych (Rysunek 18). Na podstawie obserwacji widm w podczerwieni (FTIR) substancji humusowych badanych kompostów stwierdzono różnice pomiędzy strukturami kwasów huminowych i fulwowych. Zmiany stosunku O/H oraz wykonane widma w podczerwieni wskazują na to, że rozkład samych zrębków wierzby, bez żadnych dodatków, prowadzić może do zmniejszania się udziału grup karboksylowych w drobinach kwasów fulwowych, co w konsekwencji przełoży się na obniżenie zdolności sorpcyjnych tej grupy substancji humusowych.

Rozważając przebieg zmian stosunków E_4/E_6 kwasów humusowych (Tabela 25) wykazano, iż kwasy fulwowe charakteryzowały się większą ilością związków alifatycznych w przeciwieństwie do ich zawartości w kwasach huminowych. Co więcej te pierwsze posiadały mniejszą masę cząsteczkową i dodatkowo były mniej spolimeryzowane. Obserwacja ta jest zgodna z licznymi danymi literaturowymi w tym zakresie. Wartość stosunku E_4/E_6 zarówno w kwasach huminowych jak i fulwowych była wyższa w początkowym etapie kompostowania. Wraz z upływem czasu doszło do zawężenia stosunku.

Analizie poddano widma EPR kwasów fulwowych izolowanych z kompostu A, będącego w początkowej fazie kompostowania (KF4) oraz kompostu dojrzałego (KF24)

(Tabela 26). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono 10–cio krotnie wyższe stężenie rodniaka w próbce kwasu fulwowego z kompostu będącego w końcowej fazie procesu kompostowania w porównaniu do kompostu świeżego. Świadczyć może to o wystąpieniu bardziej intensywnej humifikacji pod koniec kompostowania. Spektroskopia EPR pozwoliła na zobrazowanie kształtowania się zmian stężenia rodniaków w poszczególnych wariantach dla kwasów huminowych. Najkorzystniejszy przebieg tych zmian można było określić dla wariantu B, który jako jedyny osiągnął wszystkie, wymagane w prawidłowym procesie, fazy termiczne. W wariantcie A nie zaobserwowano zmian stężenia rodniaków.

Na podstawie oceny właściwości antyutleniających kwasów fulwowych można potwierdzić, że wariant A, zawierający biomasę wyłącznie zrębków wierzby charakteryzował się najniższym stopniem humifikacji. Procesy transformacji materii organicznej w kompostach składających się z samej wierzby nie prowadzą do ukształtowania się kwasów humusowych typowych dla substancji organicznych o wysokim stopniu przetworzenia.

Jednym z potencjalnych założeń przeprowadzonej pracy jest możliwość wykorzystania powstałych kompostów w uprawach rolniczych lub ogrodniczych. W związku z tym przeprowadzono testy biologiczne w celu oceny wzrostu i rozwoju odpowiednich roślin uprawianych na podłożu z dodatkiem badanych kompostów. Badania z wykorzystaniem nasion rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.) pozwoliły na określenie siły kiełkowania rośliny pod wpływem wodnych ekstraktów różnie dojrzałych kompostów (Rysunek 22, Rysunek 23). Na podstawie uzyskanych wyników, stwierdzono że najkorzystniejsze warunki do kiełkowania stworzono w wariantcie, w którym zastosowano wyciągi wodne z dojrzałych kompost ze zrębków wierzby wzbogaconych nawożeniem mieszanym organiczno–mineralnym (siano plus N mineralny). Zaobserwowano także zjawisko zahamowania siły kiełkowania nasion pod wpływem kompostu z dodatkiem wyłącznie azotu w formie mineralnej. Prawdopodobną przyczyną takiego zjawiska może być fakt, że dodatek azotu wyłącznie w formie mineralnej może indukować fitotoksyczność wierzby. Roślina ta w swoim składzie zawiera salicylany, które być może w dłuższym czasie procesu przemian, pod wpływem mineralnych form azotu, osłabiają kiełkowanie nasion. Zjawiska tego nie obserwowano przy dodatku azotu w formie siana. Teza ta jednak wymaga potwierdzenia w dalszych badaniach. Analizując z kolei wpływ badanych kompostów, zastosowanych w formie komponentu podłoża, na kiełkowanie nasion sałaty należy stwierdzić, że najlepsze warunki do kiełkowania

zaobserwowano w wazonie z dodatkiem kompostu wyprodukowanego z mieszanki zrębków wierzby i siana.

Kolejne doświadczenie określające wpływ różnie dojrzałych kompostów na plonowanie sałaty odmiany Królowa Majowych wykazało, iż najwydajniejszy plon uzyskano na podłożu, w którym zastosowano kompost z wariantu D (Tabela 29) – potwierdzając bardzo dobre wykorzystanie przez rośliny w dalszych etapach wzrostu, nawożenia organiczno–mineralnego. Co więcej można stwierdzić, iż rośliny lepiej rosły i rozwijały się na podłożach wzbogaconych w kompost bardziej dojrzały.

Uzyskane wskutek przeprowadzonych badań wyniki, pozwoliły na wysnucie następujących wniosków:

1. Skład mieszanki o określonych właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych zastosowany jako substrat w procesie kompostowania ma duży wpływ na przebieg transformacji składników mineralnych i materii organicznej podczas kompostowania, jak również na kształtowanie parametrów dojrzałości kompostu.
2. Spośród badanych kompostów, jedynie mieszanka zrębków wierzby z sianem (wariant B) oraz mieszanka zrębków wierzby, siana oraz dodatku azotu mineralnego (wariant D) przeszły wszystkie, wymagane do sanitacji materiału, fazy termiczne. W wariacie D faza termiczna trwała jednak zbyt krótko, aby doszło do właściwej sanitacji materiału i inicjacji dalszych transformacji materii organicznej. W wariacie A (zrębki wierzby) oraz C (zrębki wierzby plus N min), ze względu na zastosowaną mieszankę substratów, a tym samym niewłaściwy stosunek C/N, nie doszło do osiągnięcia fazy termofilnej. Biorąc pod uwagę temperaturę jako kryterium oceny dojrzałości, można stwierdzić, iż komposty w wariantach A, C i D nie osiągnęły pełnej dojrzałości.
3. Zarówno odczyn, jak i pojemność wymienna kationów nie mogą być traktowane jako jedyne i bezwzględne kryteria dojrzałości kompostu. Przy ocenie dojrzałości uzyskanych kompostów należy uwzględnić również parametry fizyczne, chemiczne i biologiczne, takie jak przebieg temperatury, stosunek C/N oraz siłę kiełkowania nasion rośliny testowej.
4. Udział poszczególnych form całkowitych makro– i mikroskładników był w największym stopniu uzależniony od składu substratu. Zawartość form

wodnorozpuszczalnych makro- i mikroskładników nie była uzależniona od czasu kompostowania.

5. Wpływ zastosowanych dodatków do kompostowania na zawartość form wodnorozpuszczalnych makro- i mikroelementów był zróżnicowany, uwarunkowany ubytkiem substancji organicznej oraz właściwościami chemicznymi pierwiastka.
6. Procesy kompostowania biomasy wierzby prowadzą do kształtowania się substancji organicznej z dużym udziałem frakcji węgla niehydrolizującego oraz z przewagą kwasów fulwowych nad huminowymi, niezależnie od zastosowanego dodatku.
7. Transformacje związków organicznych w pryzmach składających się wyłącznie ze zrębków wierzby zaznaczyły się bardzo słabo, co zaowocowało niskim stopniem humifikacji otrzymanego produktu końcowego. W pryzmach składających się z mieszanki siana i zrębków wierzby stwierdzono w drugiej części procesu kompostowania bardziej intensywne procesy transformacji wskazujące na rozwinięcie się w tym czasie procesu humifikacji, który przeważał nad procesami rozkładu.
8. Wraz z postępem czasu kompostowania następowały zmiany w budowie strukturalnej kwasów huminowych i fulwowych. Dodatek siana do zrębków wierzby wpłynął na korzystniejszy kierunek tych przemian, w porównaniu do innych wariantów. Kwasy huminowe z wariantu B charakteryzowały się najwyższym stopniem polimeryzacji, pomimo niskiej ich dojrzałości.
9. Procesy transformacji zachodzące w pryzmach składających się wyłącznie ze zrębków wierzby mogą prowadzić do tworzenia się kwasów humusowych o mniejszej ilości grup funkcyjnych, co potwierdza konieczność stosowania dodatku azotu do kompostowanej biomasy.
10. Wśród badanych kompostów najbardziej optymalnym wariantem, który mógłby być rozpatrywany jako komponent podłoża pod uprawę roślin, jest wariant B, jednakże z powodu przekroczenia dopuszczalnej granicy zawartości Cd, nie spełnia ustawowych kryteriów odnoszących się do nawozów.
11. Dodatek nawozu azotowego wyłącznie w formie mineralnej do zrębków wierzby przy produkcji kompostów może mieć negatywny wpływ na kiełkowanie nasion.

