

# BADANIE ZAWARTOŚCI I STRUKTURY ZWIĄZKÓW HUMUSOWYCH W WODZIE MIOCEŃSKIEJ, TORFACH LECZNICZYCH I WĘGLU BRUNATNYM NA PODSTAWIE RÓŻNICZKOWYCH WIDM ABSORPCYJNYCH

## THE EXAMINATION OF CONTENT AND STRUCTURE OF HUMIC COMPOUNDS IN MIOCENE WATER, THERAPEUTIC PEATS AND LIGNITE ON THE BASIS OF DIFFERENTIAL ABSORBING SPECTRA

*Michał Drobnik, Teresa Latour*

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych  
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

**Słowa kluczowe:** wody podziemne mioceńskie, borowina, węgiel brunatny, związki humusowe, różniczkowe widmo absorpcji

**Key words:** groundwater Miocene layer, bath peat, lignite, humic substances, differential absorption spectra

### STRESZCZENIE

Celem badań było porównanie różniczkowych widm absorpcyjnych związków humusowych występujących w podziemnych wodach mioceńskich z pochodzącymi z torfów leczniczych i węgla brunatnego. Z próbek badanego materiału wyodrębniono przez selektywną ekstrakcję kwasy: huminowe, hymatomelanowe i fulwonowe. Wykonano spektrogramy w zakresie UV-VIS tych związków i dokonano ich różniczkowania IV stopnia uzyskując widma z dobrze rozdzielonymi pikami dla określonych długości fal. Stwierdzono w widmach uzyskanych z wody mioceńskiej i borowin występowanie charakterystycznych pików dla określonych często wspólnych długości fal promieniowania elektromagnetycznego. W widmach uzyskanych z węgla brunatnego brak charakterystycznych pików dla kwasów huminowych.

### ABSTRACT

In the examination the differential absorbing spectra of humic compounds present in underground Miocene waters were compared with the spectra originated from therapeutic peat and lignite. From the samples of examined material through selective extraction were separated humic acids, hymatomelanolic acids and fulvonic acids. The spectrograms in the range UV-VIS of those compounds were made. The results of the fourth degree differential spectra were with well separated peaks for specified wave-length. In spectra obtained from Miocene water and peats were found peaks characteristic for specific frequently common electromagnetic radiation wave-length. In spectra obtained from lignite there were not found peaks characteristic for humic acids.

### WSTĘP

Związki próchniczne w tym kwasy humusowe – powstające w wyniku humifikacji roślin, występują głównie w torfach, glebach torfowych a także w węglu brunatnym. Znajdują się również w niektórych wodach powierzchniowych oraz w wodach podziemnych tzw. „brunatnych wodach” zwłaszcza pochodzących z warstw wodonośnych trzeciorzędu – miocenu.

Kwasy humusowe to wielkocząsteczkowe związki organiczne o strukturze chemicznej jeszcze w pełni

nierozpoznanej. Wg powszechnie przyjętych koncepcji, cząsteczka ich zbudowana jest z micelli o charakterze polimerycznym [7]. Podstawę jej struktury stanowią pierścienie aromatyczne połączone mostkami: -O-, -N=, =NH,  $-\text{[CH}_2\text{]}_n$ , -S-, zawierające grupy funkcyjne np.: -COOH, -OH, -OCH<sub>3</sub>, =C=O i inne [20].

Najczęściej wyodrębnianymi z borowin frakcjami związków humusowych są kwasy huminowe, kwasy hymatomelanowe i kwasy fulwonowe. Różnią się one między sobą: barwą, stopniem polimeryzacji, masą cząsteczkową, zawartością węgla i tlenu, kwasowością oraz

**Adres do korespondencji:** Michał Drobnik, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 60-823 Poznań, ul. Słowackiego 8, tel. 071 8470182, fax 071 8434970, e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl

rozpuszczalnością. Ilościowy udział poszczególnych frakcji kwasów humusowych w danym środowisku, ich właściwości chemiczne i fizyko-chemiczne zależne są m.in. od rodzaju roślin torfotwórczych, działalności mikroorganizmów, warunków hydrotermicznych i okresie w jakim przebiegał proces humifikacji. Skład chemiczny, właściwości fizykochemiczne zwłaszcza kwasów huminowych obecnych w borowinach, warunkują ich czynne działanie biologiczne podczas zabiegów borowinowych, które stosowane są szeroko w uzdrowiskach [8, 9, 11, 13, 14]. Izolowane związki humusowe są używane do produkcji środków kosmetycznych i farmaceutycznych.