6. WYKAZ FOTOGRAFII, RYSUNKÓW I TABEL

- Fotografia 1. Założenie doświadczenia a). wierzba wymieszana z sianem, b). zastosowany nawóz, c). widok na przyzmy kompostowe (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Fotografia 2. Wydzielanie kwasów huminowych i fulwowych a). sączenie roztworów b). gotowe przesącza (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Fotografia 3. A). oczyszczanie kwasów fulwowych na kolumnach XAD–8 b). liofilizacja (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Fotografia 4. Szalki Petriego z wysianymi nasionami rzeżuchy. Pozostałe próbki wykonano analogicznie (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Fotografia 5. Doświadczenie wazonowe z wykorzystaniem sałaty odm. Królowa Majowych. Zdjęcie wykonane po 5 dniach od dnia założenia doświadczenia (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Fotografia 6. Zdjęcie przedstawiające rośliny sałaty w dniu jej rozsadzenia (fot. Kałuża–Haładyn A.)
- Rysunek 1. Podział materii organicznej (Drozd i in. 2002a)
- Rysunek 2. Model struktury kwasów fulwowych, Buffle (1977)
- Rysunek 3. Model struktury kwasów huminowych: a). Stevenson (1994); b). Davies i Ghabbour (2001)
- Rysunek 4. Wykresy widm UV–VIS próbek kwasów huminowych (HA) próchnic gleb leśnych o wyższym stopniu humifikacji (3C–C i 3BMNF) w porównaniu do HA próchnic o niższym stopniu humifikacji (1CNF i 1C–C) (Jamroz i in. 2014)
- Rysunek 5. Zmiany parametru g podczas procesu kompostowania (Jerzykiewicz i in. 1999, Jerzykiewicz 2004)
- Rysunek 6. Poglądowe widma ^{13}C CP MAS NMR kompostów o różnym stopniu dojrzałości (Jerzykiewicz 2004)
- Rysunek 7. DPPH: a). rodnik, b) forma zredukowana (Bletsa i in. 2015)
- Rysunek 8. Widmo absorpcji roztworu DPPH
- Rysunek 9. Absorbancja przy długości fali 516 nm
- Rysunek 10. Zmiany temperatury podczas kompostowania odpadów w różnie dojrzałych kompostach
- Rysunek 11. Zmiany zawartości C_{org} podczas kompostowania zrębków wierzby

- Rysunek 12. Zmiany zawartości N_{og} podczas kompostowania zrębków wierzby
- Rysunek 13. Zmiany stosunku C/N podczas kompostowania zrębków wierzby
- Rysunek 14. Zmiany zawartości CKH w różnie dojrzałych kompostach
- Rysunek 15. Zmiany zawartości CKF w różnie dojrzałych kompostach
- Rysunek 16. Zmiany CKH/CKF w różnie dojrzałych kompostach
- Rysunek 17. Widma IR kwasów huminowych wyekstrahowanych z kompostów w różnej fazie dojrzałości: a) wariant A, b). wariant B, c). wariant C, d). wariant D.
- Rysunek 18. Widma IR kwasów fulwowych wyekstrahowanych z kompostów w różnej fazie dojrzałości: a) wariant A, b). wariant B, c). wariant C, d). wariant D.
- Rysunek 19. Widmo EPR proszkowe kwasu fulwowego z kompostu świeżego (KF4) oraz z kompostu dojrzałego (KF24)
- Rysunek 20. Zmiany stężeń spinów kwasów huminowych różnie dojrzałych kompostów
- Rysunek 21. Wygaszanie wzorcowego rodnika (DPPH) w różnych wariantach kompostowania zrębków wierzby w różnych fazach dojrzałości a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D. (1,2..6 – faza dojrzałości)
- Rysunek 22. Ilość skielkowanych nasion po 48h podana w %
- Rysunek 23. Ilość skielkowanych nasion po 72h podana w %
- Rysunek 24. Rozwój rośliny kontrolnej (góra po lewej) oraz uprawianej na podłożu po 167 dniach kompostowania wariant D (góra po prawej) i wariant B (środek dół) po upływie 16 dni od momentu założenia doświadczenia
- Tabela 1. Porównanie procesów spalania zrębków wierzby i mialu węglowego (Miluniec 2001)
- Tabela 2. Substancje zapachowe powstające w czasie kompostowania odpadów (Sówka i in. 2014)
- Tabela 3. Skład elementarny kwasów humusowych (Gomółka i Szaynok 1997)
- Tabela 1. Masy naważek oraz stężenia kwasów fulwowych.
- Tabela 5. Stężenia roztworów kwasu kawowego
- Tabela 6. Schemat doświadczenia wazonowego
- Tabela 7. Zmiany wilgotności w różnie dojrzałych kompostach
- Tabela 8. Zmiany pH oznaczone w H_2O i KCl w poszczególnych kompostach o różnym stopniu dojrzałości
- Tabela 9. Zmiana wartości pojemności wymiennej kationów w poszczególnych kompostach o różnym stopniu dojrzałości

- Tabela 10. Zmiany zawartości form całkowitych wybranych makroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 11. Zmiany zawartości wodnorozpuszczalnych form wybranych makroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 12. Udział procentowy wodnorozpuszczalnych form wybranych makroskładników w stosunku do ich form całkowitych w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 13. Zmiany zawartości form całkowitych wybranych mikroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 14. Zmiany zawartości wodnorozpuszczalnych form wybranych mikroskładników w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 15. Udział procentowy wodnorozpuszczalnych form wybranych mikroskładników w stosunku do ich form całkowitych w różnych fazach dojrzałości kompostów
- Tabela 16. Zmiany zawartości C, N oraz zmiany stosunku C/N w różnie dojrzałych kompostach
- Tabela 17. Zmiany procentowej zawartości frakcji wydzielonej 0,05M HCl w stosunku do C_{org} w różnie dojrzałych kompostach
- Tabela 18. Zmiany procentowej zawartości frakcji wydzielonej 0,1M NaOH w stosunku do C_{org} w różnie dojrzałych kompostach.
- Tabela 19. Zmiany udziału frakcji węgla niehydrolizującego w różnie dojrzałych kompostach z wierzby
- Tabela 20. Zmiany CKH związanego z Ca w różnie dojrzałych kompostach
- Tabela 21. Zmiana składu pierwiastkowego kwasów huminowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów wyrażone w procentach atomowych
- Tabela 22. Zmiana wartości stosunków atomowych kwasów huminowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów
- Tabela 23. Zmiana składu pierwiastkowego kwasów fulwowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów wyrażone w procentach atomowych
- Tabela 24. Zmiana wartości stosunków atomowych kwasów fulwowych podczas procesu kompostowania wierzby z uwzględnieniem poszczególnych wariantów

- Tabela 25. Zmiany stosunków E_4/E_6 kwasów huminowych i fulwowych w różnie dojrzałych kompostach
- Tabela 26. Parametry EPR kwasów fulwowych ekstrahowanych z kompostów z wierzby – wariant A; AKF4 – kompost świeży; AKF24 – kompost dojrzały
- Tabela 27. Zawartość związków polifenolowych ogółem (w przeliczeniu na kwas kawowy).
- Tabela 28. Procent przereagowanego rodnika po 5 minutach reakcji (inhibicja obliczona na podstawie wzoru podanego w Metodyce)
- Tabela 29. Świeża masa roślin sałaty uprawianej na podłożu z dodatkiem różnie dojrzałych kompostów. Plon względny obliczony dla wariantów po 167 dniach kompostowania
- Tabela 30. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami fizyko–chemicznymi w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości
- Tabela 31. Współczynniki korelacji między parametrami fizykochemicznymi a zawartością wodorozpuszczalnych form wybranych makro– i mikroskładników w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości
- Tabela 32. Współczynniki korelacji między parametrami fizykochemicznymi a zawartością poszczególnych frakcji materii organicznej w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości
- Tabela 33. Współczynniki korelacji między wybranymi parametrami fizykochemicznymi materii a właściwościami materii organicznej w kompostach z udziałem wierzby o różnym stopniu dojrzałości

7. BIBLIOGRAFIA

- Abbt–Braun G., Frimmel F. H., Chen Y., Chefetz B., Hadar Y. 2001. Transformation of organic matter to humic substances in composted municipal solid waste. [W:] *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters*. Red. Swift R. S., Spark K. M. IHSS 2001, 187–194.
- Adani F., Genevini P. L., Tambone F., 1995. A new index of organic stability. *Compost Science & Utilization*, 3, 2:25–37.
- Adani F., Genevini P. L., Gasperi F., Tambone F., 1999. Composting and Humification, *Compost Science & Utilization*, 7:1, 24–33.
- Agnew J.M., Leonard J.J., 2003. The physical properties of compost. *Compost Science and Utilization*. 1, 238–264.
- Aleksandrova L.N., 1980. *Organiczeskoje wieszczestwa poczwy I procesy jego transformacji*. Nauka, Leningrad.
- Alvarenga P., Palma P., Mourinha C., Farto M., Dôres J., Patanita M., Cunha–Queda C., Natal–da–Luz T., Renaud M., Sousa J.P., 2017. Recycling organic wastes to agricultural land as a way to improve its quality: A field study to evaluate benefits and risk. *Waste Management* 61, 582–592.
- Amir S., Abdelilah J., Mohamed E.G., Winterton P., Hafidi M., 2010. Structural study of humic acids during composting of activated sludge–green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3): 524–529.
- Arancon N.Q., Edwards C.A., Bierman P., Welch C., Metzger J.D., 2004. Influences of vermicomposts on field strawberries: 1. Effects on growth and yields. *Bioresource Technology*, 93: 145–153.
- Aritola–Fortuny J., Fuller W.H., 1982. Phenols in municipal solid wastes leachates and their attenuation by clay soils. *Soil Science*, 133(4): 218–227.
- Ayuso M., Hernandez T., Garcia C., Pascual J. A. 1996. Biochemical and chemical – structural characterization of different organic materials used as manure *Bioresource Technology* 57: 201–207.
- Baffi, C., Dell’Abate, M. T., Nassisi, A., Silva, S., Benedetti, A., Genevini, P. L., Adani, F., 2007. Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(6): 1284–1293.
- Baldock J.A., Nelson P.N., 1996. Soil organic matter: [W:] *Handbook of soil science*, Sumner M.E. (Red.): Taylor and Francis Group, Boca Raton. London, New York, B. 25–71.

- Banach–Szott M., Dębska B., 2008. Content of Phenolic Compounds in Fulvic and Humic Acid Fractions of Forest Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 17(4): 463–472.
- Baran S., Turski R., 1995. Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów. Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Lublin.
- Baran S., Domżał H., Słowińska–Jurkiewicz A., Kwiecień J., Prangal J., 1996. Wpływ osadu ściekowego na wodno–powietrzne właściwości gleby piaszczystej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 437: 53–60.
- Barral, M.T., Paradelo R., 2011a. A review on the use of phytotoxicity as a compost quality indicator. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* 5(2): 36–44.
- Barral M.T., Paradelo R., 2011b. Trace elements in compost regulation: The case of Spain. *Waste Management*, 31 (3), 407–410.
- Becher M., Symanowicz B., Jaremko D., Trzcińska E., 2018. Chemical composition of compost from municipal waste in the context of use as fertilizer. *Acta Agrophysica*, 25(3): 329–341.
- Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojaska U., Prusinkiewicz Z., 2005, *Badania ekologiczno–gleboznawcze*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Beffa T., Blanc M., Marilley L., Frischer J. L., Lyon F., Arago M., 1996. Taxonomic and Metabolic Microbial Diversity During Composting. [W:] *The Science of Composting* Red. Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Wienheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 149–161.
- Bekier J., 2007. Transformacja i recykling materii organicznej oraz składników mineralnych podczas kompostowania odpadów komunalnych. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
- Bekier J., Drozd J., Jamroz E., Jarosz B., Kocowicz A., Walenczak K., Weber J., 2014. Changes in selected hydrophobic components during composting of municipal solid wastes. *Journal of Soils and Sediments*, 14: 305–311.
- Bernal M.P., Navarro A.F., Roig A., Cegarra J., Garcia D., 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils* 22: 141–148.
- Bletsa E., Stathi P., Dimos K., Louloudi M., Deligiannakis Y., 2015. Interfacial Hydrogen Atom Transfer by nanohybrids based on Humic Acid Like Polycondensates. *Journal of Colloid and Interface Science* 455, 163–171.

- Boguta P., Sokołowska Z., 2014. Statistical relationship between selected physicochemical properties of peaty–muck soils and their fraction of humic acids. *International Agrophysics*, 28, 269–278.
- Brand–Williams W., Cuvelier M.E., Berset C., 1995. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28, 25–30.
- Buckau G., Hooker P., Moulin V., et al., 2000. Versatile components of plants, soils and water. [W:] Ghabbour E.A. and Davies G. (Red.): *Humic Substances*, RSC, Cambridge.
- Buffle J.A.E., 1977. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. [W:] *Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquee de A.G.H.T.M., l'Universite d'Orsay*, 3–10.
- Bufo S.A., Latrofa A., Brunetti G. 1994. Infrared and nuclear magnetic resonance spectra of soil organic matter fractions extracted through electro–ultrafiltration [W:] *Humic Substances in the Environment and Implication on Human Health* (Red.) Senesi N., Miano T.M., Elsevier, 245–250.
- Bulletin of the International Union of Soil Sciences*. (Red.) Blum W. E. H., IUSS No 102, 2002/2, Vienna 2002, 22–23.
- Bustamante M.A., Peredes C., Marhuenda–Egea F.C., Perez–Espinosa A., Bernal M.P., Moral R., 2008. Co–composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. *Chemosphere*, 72: 367–381.
- Castaldi P., Alberti G., Merella R., Melis P., 2005. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Management* 25: 209–213.
- Chanyasak V., Kubota H., 1981. Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as measure of composting degradation. *Journal of Fermentation Technology*, 59(3): 215–219.
- Chanyasak V., Katayana A., Hirai F.M. Mori S., Kubota H., 1983. II. Growth inhibitory factors and assesment of degree of maturity by org–C/org–N ratio of water extract. *Soil Science and Plant Nutrition* 29(3): 215–219.
- Chefetz B., Hatcher P. G., Hadar Y., Chen Y., 1996. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality* 25:776–785.

- Chefetz B., Chen Y., Hadar Y., 1998a. Water extractable components released during composting of municipal solid waste. *Acta Horticultural*, 469: 111–119.
- Chefetz B., Hader Y., Chen Y., 1998b. Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 26:172–179.
- Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41 (2): 351–358.
- Chen Y., Inbar Y., 1993. Chemical and spectroscopical analyses of OM transformations during composting in relation to compost maturity. [W:] *Science and Engineering of Composting*. Red.. Hoitink H. A. J, Keener H. M. Renaissance Publications, Worthington, OH, 551–600.
- Chen Y., Chefetz B., Hadar Y., 1996. Formation and properties of humic substance originating from composts. [W:] de Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. (Red.) *The Science of Composting Blackie Academic and Professional*, London, 382–393.
- Chen Y., Chefez B., Adani F., Genevini P., Hadar Y., 1997. Organic matter transformation during composting of municipal solid wastes. [W:] *The role of humic substances in the ecosystem and in environmental protection*, Drozd J., Gonet S.S., Senesi N., Weber J. (Red.). *Proceedings International Humic Substances Society*, Wrocław, 795–804.
- Chen Y., 2003. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis studies of solid organic waste composts. *Compost Science and Utilization* 11(2): 152–168.
- Chen L., Moore A., de Haro–Marti M.D., 2012. *Dairy Compost Production and Use in Idaho: On–Farm Composting Management*, CIS.
- Choińska A., Sobolczyk J., Rodziewicz A., 2011. Kompostowanie odpadów keratynowych z przetwórstwa mięsnego i drobiowego. *Informator masarski*, 7: 20–26.
- Chwastowska J., Skalmowski K. 1993. Metale ciężkie i formy ich występowania w kompostach z odpadów miejskich uzyskanych według technologii DANO w Warszawie. *Archiwum Ochrony Środowiska* 3–4, 1993.
- Ciechanowicz W., 2001. *Bioenergia a energia jądrowa*. Wyższa Szkoła Informatyki Stosowanej i Zarządzania. Warszawa, 350.