W wodach mioceńskich (trzeciorzędowych) substancje humusowe (oprócz związków żelaza i manganu) mają zasadniczy wpływ na ich żółtobrunatną barwę i wielkość tzw. utlenialności. Substancje te, zależnie od pH wody występują w postaci rozpuszczonej, koloidalnej lub jako nierozpuszczalne w wodzie (osad) połączenia kompleksowe z Fe i Mn czy też Ca i Mg [10, 18].

Stężenie związków humusowych w wodach mioceńskich z formacji brunatno-węglowej dochodzi niekiedy do kilkuset g/m<sup>3</sup> [15] nadając im barwę powyżej 4100 mg Pt/dm<sup>3</sup> [19]. Wody mioceńskie mogą być również środkami naturalnymi wykazującymi aktywność biologiczną podobną do fazy wodnej zabiegu borowinowego.

Węgiel brunatny stanowi ogniwo pośrednie między torfami a węglem kamiennym. Powstał on z torfu, a więc z utworu, który przeszedł wcześniej stadium torfienia i osiągnął w procesie diagenetyzacji stan zwiększonej kompaktacji, obniżenia porowatości i odwodnienia. Jego złoża i główne zasoby krajowych węgla brunatnych znane są w utworach trzeciorzędowych Niżu Polskiego [3]. Na tych obszarach występują również „wody brunatne”- mioceńskie zawierające kwasy humusowe.

Celem przeprowadzonych badań była identyfikacja i charakterystyka kwasów humusowych zawartych w borowinach różnego typu, wodzie mioceńskiej a także węgla brunatnym w porównaniu z wzorcowymi kwasami humusowymi firmy Fluka.

Do charakterystyki i różnicowania poszczególnych związków (kwasów: fulwonowych, huminowych i hymatomelanowych), wyizolowanych z powyższych surowców przez selektywną ekstrakcję, wykorzystano różniczkowe widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS.

## MATERIAŁ I METODY

### Borowiny (torfy lecznicze)

Materiał do badań stanowiły świeżo pobrane próbki (z głębokości 0,6 – 1,0 m) borowin, z 3 złóż umiejscowionych w różnych regionach geograficznych Polski.

W celu porównania wyników badań, wszystkie próbki borowin o naturalnej wilgotności przez 1 tydzień suszono na powietrzu w takich samych warunkach temperaturowych (22±1°C). Roztartą w młynku borowinę przesiewano przez sita. Do analizy pobierano 1g suchego materiału o średnicy ≤ 0,25 mm.

Badania właściwości fizyko-chemicznych i chemicznych borowin obejmujące pomiar: odczynu 10% wyciągu wodnego, objętości sedymentacyjnej, chłonności wody, wilgotności oraz zawartości związków organicznych i mineralnych wykonano wg metodyki podanej w PN [16].

### Woda mioceńska

Do badań wzięto wodę podziemną z wodonośnych utworów mioceńskich przewarstwionych węglem brunatnym. Ujęcie obserwacyjne o ciągłym przepływie, o głębokości > 100 m, zlokalizowane jest w m. Brączewo (woj. wielkopolskie); w obrębie doliny Warty - na osi rowu tektonicznego Gostyń – Poznań-Czarnków [21].

Oznaczono następujące parametry fizyko-chemiczne i chemiczne wody: barwę, utlenialność (KMnO<sub>4</sub>), odczyn (pH), przewodnictwo elektrolityczne oraz stężenie żelaza i manganu – metodami ogólnie przyjętymi w tego typu oznaczeniach.

Schemat wyodrębniania frakcji kwasowych związków humusowych z borowiny i węgla przy zastosowaniu ekstrakcji alkalicznej, kwasowej i alkoholowej wg [1] wraz ze szczegółowymi danymi (torf /rodzaj oraz ilość i stężenie rozpuszczalnika) zawarte są we wcześniejszym opracowaniu [5]. W przypadku wody mioceńskiej pominięto pierwszą fazę ekstrakcji alkalicznej (widmo absorpcyjne wykreślono dla naturalnej wody) oraz użyto inne ilości rozpuszczalników.

Spektrogramy wyizolowanych kwasów wykonano w sposób ciągły w zakresie 250-800 nm z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS firmy Hitachi model U-1800 przy następujących parametrach pracy: prędkość skanowania 400 nm/min, szerokość spektralna szczeliny 4 nm, dokładność długości fali ± 0,5 nm, odtwarzalność ustawienia dł. fali ± 0,3 nm, zakres fotometryczny 0 – 10 Abs. Stosowano kweety kwarcowe o grubości d=1 cm.