- Ciećko Z., Harnisz M., Najmowicz T., 2001. Dynamika zawartości węgla i azotu w osadach ściekowych podczas ich kompostowania. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 475: 253–262.
- Cisowski W., Dembinska–Migas W., Majewska E., 1997. Oznaczanie salicylanów po hydrolizie alkalicznej i salicyny przed hydrolizą w tabletkach z kory wierzby – Salicortex (Labofarm). *Herba Polonica*, 43(2), 150–153.
- COM(2002)179, final, Brussels, Communication for the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Thematic Strategy for Soil Protection.
- Conte P., Berns A.E., 2008. Dynamics of cross polarization in solid state nuclear magnetic resonance experiments of amorphous and heterogeneous natural organic substances. *Analytical Sciences* 24, 1183–1188.
- Czyżyk R., Kozdraś M., Sieradzki T., 2002. Wartość nawozowa kompostów z osadów ściekowych i słomy. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 484(1): 117–124.
- Czyżyk F., Rajmund A., 2009. Straty azotu podczas pryzmowego kompostowania osadu ściekowego z odpadami roślinnymi. *Woda–Środowisko–Obszary Wiejskie*, t 9 z. 3 (27): 29–37.
- Davies G., Ghabbour E.A., 2001. Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *Journal of Chemical Education*, 78(12), 1609–1614.
- de Bertoldi M., Vallini G., Pera A., 1983. The biology of composting a review. *Waste Management and Resources*, 1, 157–176.
- de Bertoldi M., Vallini G., Petra A. 1984. Technological aspects of composting including modelling and microbiology. [W:] *Composting of agricultural and other wastes. Proceedings of a CEC seminar*, Oxford.
- de Nobili, M., F. Petussi, 1988. Humification index as evaluation of the stabilization degree during compost. *Journal of Fermentation Technology*, 66: 557–583.
- Dembek W., Oświt J., Szewczyk M., 1999. Mokradła Polski – czym są obecnie? Aktualna problematyka ochrony mokradeł. *Wyd. IMUZ Falenty*: 29–38.
- Dębska B., Maciejewska A., Kwiatkowska J. 2002. The effect fertilization with brown coal on Haplic Luvisol humic acids. *Rostlinna Vyroba*, 48(1): 33–39.
- Dębska B., 2003. Rola resztek roślinnych w kształtowaniu żyzności gleb. [W:] *Substancje humusowe w glebach i nawozach* (Red. Dębska B., Gonet S.S.). *Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych*, Wrocław, 105–120.

- Dębska B., 2004. Właściwości substancji humusowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy nr 110. Akademia Techniczno–rolnicza, Bydgoszcz. 108.
- Diaz–Burgos M.A., Polo A., Calcinai M., Masciandaro G., Ceccanti B., 1994. Use of pyrolysis–gas chromatography to evaluate sludge humification, [W:] Senesi N., Miano T.M. (Red.), Humic substances in the Global Environment and Implications on Human Health, Amsterdam, Elsevier, 1285–1289.
- Domeizel M., Khalil A., Prudent P., 2004. Up spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource Technology* 94, 177–184.
- Droussi Z., D’Orazio V., Hafidi M., Ouattmane A., 2009. Elemental and spectroscopic characterization of humic–acid–like compounds during composting of olive mill by–products. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1289–1297.
- Drozd J., Licznar M., Patorczyk–Pytlik B., Rabikowska B., 1996a. Zmiany w składzie chemicznym kompostów z odpadów miejskich w czasie kompostowania. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 437: 123–130.
- Drozd J., Licznar M., Weber J., Licznar S.E., 1996b. Chemiczne indeksy dojrzałości kompostów produkowanych z odpadów miejskich. *Zeszyty Naukowe Postępów Nauk Rolniczych*: 437, 139–146.
- Drozd J., Jamroz E., Licznar M., Licznar S.E., 1997a. Elemental composition of fulvic and humic acids during composting of municipal wastes. [W:] Drozd J., Gonet S.S., Senesi N., Weber J. (Red.) *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection. IHSS–PTSH*, 847–853.
- Drozd J., Jamroz E., Licznar M., Licznar E., Weber J. 1997b. Organic Matter Transformation and Humic Indices of Compost Maturity Stage During Composting of Municipal Solid Waste [W:] *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*. (Red.) Drozd J., Gonet S. S., Senesi N., Weber J. *Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych*, Wrocław: 855–861.
- Drozd J., Jezierski A., Licznar M., Licznar E., Weber J. 1999. Widma w podczerwieni i skład elementarny kwasów huminowych w różnych fazach dojrzałości kompostów produkowanych z odpadów miejskich. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin 1999*, 75–80.
- Drozd J., Jezierski J., Licznar M., Licznar S., 2000. IR spectra and analysis of humic acids isolated from municipal composts in different stages of maturity. *Humic substances in the environment. An International Journal* 2, 11–15.

- Drozd J., Chen Y., Jamroz E., Licznar M., 2001. Characteristic of humic substances during composting of municipal solid waste [W:] Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters. (Red.) Swift R.S. and Spark K.M.. IHSS, Adelaide, 175–179.
- Drozd J., Licznar M., Licznar S.E., Weber J., 2002a. Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii. Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Wrocław, 210.
- Drozd J., Licznar M., 2002b. Wpływ uwilgotnienia odpadów miejskich na zawartość różnych form makroelementów. *Acta Agrophysica* 70: 107–116.
- Drozd J., Kita W., Licznar M., Bekier J., Jamroz E. 2003a. Wpływ różnej dojrzałości kompostów z odpadów miejskich na kiełkowanie i wzrost *Lepidium sativum* L. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 493, 741–748.
- Drozd J., Licznar M., Jamroz E., Bekier J., 2003b. Próchniczne indeksy dojrzałości kompostów. [W:] Substancje humusowe w glebach i nawozach. Praca zbiorowa pod redakcją Bożeny Dębskiej i Sławomira S. Goneta. Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, Wrocław, 75–94.
- Drozd J., Licznar M. 2004a. Zmiany właściwości fizycznych i fizykochemicznych podczas kompostowania odpadów komunalnych w różnych warunkach. W: Komposty z odpadów komunalnych– produkcja wykorzystanie i ich wpływ na środowisko. (Red.) Drozd J., PTSH, Wrocław 2004, 120–129.
- Drozd J., Licznar M. 2004b. Zmiany makro– i mikroskładników w czasie kompostowania odpadów komunalnych w różnych warunkach wilgotnościowych i przy różnym dodatku mocznika. W: Komposty z odpadów komunalnych– produkcja wykorzystanie i ich wpływ na środowisko. (Red.) Drozd J., PTSH, Wrocław 2004, 151 – 170.
- Drozd J., Licznar M. 2004c. Przemiany form azotu w procesie kompostowania odpadów komunalnych w różnych warunkach uwilgotnienia i przy różnym dodatku mocznika. W: Komposty z odpadów komunalnych– produkcja wykorzystanie i ich wpływ na środowisko. (Red.) Drozd J., PTSH, Wrocław 2004, 141–150.
- Drozd J., Licznar M., Bekier J., 2009. Estimation of maturity of composts from municipal waste on the basis of quality of humus compounds and various forms of nitrogen (w języku polskim). *Roczniki Gleboznawcze.*, 60(3), 67–74.
- Dubas J.W., Grzybek A., Kotowski W., Tomczyk A., 2004. Wierzba energetyczna– uprawa i technologie przetwarzania. Wyższa Szkoła Ekonomii i Administracji w Bytomiu, Bytom, ss. 138.

- Dziadowiec H., 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 411:269–282.
- Dziadowiec H., Gonet S.S., 1999. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. *Prace Komisji Naukowych Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego. Komisja Chemii Gleb Zespół Materii Organicznej Gleb*, 2(16): 120.
- Dziadowiec H., 2004. Procesy przekształceń glebowej materii organicznej. [W:] Renata Bednarek, Helena Dziadowiec, Urszula Pokojska, Zbigniew Prusinkiewicz: *Badania ekologiczno–gleboznawcze*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2004, 141–144.
- Eusufzai M.K., Deb S.K., Maeda T., Fujii K., 2013. Mass loss and C and N release from decomposing fresh and composted residues as affected by cold climate conditions. *Environment and Nature Resources, Research* 3:116.
- Fang G, Zhu C, Dionysiou DD, Gao J, Zhou D., 2015. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: implications to diethyl phthalate degradation. *Bioresources Technology*, 176: 210–217.
- Fernández F.J., Sánchez-Arias V., Villaseñor J., Rodríguez L., 2008. Evaluation of carbon degradation during co-composting of exhausted grape marc with different biowastes. *Chemosphere*, 73(5): 670–677
- Fisher K., 1996. Environmental impact of composting plants. [W:] *The Science of Composting*, (Red.) Bertoldi M., Sequi P, Lemmes B., Papi T. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 81–86.
- Flaig W., Schobinger H., Deuel H., 1959. Umwandelung von Lignin in Huminsäuren bei der Verrottung von Weizenstroh. *Chem. Ber.* 92: 1973–1982.
- Flis–Bujak M., Baran S., Żukowska G., 1997. Characteristics of humus substances of variously composted organic materials. [W:] Drozd J., Gonet S.S., Senesi N., Weber J. (Red.) *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*. IHSS–PTSH, 865–868.
- Flis–Bujak M., Żukowska G., 2001. Właściwości kwasów huminowych wydzielonych z gleby lekkiej użyźnianej wermikompostem z osadu ściekowego. *Acta Agrophysica*, 56.
- Foti M.C., 2015. Use and Abuse of the DPPH. Radical, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(40), 8765–8776.