Różniczkowania IV stopnia rzeczywistych widm absorpcji dokonano metodą numeryczną wykorzystując oprogramowanie komputerowe spektrofotometru UV-Solutions [6, 12]. Przy wygładzaniu analizowanych krzywych absorpcji metodą *Savitsky-Golay'a*, stopnie czułości i ilość punktów (jednakowe we wszystkich przypadkach) użytych do aproksymacji krzywej wybrano doświadczalnie.

Dla porównania wyników badań, wykonano także widma absorpcyjne kwasów: huminowych, fulwonowych i hymatomelanowych (po uprzednim wyizolo-

waniu ich w warunkach jak wyżej) z preparatu *f. Fluka* - stanowiącego wzorcową mieszaninę tych kwasów.

### Węgiel brunatny

Próbkę suchego węgla brunatnego pochodzącą z KWB „Bełchatów” poddano rozdrobniению i przesianiu przez sito jak w przypadku borowiny.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Badana woda miocieńska sklasyfikowana jest jako 0,1 % woda wodorowęglanowo- chlorkowo-sodowa [1]. Charakteryzuje się ona dużą utlenialnością (610 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), wysoką barwą (1250 mg Pt/dm<sup>3</sup>). Jej prze-

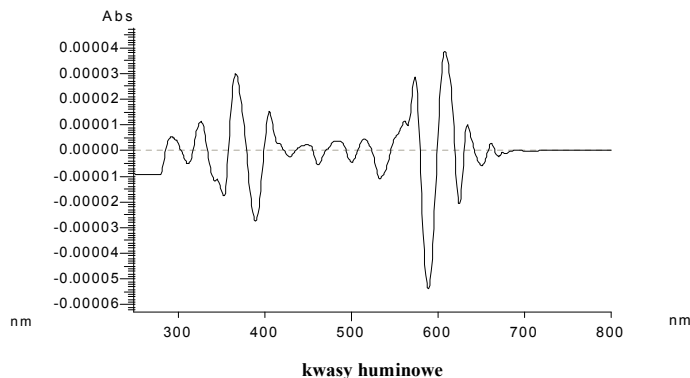
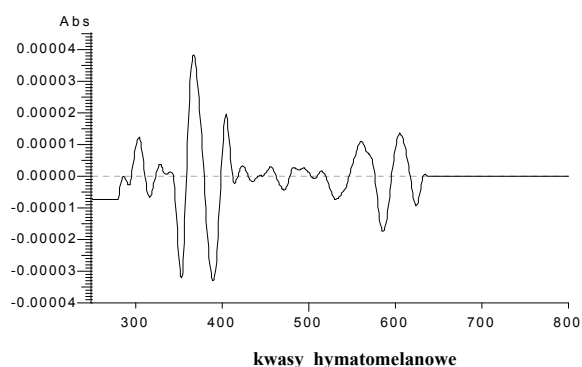
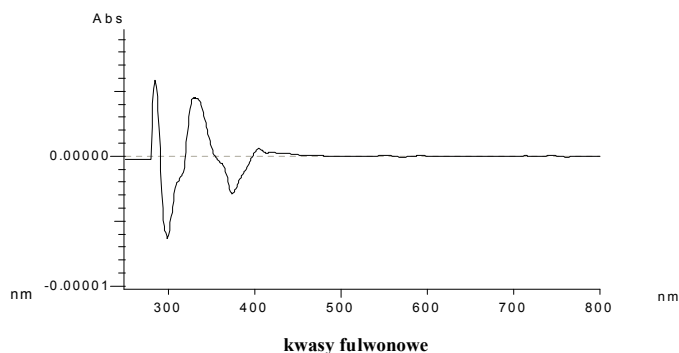
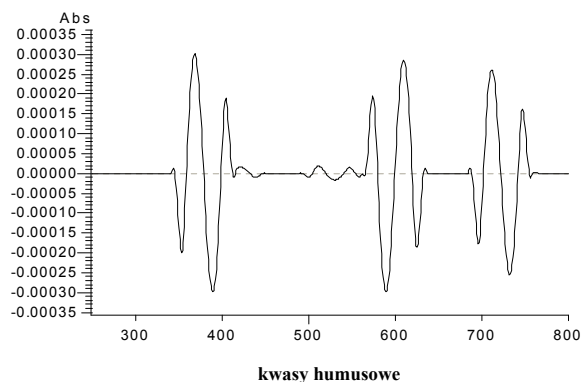
wodnictwo elektryczne wynosi 1,69 mS/cm. Odczyn (pH) tej wody równy jest 7,60 (przy pH≈7 występują najtrwalsze połączenia żelazoorganiczne [6]). Woda zawiera 2,0 mg Fe/dm<sup>3</sup>, przy nieznacznej zawartości manganu (<0,005 mg/dm<sup>3</sup>).

Wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych borowin w zakresie, który służy do oceny ich przydatności leczniczej i określenia typu geologicznego wg rozporządzenia Ministra Zdrowia [17] przedstawiono w tabeli 1. W tabeli tej zawarte są również informacje dotyczące lokalizacji złóż torfów, z których pobrano próbki do badań.

Odczyn wyciągu wodnego świeżych borowin mieści się w granicach 4,68-6,38; objętość sedymentacyjna w przedziale 10 – 45 cm<sup>3</sup>/1g s.m.; chłonność wody

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne badanych borowin  
The physicochemical properties of determined peat

Nazwa złoża (gmina) województwo	Typ genetyczny borowiny	Odczyn (pH)	Objętość sedymentacyjna [cm <sup>3</sup> /1g s.m.]	Chłonność wody [g H <sub>2</sub> O/1g s.m.]	Zawartość [%]		
					wody	subst. org.	subst. nieorg.
Majdan Wielki (Krasnobród) woj. lubelskie	niski	6,30	10,02	7,12	78,6	82,1	17,9
Podsokołda (Supraśl) woj. podlaskie	przejściowy	6,38	22,44	12,40	87,3	91,0	9,0
Niedzwica II (Gołdap) woj. warmińsko-mazurskie	wysoki	4,68	45,05	19,08	89,8	98,6	1,4



Ryc. 1 Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia wyizolowanych wzorcowych kwasów humusowych  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of separated standard humic acids

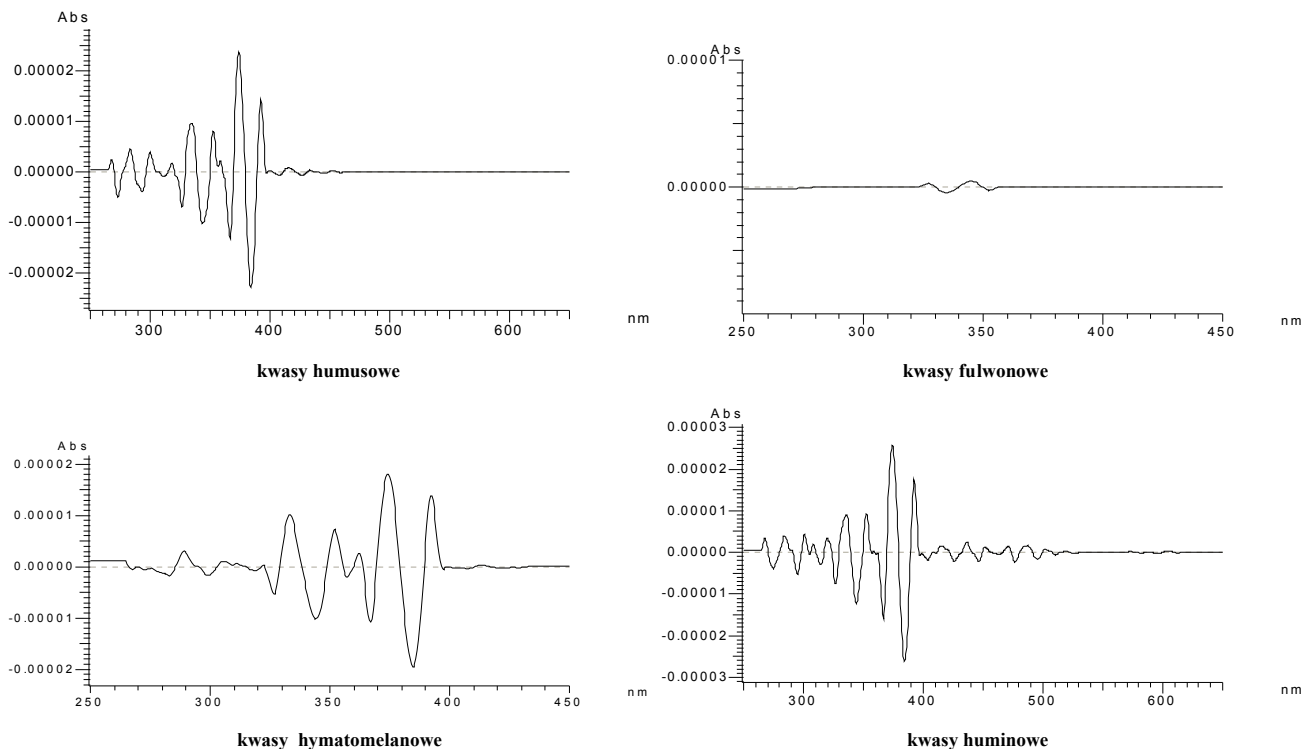
wynosi od 7,0-19,1 g H<sub>2</sub>O/1g s.m.; wilgotność 78,6-89,8%. Badane borowiny charakteryzują się zawartością substancji organicznych w przedziale 82,1-98,5 % i stopniem humifikacji (rozkładu torfu) H<sub>3</sub> - H<sub>6</sub>.