- Fründ R., Lüdemann H.D., González-Vila F.J., Almendros G., Del Rio J.C., Martin F. 1989. Structural differences between humic fractions from different soil types as determined by FT-IR and ¹³C NMR studies. *Science of the Total Environment*, 81/82: 187–194.
- Fukushima M., Yamamoto K., Ootsuka K., Komai T., Aramaki T., Ueda S., Horiya S., 2009. Effects of the maturity of wood waste compost on the structural features of humic acids. *Bioresource Technology*, 100, 791–797.
- Garcia C., Hernandez T., Costa F., Ayuso M., 1992. Evaluation of the maturity of municipal waste compost using simple chemical parameters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 23(13&14): 1501–1512.
- Garcia D., Cegarra J., Roig A., Abad M., 1994. Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresources Technology*, 47: 103–106.
- Gawrońska G., Gawroński K., 2016. Metoda szacunku potencjalnych efektów Ekologicznych pozyskania energii biomasy drewna wierzby energetycznej na przykładzie polski. *Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumiectus*, 15(4): 5–16.
- Ge B., McCartney D., Zeb J., 2006. Compost environmental protection standards in Canada. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(3): 221–234.
- Gea T., Barrena R., Artola A., Sanchez A., 2007. Optimal bulking agent particle size and usage for heat retention and disinfection in domestic wastewater sludge composting. *Waste Management*. 27(9): 1108–1116.
- Gersende B., Dou S., Peakman T., Lichtfouse E. 2008. Identification of bound alcohols in soil humic acids by GC-MS". *European Journal of Mass Spectrometry*, 6: 439–444.
- Gilmour C.M., Broadbent F.E., Beck S.M., 1977. Recycling of carbon and nitrogen through land disposal of various wastes. *Soils for management of organic wastes and wastewaters*.(Elliot, E.F.a. Stevenson F.J. (Red.)). ASA, CSSA, SSSA, Madison, 172–194.
- Golueke C.G., 1977. *Biological Reclamation of Solid Wastes*, Rodale Press, Emmaus, PA, 50–53.
- Gomółka E., Szaynok A., 1997. *Chemia wody i powietrza*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

- Gondek K., Kopeć M., 2012. Zawartość wybranych makro i mikroelementów w przekompostowanych komunalnych odpadach biodegradowalnych. *Acta Agrophysica*, 19(3), 527–538.
- Gondek K., Baran A., Kopeć M., 2014. The effect of low-temperature transformation of mixtures of sewage sludge and plant materials on content, leachability and toxicity of heavy metals. *Chemosphere* 117, 33–39.
- Gonet S., Dębska B., 1993: Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 411, 241–248.
- Gonet S.S., Dębska B., 1998. Properties of humic acids developed during humification process of post-harvest plant residues. *Environment International*, 24(5/6): 603–608.
- Gonet S.S., 2004. Problemy ochrony zasobów materii organicznej gleb – uwarunkowania i rekomendacje. *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*. Akademia Rolnicza, Szczecin: 7–14.
- Gonet S.S., 2007. Ochrona zasobów materii organicznej gleb, [W:] *Rola materii organicznej w środowisku*, (Red.) S.S. Gonet, M. Markiewicz, Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, Wrocław: 7–29.
- Gonet S., Smal H., Chojnicki J. 2015. Właściwości chemiczne gleb [W:] *Gleboznawstwo*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, 189–200.
- González-Vila F.J., Almendros G., Madrid F., 1999. Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. *Science of The Total Environment*, 236 (1–3): 215–229.
- Goyal S., Dhull K., Kapoor K.K., 2005. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. *Bioresource Technology* 96: 1584–1591.
- Greinert H., Łyduch L., Niedźwiecki E., Zabłocki Z., 1975: Wpływ obniżenia poziomu wody gruntowej na właściwości gleb i zbiorowiska roślinne terenów przyległych do elektrowni „Dolna Odra”. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 169: 135–142.
- Gu W., Zhang F., Xu P., Tang S., Xie K., Huang X., Huang, Q., 2011. Effects of sulphur and thiobacillus thioparus on cow manure aerobic composting. *Bioresource Technology*, 102(11): 6529–6535.

- Główny Urząd Statystyczny, 2013. Rocznik Statystyczny Województw. Energia ze źródeł odnawialnych, Warszawa.
- Harada Y., Inoko A., 1980a. The measurement of the cation–exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. *Soil Science and Plant Nutrition* 26(1): 127–134.
- Harada Y., Inoko A., 1980b. Relationship between cation exchange capacity and degree of maturity of city refuse composts. *Soil Science Plant Nutrition* 26: 353–362.
- Hargitai L., 1994. Biochemical transformation of humic substances during humification related to their environmental functions. *Environment International*. 20, 43–48.
- Haug R.T. 1995. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- He X.T., Traina S.J., Logan T.J., 1992. Chemical properties of municipal solid waste composts. *Journal of Environmental Quality*, 21: 318–329.
- Hernandez T., Garcia C., Pascual J.A., Moreno J.L., 2001. Humic acids from various organic wastes and more traditional organic matter: Effect on plant growth and nutrient absorption. *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters. Proceeding of the 9th International Conference of the International Humic Substances Society University of Adelaide, Adelaide, Australia, 21 st–25st September 1998.* (Red.) R.S. Swift and K.M. Spark.
- Hertkorn N., Claus H., Schmitt–Kopplin P.H., Perdue E.M., Filip Z., 2002. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms, *Environmental Science and Technology*, 36: 4334–4345.
- Higa T., 1998. Effective Microorganisms, concept and recent advances in technology. *Proc. Conf. on Effective Microorganisms for a sustainable agriculture and environment. 4th International Conference on Kyusei Nature Farming, Bellingham – Washington.* 247–248.
- Hoitink H.A.J, Stone A.G, Han D.Y., 1997. Suppression of plant diseases by composts. *Hortscience* 32: 184–187.
- Holm U., 1969. Untersuchungen zur gesteuerten Rotte von mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminiertem Altholz. *Dissertation, TU Dresden*, 1–179.

- Horiuchi J.I., Ebie K., Tada K., Kobayashi M., Kanno T. 2003. Simplified method of estimation of microbial activity in compost by ATP analysis. *Bioresources Technology*, 86: 95–98.
- Hortensine C.C., Rothwell D.F., 1973. Pelletized municipal refuse compost as a soil amendment and nutrient source for sorghum. *Journal of Environmental Quality*, 2: 343–345.
- Huang G.F., Wong J.W.C., Wu Q.T., Nagar B.B., 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust, *Waste Management*, 24, 8: 805–813.
- Hue N.V., Liu J., 1995. Predicting compost stability. *Compost Science and Utilization*, 3: 8–15.
- Iannotti D.A., Pang T., Toth B.L., Elwell D.L., Keener H.M., Hoitink H.A.J., 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost Science & Utilization*, 1(3): 52–65.
- Inbar Y., Chen Y., Haal dar Y. 1990. Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1316–1323.
- Jamroz E. 1999. Zmiany elementów żyzności gleb w warunkach stosowania kompostów produkowanych z odpadów miejskich. Praca doktorska.
- Jamroz E., 2000. Wykorzystanie kompostowanych odpadów miejskich, jako komponentów podłoży ogrodniczych. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej Wrocław*, 77, 396: 9–27.
- Jamroz E., Drozd J., Licznar M., Weber J., 2004. Wpływ nawożenia gleb kompostami z odpadów komunalnych (KOM) na wysokość i jakość plonu, [W:] *Komposty z odpadów komunalnych, produkcja, wykorzystanie i wpływ na środowisko*. Praca zbiorowa J. Drozd (Red.), *Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych*, 235–254.
- Jamroz E., Jerzykiewicz M., Weber J., A. Medyńska-Juraszek A., Ćwieląg-Piasecka I., Bekier J., 2014. UV–VIS spectroscopic properties of humic acids from the rusty soils under *Pinus silvestris* natural forest and managed by clear-cutting. [W:] *Natural organic matter structure – dynamics, innovative applications*. Deligiannakis Y., Konstantinou I. (Red.) 264–265. wyd. IHSS.
- Jamroz E., Bekier J., Medyńska-Juraszek A., Kałuża-Haładyn A., Ćwieląg-Piasecka I., Bednik M., 2020. The contribution of water extractable forms of plant nutrients to evaluate MSW compost maturity: a case study. *Scientific Reports*, 10(1).
- Jaroszyńska J., Mamełka D., Skalmowski K., Wolska K., 1999. Właściwości technologiczne odpadów komunalnych oraz jakość kompostu z kompostowni DANO

- w Warszawie. [W:] Materiały I Konferencji Naukowo–Technicznej „Kompostowanie i użytkowanie kompostu”, Puławy–Warszawa, 16–18.06.1999, (Red.) J. Siuta, G. Wasiak, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Warszawa, 75–80.
- Jerzykiewicz M., Drozd J., Jezierski A., 1999. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. *Chemosphere* 92: 253–268.
- Jerzykiewicz M., Jezierski A., Czechowski F., Drozd J. 2001. Electron paramagnetic resonance studies on compost maturation and the stable radicals in humic acids from compost and brown coal. [W:] *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters*. (Red.) Swift R. S., Spark K. M., IHSS 2001, 167–174.
- Jerzykiewicz M., 2004. Analizy metod badań dojrzałości kompostów. [W:] *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*. Akademia Rolnicza w Szczecinie, 35–45.
- Jezierski A., Drozd J., Jerzykiewicz M., Chen Y., Kaye K.J., 1998. EPR in the environment Control: copper complexes and free radicals in soil and municipal solid waste compost, *Applied Magnetic Resonance*, 14, 275–282.
- Jędrzak A., 2008. Kompostowanie. [W:] *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 198–219.
- Jimenez E. I., Garcia V. P., 1992. Determination of maturity indices for city refuse compost. *Agric. Ecosystems Environment*, 38: 331–343.
- Johansson M.B., 1994. Decomposition rates of Scots pine needle and litter related to site properties, litter quality and climate. *Canadian Journal of Forest Research* 24(9): 1771–1781.
- Johansson M.B., 1995. The chemical composition of needle and leaf litter from Scots pine, Norway spruce and white birch in Scandinavian forest. *Forestry* 68(1), 49–62.
- Johnson O., More D., 2009. *Drzewa*. Warszawa: Multico. 170.
- Kabała., Karczewska A., Kozak M., 2010. Produktywność roślin energetycznych do rekultywacji i zagospodarowania gleb zdegradowanych, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Rolnictwo* XCVI, nr 576, s. 98.
- Kałuża–Haładyn A., Jamroz E., Bekier J., 2018. The dynamics of some physical and physico–chemical properties during composting of municipal solid wastes and biomass of energetic plants. *Soil Science Annual*, 69(3): 155–159.

- Kałuża-Haładyn A., Jamroz E., Bekier J., 2019. Humic substances of differently matured composts produced from municipal solid wastes and biomass of energetic plants. *Soil Science Annual*, 70(4): 292–297.
- Keener H.M., Dick W.A., Hoitink H.A.J., 2000. Composting and beneficial utilization of composted by-product materials. [W:] Dick, W.A. (Red.), *Land Application of Agricultural, Industrial and Municipal By-Products*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, 315–341.
- Kęcki Z., 1992. *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kedare S.B., Singh R.P., 2011. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assai. *Journal of Food Science and Technology*, 48(4), 412–422.
- Kirchmann H., Lundvall A., 1998. Treatment of solid manures: identification of low NH₃ emission practices. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51: 65–71.
- Knicker H., Hischer A., Gonzales-Vila F.J., Almendros G.A., 2008. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires. *Organic Geochemistry*, 39, 935–939.
- Kocabagli N., Alp M., Acar N., Kahraman R., 2002. The effects of dietary humate supplementation on broiler growth and carcass yield. *Poultry Science*. 81: 227–230.
- Kolbe G., Stumpe H., 1975. *Nawożenie słomą*. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa.
- Komilis D. , Ham R.K., 2003. The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid waste. *Waste Management* 23: 419–423.
- Kononova M., 1968. Substancje organiczne gleb, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL, Warszawa, 153–154; 300–301.
- Kononova M.M., Aleksandrova I.W., 1973. Formation of humic acids during plant residue humification their nature. *Geoderma* 9, 157–164.
- Krasowicz S., Oleszek W., Horabik J., Dębicki R., Jankowiak J., Stuczyński T, Jadczyzyn J., 2011. Racjonalne gospodarowanie środowiskiem glebowym Polski. *Polish Journal of Agronomy* 7: 43–58.
- Krzywy E. Wołoszyk C., Izewska A., 1999. Zmiany zachodzące w kompostach z osadów ściekowych podczas ich fermentacji kompostów. Cz. 1. Zmiany zawartości suchej masy i azotu ogólnego. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Szczecinie* 77: 311–316.

- Krzyżaniak, M., Stolarski, M., Waliszewska, B., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Załuski, D., Śnieg, M., 2014. Willow biomass as feedstock for an integrated Multi – product biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 58, 230–237.
- Kulikowska D., Bilicka K., 2009. Analiza przemian materii biologicznej i związków azotu podczas kompostowania osadów ściekowych. *Czasopismo techniczne. Środowisko*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 11: 101–110.
- Kulikowska C., Sindrewicz S., 2018. Effect of barley straw and coniferous bark on humification process during sewage sludge composting. *Waste Management*, Vol. 79: 207–213.
- Kuter G.A., Hoitink H.A.J., Rossman L.A., 1985. Effects of Aeration and Temperature on Composting of Municipal Sludge in a Full–Scale Vessel System. *Water Pollution Control Federation* 57: 4, 309–315.
- Laine M.M., Jorgensen K.S., 1996. Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol–contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(5): 1507–1513.
- Larney F.J., Olson A.F., Miller J.J., DeMaere P.R., Zvomuya F., McAllister T.A., 2008. Physical and chemical changes during composting of wood chip–bedded and straw–bedded beef cattle feedlot manure. *Journal of Environmental Quality*, 37: 725–735.
- Lashermes G., Barriuso E., Houot S., 2012. Dissipation pathways of organic pollutants during the composting of organic wastes. *Chemosphere* 87, 137–143.
- Lax A., Roig A., Costa F., 1986. A method for determining the cation–exchange capacity of organic materials. *Plant Soil*, 94: 349–355.
- Lazcano C., Arnold J., Tato A., Zaller J.G., Dominguez J., 2009. Compost and vermicompost as nursery pot components: effects on tomato plant growth and morphology. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 7(4): 944–951.
- Lead J.R., Balnois E., Hosse M., Menghetti R., Wilkinson K.J., 1999. Characterisation of Norwegian natural organic matter: size, diffusion coefficients and electrophoretic mobilities. *Environment International*, 25: 245–258.
- Lehman R.M., Cambardella C.A., Stott D.E., Acosta–Martinez V., Manter D.K., Buyer J.S., 2015. Understanding and enhancing soil biological health. The solution for reversing soil degradation. *Sustainability*, 7: 988–1027.

- Liang C., Das K.C., McClendon R.W., 2003. The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. *Bioresource Technology* 86: 131–137.
- Licznar M., 1985. Właściwości gleb i kierunki ich ewolucji na terenach erodowanych Płaskowyżu Głubczyckiego. *Roczniki Akademii Rolniczej Wrocław*, 79.
- Lori M., Symnaczik S., Mader P., De Deyn G., Gattinger A., 2017. Organic farming enhances soil microbial abundance and activity. A meta-analysis and meta-regression. *PLoS ONE*, 12: 7.
- Lotosh T.D., 1991. Experimental bases and prospects for the use of humic acid preparations from peat in medicine and agricultural production. (In Russian) *Nauch. Dokl. Vyss. Skoly. Biol. Nauki* 10: 99–103.
- Lutz W., 1984. Austria's quality requirements for solid waste composting. *BioCycle*, 25: 42–44.
- Lv B., Xing M., Jian Y., Qi W., Lu Y., 2013. Chemical and spectroscopic characterization of water extractable organic matter during vermicomposting of cattle dung. *Bioresources Technology*, 132 (2), 320–326.
- Maćkowiak Cz., Orzechowska K., 1993. Produkcja, skład chemiczny oraz wartość nawozowa kompostu produkowanego z odpadów miejskich w ciągu technologicznym „DANO”. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 409: 101–113.
- Marcinek J., 1976. Wpływ odwodnienia w związku z intensyfikacją gospodarki rolnej i leśnej na przeobrażenie pokrywy glebowej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 177: 73–157.
- Martinho J., Campos B., Bras I., Silva E., 2015. The role of compost properties in sorption of heavy metals. *Environmental Protection Engineering* 41(2): 57–66.
- McCartney D., Tingley J., 1998. Development of a rapid moisture content method for compost materials. *Compost Science and Utilization*, 6(3): 14–26.
- Meissl K., Smidt E., Schwanninger M., 2007. Prediction of humic acid content and respiration activity of biogenic waste by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectra and partial least squares regression (PLS-R) models. *Talanta*. 72: 791–799.
- Michel F. C. Jr., Reddy C. A., Forney L. J., 1995. Microbial Degradation and Humification of the Lawn Core Pesticide 2, 4 – Dichlorophenoxyacetic Acid during the Composting of Yard Trimmings. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(7): 2566–2571.