Z przedstawionych we wcześniejszym opracowaniu [4] przebiegu rzeczywistych krzywych widm absorpcyjnych wzorcowych kwasów fulwonowych, huminowych i hymatomelanowych wynika, że kształt tych linii widmowych ma charakter linii monotonicznie malejącej. Zrózniczkowanie IV rzędu tych krzywych absorpcyjnych pozwoliło na uzyskanie linii zawierających dobrze rozdzielone, na ogół symetryczne piki przy określonych

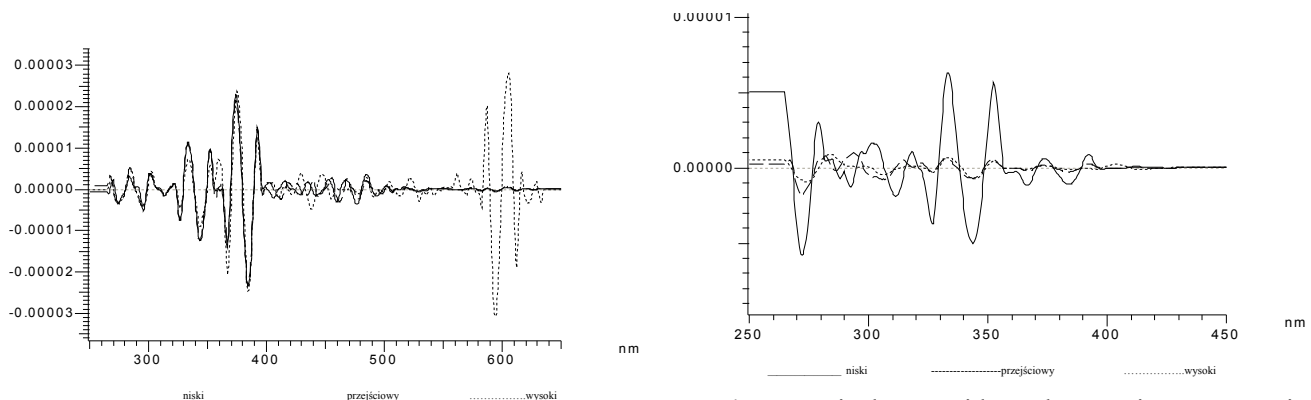
pasmach długości fal promieniowania elektromagnetycznego. Uzyskane różniczkowe widma wzorcowych kwasów humusowych przedstawiono na ryc. 1.

W zakresie bliskiego nadfioletu (200 – 400 nm) w widmach różniczkowych tych kwasów obserwowano szereg pików dla kwasów fulwonowych przy  $\lambda = 329, 295$  nm, kwasów hymatomelanowych przy  $\lambda = 405, 367, 303$  nm i kwasów huminowych przy  $\lambda = 405, 367, 326$  i 292 nm.

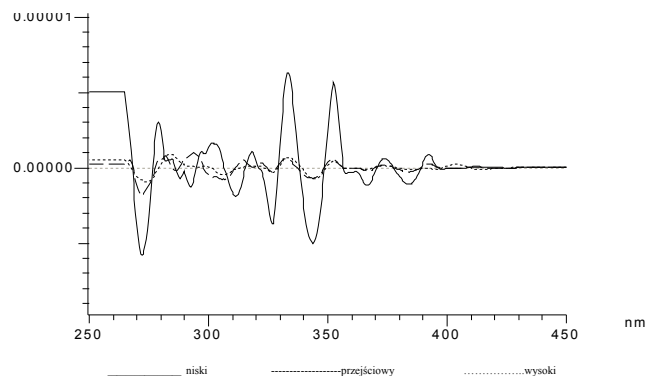
Natomiast w zakresie widzialnym obserwowane są piki dla kwasów hymatomelanowych przy  $\lambda = 605, 562$  nm i kwasów huminowych przy  $\lambda = 608$  oraz



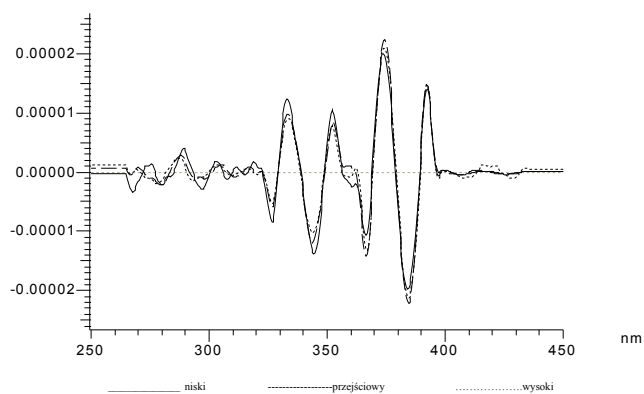
Ryc. 2 Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów humusowych wyizolowanych z wody mioceńskiej  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of humic acids separated from Miocene water



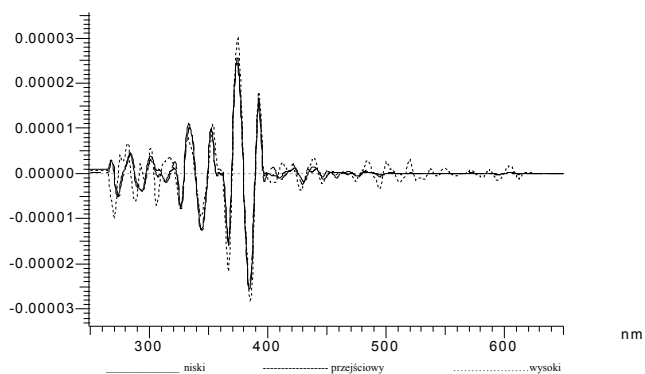
Ryc. 3. Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów humusowych wyizolowanych z borowin różnego typu  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of humic acids separated from peats of different types



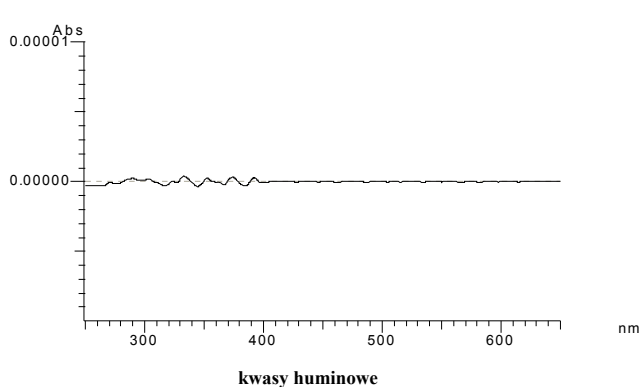
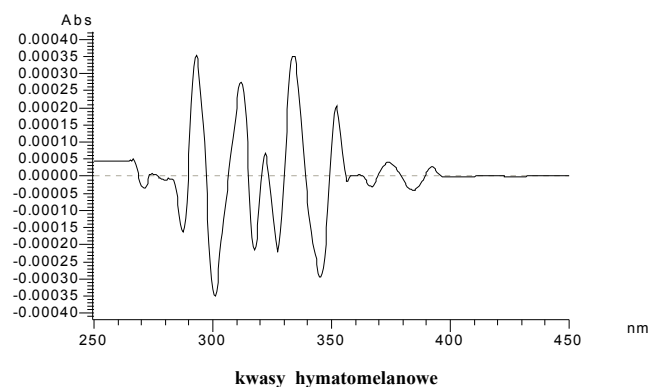
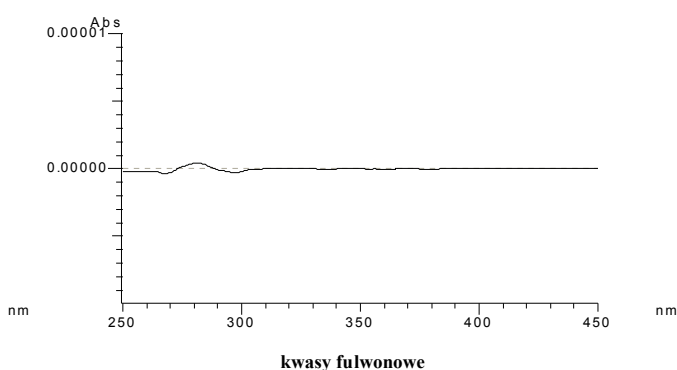
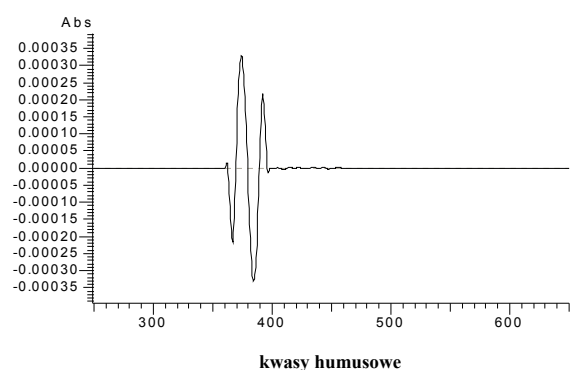
Ryc. 4. Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów fulwonowych wyizolowanych z borowin różnego typu  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of fulvonic acids separated from peats of different types