- Mielnik L., 2003. Spectroscopic examination of humic substances extracted from the little bottom sediments. *Humic Substances in the Environment*, 3, 3/4: 33–36.
- Mikki V., Senesi N., Hanninen K., 1997. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. *Chemosphere*, 34(8): 1639–1651.
- Miller, F.C., 1993. Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. [W:] Metting, F.B.J. (Red). *Soil microbial ecology*. Marcel Dekker, New York, 515–544.
- Miluniec R., 2001. Osady ściekowe, a uprawa wierzby wiciowej na potrzeby energetyczne. Narodowa Fundacja Ochrony Środowiska. Zakład Techniczny Usług Komunalnych Szczecin.
- Morales–Corts M.R., Gómez–Sánchez M.Á., Pérez–Sánchez R., 2014. Evaluation of green/pruning wastes compost and vermicompost, slungum compost, and their mixes as growing media for horticultural production. *Scientia Horticulturae*, 172: 155–60.
- Müller J.F., 1993. Some observations on base exchange in organic materials, *Soil Science*, 35, 229–237.
- Nawrocki J., Biłozor S., 2010. *Uzdatnianie wody, procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań.
- Nowak D., Jasiewicz Cz., Kwaśniewski D., 2012. Wpływ nawożenia mineralnego i kompostu na plon i skład chemiczny wierzby energetycznej. *Inżynieria Rolnicza*, 139, 295–301.
- Olejniczak A., Cyganiuk A., Kucińska A., Łukaszewicz J.P., 2011. *Energetic Willow (Salix viminalis) – Unconventional Applications*. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 181–208.
- Orłow D.S., 1974. *Gumusowyje kisłoty poczw*. Izd. MGU Moskwa
- Outamane A., Hafidi M., El Gharous M., Revel J.C., 1999. Complexation of calcium ions by humic and fulvic acids. *Analisis* 27, (5) 428–431.
- Ozimek A., Kopeć M., 2012. Ocena aktywności biologicznej biomasy na różnych etapach procesu kompostowania przy użyciu systemu pomiarowego Oxitop Control. *Acta Agrophysica*, 18(2): 379–390.
- Pare T., Diné H., M., Dumontes S., 1998. Transformations of carbon and nitrogen during composting of animal manure and shredded paper. *Biology and Fertility of Soils*, 26: 173–178.

- Parr, J.F., Hornick S.B. 1992. Utilization of municipal wastes. [W:] F.B. Metting (ed.) Soil Microbial Ecology: Applications in Agriculture and Environmental Management. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 545–559.
- Partanen P., Hultman J., Paulin L., Auvinen P., Romantschuk M., 2010. Bacterial diversity at different stages of the composting process. BMC Microbiology, 10: 94.
- Patorczyk–Pytlik B., 2001. Agrochemiczna ocena różnych sposobów przygotowania kompostu z osadu ściekowego. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Rozprawy 175.
- Petruzzelli G.A., 1996. Heavy metals in compost and their effect on soil quality. [W:] The Science of Composting (Red.) de Bertoldi M. et al. Blackie Academic & Professional, Cambridge, 213–223.
- Piaścik H., Gotkiewicz J., 1995: Procesy degradacji na odwodnionych torfowiskach terenów młodoglacjalnych. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 418: 185–190.
- Piaścik H., Gotkiewicz J., 2004. Przeobrażenia odwodnionych gleb torfowych jako przyczyna ich degradacji. Soil Science Annual, 331–338.
- Piccolo A., Zaaccheo P., Genevini P.G., 1992. Chemical characterization of humic substances extracted from organic waste amended soils. Bioresources and Technology 40, 275–282.
- Piekut J., Dec D., Zyskowska A., 2016. Zmiany zawartości związków fenolowych w wybranych roślinach przyprawowych pod wpływem procesu mrożenia. Postepy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 1, 32–35.
- Pilarski K., Pilarska A. 2009. Parametry procesu kompostowania. Technika Rolnicza Ogrodnicza i Leśna, 1: 16–17.
- PN–EN ISO 11269–1:2013–06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Część I: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni.
- Provenzano M.R., Malerba A.D., Pezzolla D., Gigliotti G., 2014. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. Waste Management 34(3).
- Raj D., Antil R.S., 2012. Evaluation of maturity and stability parameters of composts prepared from farm wastes. Archives of Agronomy and Soil Science, Vol. 58(8): 817–832.
- Raut M.P., Prince William S.P.M., Bhattacharyya J.K, Chakrabarti T., Devotta S., 2008. Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of

municipal solid waste – a compost maturity analysis perspective. *Bioresource Technology*. 99: 6512–6519.

Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 13 listopada 2007 r. w sprawie strategii tematycznej w dziedzinie ochrony gleby (2006/2293(INI)).P6_TA(2007)0504.

Richard T.L., Hamelers H.V.M., Veeken A.H.M., Silva T., 2002. Moisture relationships in composting processes. *Compost Science & Utilization*, 10, 286–302.

Riffaldi R., Levi–Minzi R., Saviozzi A., 1983. Humic fractions of organic wastes. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 10, 353–359.

Roguski W., Bieniewicz P., 1967. Zanikanie gleb organogenicznych w wyniku melioracji. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 72: 61–86.

Rosik – Dulewska Cz., Mikszta M. 2004. Formy wybranych metali ciężkich w kompostach z odpadów komunalnych jako wskaźnik ich oddziaływania na środowisko. W: *Komposty z odpadów komunalnych – produkcja wykorzystanie i ich wpływ na środowisko*. (Red.) Drozd J., PTSH, Wrocław 2004, 171 – 185.

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765).

Ryckeboer J., Mergaert J., Coosemans J., Deprins K., Swings J., 2003. Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 94, 127–137.

Saad S., 2001. Processes and balance of organic matter turnover and transformation of mineral compounds during decomposition of biogenic material in the presence of soil material. PhD thesis, Georg–August–University Göttingen, Germany, 7–34.

Sanyal S.K., 2002. Colloid chemical properties of soil humic substances: A relook. *Bulletin of the Indian Society of Soil Science* 21: 537–569.

Saviozzi A., Levi – Minzi R., Riffaldi R., 1988. Maturity evaluation of organic waste. *Bio Cycle* 29, (3): 54–56.

Sądej W., Namiotko A., 2009. Oddziaływanie kompostów z odpadów komunalnych i zieleni miejskiej na zawartość i plon białka w roślinach. [W:] *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 537: 305–316.

Scaglia B., Orzi V., Artola A., Font X., Davoli E., Sanchez A. and Adani F., 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresource Technology*, 102 (7): 4638–4645.

- Schnitzer M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions. (W:) Schnitzer, M., Khan, S.U. (Red.), Soil Organic Matter. Elsevier, Amsterdam. 1–64.
- Senesi N., Brunetti G., 1996a. Chemical and physico–chemical parameters for quality evaluation of humic substances produced during composting. [W:] The Science of Composting. (Red.) de Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Wienheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: 195–212.
- Senesi N., Miano T.M., Brunetti G. 1996b. Humic substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. [W:] Piccolo A. (Red.), Humic Substances in Terrestrial Ecosystem, 531–593.
- Sequi P., De Nobili M., Leita L., Cercigani G., 1986. A new index of humification. *Agrochimica* 30, 175–179.
- Shen Y., Ren L., Li G., Chen T., Guo R., 2011. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. *Waste Management*, 31(1): 33–38.
- Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, New York, 419.
- Singh C.P., Amberger A., 1990. Humic substances in straw compost with rock phosphate. *Biological Wastes*, 31: 165–174.
- Siuta J., 1999. Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu. Materiały I Konferencji Naukowo – Technologicznej, Puławy–Warszawa, 7–20.
- Smidt E., Schwanninger M., 2005. Characterization of waste materials using FT–IR spectroscopy – process monitoring and quality assessment. *Spectroscopy Letters*, 38/3: 247–270.
- Sołowiej P., Neugebauer M., Piechocki J., 2010. Wpływ dodatków i napowietrzania na dynamikę procesu kompostowania. *Inżynieria Rolnicza* 5: 123.
- Sówka I., Miller U., Sobczyński P., 2014. Emisja odorów z procesów kompostowania odpadów komunalnych, *Przemysł Chemiczny*, 1, 93(15): 1000–1003.
- Stachowiak B., Czarnecki Z., Trojanowska K., Gulewicz K., 2006. Possibilities of composting using in biological plant protection. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. 51(2), 171–177.
- Stańczyk K., Ludwik M., 2013. Konferencja – Forum informacyjne na temat: Nowych technologii oraz rozwiązań techniczno–organizacyjnych w technice ochrony środowiska. Fundacja Ekologiczna SILESIA, Brenna 12–13 września 2003.