Ryc. 5. Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów hymatomelanowych wyizolowanych z borowin różnego typu  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of hymatomelanolic acids separated from peats of different types



Ryc. 6. Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów huminowych wyizolowanych z borowin różnego typu  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of humic acids separated from peats of different types



Ryc. 7. Różniczkowe widma absorpcyjne IV stopnia kwasów humusowych wyizolowanych z węgla brunatnego  
The 4<sup>th</sup> degree differential absorbing spectra of humic acids separated from lignite

$\lambda = 573$  nm. Z porównania wartości długości fal wynika, że występuje szereg wspólnych pasm długości fali promieniowania elektromagnetycznego: dla kwasów fulwonowych i huminowych: 292-295 i 326-329 nm oraz dla kwasów huminowych i hymatomelanowych: 367, 405 i 608 nm.

Ryciny 2-7 ilustrują różniczkowe widma absorpcyjne IV rzędu (w zakresach występowania pików) uzyskane dla wyizolowanych z wody miocénskiej, borowin oraz węgla brunatnego kwasów humusowych, kwasów huminowych, fulwonowych i hymatomelanowych.

Wspólnymi pasmami długości fal, przy których występują charakterystyczne piki wyżej wymienionych związków w wodzie miocénskiej i borowinach są: dla wszystkich wyizolowanych kwasów- 334 i 353 nm -327, 361-365 nm a ponadto dla kwasów huminowych i hymatomelanowych – 375 i 393 nm. Największe różnice w kształcie widm obserwowane są w przypadku kwasów huminowych pochodzących z borowiny typu wysokiego, gdzie dominującymi (w zakresie widzialnym) są piki przy  $\lambda=587$  i 605 nm. W przypadku węgla brunatnego wyraźne piki w uzyskanych widmach

wskazywały na obecność kwasów hymatomelanowych, w których to poza w/wym. długościami fal obserwowane są także piki przy  $\lambda=293$  i  $312$  nm. Nie stwierdza się obecności charakterystycznych pików dla kwasów fulwonowych i huminowych.

Z porównania widm przedstawionych na ryc. 2-6 wynika, że w widmach badanej wody mioceńskiej i borowin pochodzących ze złoża typu: niskiego, przejściowego oraz wysokiego występują symetryczne piki o różnej wysokości przy tych samych długościach fali. Świadczy to o obecności (w różnych proporcjach) związków o podobnej strukturze chemicznej. Obraz widm uzyskanych dla kwasów humusowych wyizolowanych z węgla brunatnego wskazuje, że surowiec ten zawiera głównie kwasy hymatomelanowe a ich struktura (w porównaniu z tą frakcją izolowaną z borowin czy wody mioceńskiej) jest inna. Widma tej frakcji zawierają znacznie większą liczbę pików niż w przypadku frakcji hymatomelanowej borowiny, wody mioceńskiej czy wzorcowych kwasów firmy *Fluka*.

W konkluzji można stwierdzić, że występujące w wodzie jak i zarówno w borowinach kwasy fulwonowe, hymatomelanowe i huminowe mają podobne widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS zwłaszcza UV. Widma uzyskane dla tych kwasów pochodzących z węgla brunatnego wskazują na istotne ilościowe jak i jakościowe zmiany tych związków wynikające z procesu powstawania tej skały osadowej.

## WNIOSKI

1. Występujące w wodzie mioceńskiej i borowinach kwasy huminowe, fulwonowe i hymatomelanowe mają w różniczkowych widmach absorpcyjnych podobne piki różnej wielkości przy określonych długościach fali.
2. W widmach kwasów fulwonowych, a zwłaszcza kwasów huminowych uzyskanych z ekstrakcji węgla brunatnego, brak charakterystycznych pików w porównaniu z pozostałymi badanymi surowcami. W kwasach hymatomelanowych występuje większa liczba pików aniżeli dla wody i borowin.
3. Wyizolowane z badanych surowców frakcje kwasów humusowych występują w różnych ilościach w zależności od rodzaju surowca.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Banaszkiewicz W., Latour T., Drobnik M.*: Badania chemiczne i farmakodynamiczne wód mioceńskich zawierających kwasy fulwonowe oraz ocena ich przydatności do celów balneologicznych. *Baln. Pol.* 1994, 36, 65-74.
2. *Beer A.M., Sagorchev P., Lukanov J.*: Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Wasser und der Erwärmung bei der Herstellung von Badertorf auf seine pharmakologischen Eigenschaften. *Phys. Med. Rehab. Kuror.* 2007, 17, 98-107.
3. *Bolewski A.*: Surowce mineralne świata – węgiel brunatny. Wyd. Geologiczne Warszawa, 1981.
4. *Drobnik M., Latour T., Krawczyk B.*: Badania preparatów borowinowych z wykorzystaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS. *Baln. Pol.* 2007, 58, 4, 657-666.
5. *Drobnik M., Latour T.*: Wykorzystanie różniczkowych widm absorpcyjnych UV-VIS do oznaczania niektórych związków humusowych w torfach leczniczych. *Roczn. PZH* 2009, 60, 221-228
6. *Gołębiowska D.*: Spektrometria absorpcyjna w zakresie UV-VIS: Parametry i sposoby analizy widm absorpcji związków humusowych. *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych.* AR, Szczecin 2004, 15-25.
7. *Gonet S., Dębiska B.*: Charakterystyka kwasów huminowych powstałych w procesie rozkładu resztek roślinnych. *Zeszyty Prob. Post. Nauk Roln.* 1993, 411, 241-248.
8. *Klößing R., Hofman R., Mücke D.*: Tierexperimentelle Untersuchungen zur entzündungshemmenden Wirkung von Humaten. *Arzneimittel-Forsch.* 1968, 18, 941-942.
9. *Kłosowska T.*: Badania nad bakteriobójczym działaniem borowin. *Acta Microbiol. Pol.* 1972, 28, 607- 612.
10. *Kolanek A., Kowalski T.*: Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach. *Ochrona Środowiska*, 2001, 1(80), 17-21.
11. *Lishtvan I.I., Puntus F.A., Naumova G.W., Dolidovitch E.F.*: Die Anwendung vor Torfen und Mudden in der chemischen und Peloid- Therapie. Wirkungsmechanismen der Moortherapie G.Goecke, G.Lüttig. Hippokrates Verlag GmbH, Stuttgart, 1987, 73-82.
12. *Milewska J., Gołębiowska D.*: Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV-VIS. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 1993, 411, 213-220.
13. *Naucke W.*: Physikalische und chemische Aspekte der Moortherapie. *Telma* 1975, 5, 277-307.
14. *Nowacka A., Górniok A., Majewski Cz.*: Wpływ borowiny oraz niektórych frakcji borowinowych na procesy oddychania w skórze wyosobnionej. *Pol. Tyg. Lek.* 1970, 40, 1494-1497.
15. *Perchuc M., Ziolkowska T.*: Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych. *Ochrona Środowiska* 1995, 4 (59), 233-28.
16. PN-Z-11003-3/2001. Borowiny. Analiza fizyczno-chemiczna i mikrobiologiczna.
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13.04.2006 r. dotyczące wymagań fizyko-chemicznych dla borowin przydatnych dla celów lecznictwa. *Dz. U.* nr. 80, poz. 565.
18. *Scherpenesl H.W., Koig E., Menthe E.*: Infrarot- und Differential-Thermo-Analyse an Huminsäureproben aus schieden Bodentypen aus Wurmkot an Streptomyceten. *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* 1964, 106, 134-149.

- 
19. *Siepak M., Frankowski M., Ziola A., Przybyłek A.*: Metale ciężkie oraz żelazo i mangan w wodach podziemnych piętra neogeńskiego miasta Poznania. Współczesne problemy hydrogeologii. Wyd. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007, XIII, 3, 879-888.
20. *Szajdak L.*: Udział związków humusowych w transporcie wody w torfach. Torfowiska i mokradła. red. *E. Biernackiej*, Wyd. SGGW, 2007, 75-89.
21. Wstępna ocena skutków planowanej eksploatacji złóż węgla brunatnego w rejonie Poznania. Ekspertyza wykonana na zlecenie Biura Planowania Przestrzennego, Poznań 1978.
- Otrzymano: 08.06.2009  
Zaakceptowano do druku: 27.11.2009