- Steelink C., 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. [W:] Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization (Edited by Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L. and MacCarthy P.), Wiley, New York. 457–475.
- Stentiford E.I., 1996. Composting Control: Principles and Practice. (W:) The Science of Composting, (Red.) Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: 49–59.
- Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Stickelberger D., 1975. Survey of city refuse composting. Organic materials as fertilizers, Swedish International Development Authority, FAO, Soils Bulletin 27, Rome, 185–209.
- Swift R.S., 1996. Organic matter characterization. [W:] Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods – SSSA Book Series no.5 Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1011–1068.
- Szajdak L., 2004. Substancje aktywne biologicznie w kompostach z odpadów komunalnych na tle innych podłoży organicznych. W: Komposty z odpadów komunalnych, Produkcja, wykorzystanie i wpływ na środowisko. Drozd J. (Red.) PTSH, Wrocław: 186–196.
- Szczukowski S., Tworkowski J., 2002. Produktywność wierzb krzewiastych *Salix* Sp. na glebie organicznej. Konferencja „Ochrona i rekultywacja gruntów” Instytut Ochrony Środowiska. Baranowo Sandomierskie 14–16 czerwca. „Inżynieria Ekologiczna”.
- Świtoniak M., Jankowski M., Bednarek R., 2014. Antropogeniczne przekształcenia pokrywy glebowej Brodnickiego Parku Krajobrazowego. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń: ss. 175.
- Tam N. F. Y., Tiquia S. A., Vrijmoed L. L. P., 1996. Nutrient transformation of pig manure under pig-on-litter system. [W:] The Science of Composting. Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. (Red.) Blackie Academic & Professional London. Glasgow. Weinheim. New York. Tokyo, Melbourne. Madras: 96–105.
- Tan K.H., 2014. Humic matter in soil and environment. Principles and controversies. CRC Press Taylor & Francis Group, ss. 439.

- Terlikowski J., 2012. Biomasa z trwałych użytków zielonych jako źródło energii odnawialnej. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 1(75), 43–49.
- Tiquia, S.M., Tam, N.F.Y., 2000. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. *Environmental Pollution*, 110: 535–541.
- Tiquia S. M. 2002a. Evolution of extracellular enzyme activities during manure composting. *Journal of Applied Microbiology* 2002, Vol. 92, 764–775.
- Tiquia, S., Richard, T., and Honeyman, M., 2002b. Carbon nutrient and mass loss during composting. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 62: 15–24.
- Trigo C., Spokas K.A., Cox L., Koskinen W.C., 2014. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62: 10855–10860.
- Trojanowski J., 1973. *Przemiany substancji organicznych w glebie*. Powszechnie Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Villaño D., Fernández-Pachón M.S., Moyá M.L., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C., 2007. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, 71(1), 230–235.
- Wagh S.P., Gangurde S.V., 2015. Effect of Cow–Dung Slurry and *Trichoderma* spp. on Quality and Decomposition of Teak and Bamboo Leaf Compost. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3: 1–4.
- Wagland S.T., Tyrrel S.F., Godle A.R., Smith R., 2009. Test methods to aid in the evaluation of the diversion of biodegradable municipal waste (BMW) from landfill. *Waste Management*, 29: 1218–1226.
- Waldron K.W., Nichols E., 2009. Composting of food–chain waste for agricultural and horticultural use. [W:] *Handbook of Waste Management and Co–Product Recovery in Food Processing* (Red.) Waldron K., Woodhead Publishing, 680.
- Wasiak G., Mamełka D., 1999. Kompostowanie frakcji organicznej wyselekcjonowanej z odpadów komunalnych w Warszawie, [W:] *Materiały I Konferencji Naukowo–Technicznej „Kompostowanie i użytkowanie kompostu”*, Puławy–Warszawa, 16–18.06.1999, (Red.) J. Siuta, G. Wasiak, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Warszawa, 55–60.
- Watteau, F., Villemin, G., 2011. Characterization of organic matter microstructure dynamics during co–composting of sewage sludge, barks and green waste. *Bioresource Technology*, 102, 9313–9317.

- Wawrzeńczyk Cz., 2001. Chemia organiczna. Właściwości chemiczne i spektroskopowe związków organicznych. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, ss.383.
- Weber J., Karczewska A., Drozd J., Licznar M., Licznar S., Jamroz E., Kocowicz A., 2007. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1294–1302.
- Weber J., Kocowicz A., Bekier J., Jamroz E., Tyszka R., Dębicka M., Parylak D., Kordas L., 2014. The effect of a sandy soil amendment with municipal solid waste (MSW) compost on nitrogen uptake efficiency by plants. *European Journal of Agronomy*, 54: 54–60.
- Whitney P.J., Lynch J.M., 1996. Importance of lignocellulosic compounds in composting. [W:] *The Science of Composting*, (Red.) Bertoldi M., Sequi P, Lemmes B., Papi T. Blackie Academic and Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 531–541.
- Wieczorek A., 1998. Wpływ emisji lotnych związków organicznych na zapach gazów odlotowych z kompostowni odpadów, *Ochrona Środowiska*, 1(68): 33–35.
- Wołoszyk Cz., 2003. Agrochemiczna ocena nawożenia kompostami z komunalnych osadów ściekowych i odpadami przemysłowymi. Akademia Rolnicza w Szczecinie, Rozprawy 217.
- Wong M.H., 1985. Phytotoxicity of refuse compost during the process of maturation. *Environmental Pollution Series A*. 37: 159–174.
- Wong J.W.C., Mak K.F., Chan N.W., Lam A., Fang M., Zhou L.X., Wu Q.T., Liao X.D., 2001. Co-compost of soybean residues and leaves in Hong Kong. *Bioresources Technology*, 76: 99–106.
- Wójcik–Wojtkowiak D., 1997. Procesy biochemiczno–fizjologiczne w roślinach a zmęczenie gleby. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 452, 23–36.
- Wu C., Wang Q., Sun X., Xue N., Liu S., Xie W., 2011. Effect of aeration modes on the characteristics of composting emissions and the NH₃ removal efficiency by using biotrickling filter. *Waste Management*, 31(8), 1702–1710.
- Yamamoto M., Fukushima M., 2014. Humification index of composts originating from three types of woody biomass. *Journal of Mater Cycles Waste*, 16: 731–738.
- Zaujec A., 2007. Funkcje materii organicznej w obiegu związków węgla i żywności gleby. [W:] *Rola materii organicznej w środowisku*. Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, Wrocław, 31–46.

- Zhang J., Zeng G., Chen Y., Yu M., Yu Z., Li H., Yu Y., Huang H., 2011. Effect of physico-chemical parameters on the bacterial and fungal communities during agricultural waste composting. *Bioresources Technology*, 102(3): 2950–2956.
- Zhang Z., Zhao Y., Wang R., Lu Q., Wu J., Zhang D., Nie Z., Wei Z., 2018. Effect of the addition of exogenous precursors on humic substance formation during composting. *Waste Management* 79: 462–471.
- Zucconi F., Pera A., Forte M., de Bertoldi M., 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *BioCycle*, 2(2): 54–57.
- Zucconi F., Monaco A., Forte M., De Bertoldi M., 1985. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. [W:] Gasser, J.K.R. (Red.), *Composting of Agricultural and Other Wastes*. Elsevier, London, UK, 73–86.
- Ždanov J.A., 1965. Srednjaja stepen' okislenija ugljeroda i nezamenimost' aminokislot. *Biochimija* 30, 1257–1259.
- Žigunov A.W., Simakov W.H., 1977. Sostaw I swojstwa guminowych kislot wydzielennych iz razłogajuszczichsa rostitelnych ostatkow. *Poczovied*, 12: 59–65.
- Żukowska G., Baran S., Wójcikowska–Kapusta A., 2012. The organic carbon content and fractional composition of organic matter in a ground reclaimed with sewage sludge. *Przemysł Chemiczny* 91(6): 1267–1269.

Spis stron internetowych:

- www. 1 – <http://www.ekologika.pl/modules.php?name=News&file=article&sid=1315>
(dostęp: 12.11.2019)
- www. 2 – <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/spektro1.htm> (dostęp: 19.07.202)

