

## EKSTRAKSI, PEMURNIAN DAN KARAKTERISASI ASAM HUMAT DARI TANAH GAMBUT SAMARINDA

Soerja Koesnarpadi<sup>1\*</sup>, Sri Juari Santosa<sup>2</sup>, Dwi Siswanta<sup>2</sup>, Bambang Rusdiarso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Mulawarman, Samarinda Kalimantan Timur

<sup>2</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

\*Email korespondensi : soerja.koes@gmail.com

### ABSTRACT

Extraction, purification and characterization of humic acid (HA) from peat soil in Sambutan Village, Samarinda, East Kalimantan has been successfully done. The HA was extracted in NaOH 0.1 M solution and purified in HCl 0.1 M/HF 0.3 solution until the ash content was obtained below 1%. Characterization of pure HA was analyzed functional group by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, total acidity, the content of functional group of -COOH and -OH, humification content by UV-Vis spectroscopy, the crystal structure by X-ray diffraction (XRD), surface morphology and elemental analysis by Scanning electron microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) and surface area and pore volume by Gas Sorption Analyzer (GSA). The result showed that the ash content of pure HA was 0.8%, FTIR spectra of pure HA are similar with crude AH but there was an increase intensity of O-H stretching vibration at  $3425\text{ cm}^{-1}$ , -C=C-aromatic and -C=O asymmetric vibration from COO at the wave number of  $1629\text{ cm}^{-1}$  and then the loss of silicate impurities of Si-O and C-O stretching vibration from polysaccharide at  $1033\text{ cm}^{-1}$ . The total acidity, content of functional group of -COOH and -OH of pure HA were 685, 334 and 351  $\text{cmol kg}^{-1}$  respectively. Ratio of  $E_{465}/E_{665}$  by UV-Vis analysis was 4.6. XRD pattern of pure HA was amorphous at  $2\theta$  range of  $0^\circ$ - $70^\circ$ . SEM images of rigid colloid-shaped pure HA with the dominant elemental composition of C and O. Surface area and pore volume of pure HA were  $4.650\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  and  $0.004\text{ mL g}^{-1}$ . This research showed that HA was successfully extracted and purified from peat soil in Sambutan Village Samarinda according to its characteristics.

**Key Words:** *Ekstraksi, Purification, Characterization, Humic acids (HA) Peat Soil.*

### ABSTRAK

Telah dilakukan ekstraksi, pemurnian dan karakterisasi asam humat (AH) dari tanah gambut di daerah Sambutan, Samarinda Kalimantan Timur. Ekstraksi AH dari tanah gambut dilakukan menggunakan larutan basa NaOH 0,1 M sedangkan pemurnian digunakan larutan HCl 0,1 M/HF 0,3 M hingga diperoleh kadar abu dibawah 1%. Karakterisasi padatan AH hasil pemurnian dianalisis gugus fungsional menggunakan FT-IR, analisis kadar keasaman total, kandungan gugus -COOH dan -OH, analisis kandungan humifikasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis, struktur kristal menggunakan XRD, morfologi permukaan dan komposisi unsur menggunakan SEM-EDX serta luas permukaan dan volume pori menggunakan analisis GSA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar abu AH setelah pemurnian sebesar 0,8%, Spektra FT-IR AH setelah pemurnian terlihat serapan pada bilangan gelombang khas untuk AH hampir sama dengan AH ekstrak kasar namun ada perbedaan peningkatan intensitas gugus O-H pada  $3425\text{ cm}^{-1}$ , serapan -C=C-aromatik dan vibrasi -C=O asimetri dari COO pada  $1629\text{ cm}^{-1}$  serta hilangnya pengotor silikat Si-O dan vibrasi ulur C-O dari senyawa polisakarida pada  $1033\text{ cm}^{-1}$ . Kandungan keasaman total, gugus karboksilat dan gugus hidroksil pada AH murni berturut-turut 685, 334 dan 351  $\text{cmol kg}^{-1}$ . Analisis UV-Vis diperoleh rasio  $E_{465}/E_{665}$  sebesar 4,6. Difraktogram AH murni berbentuk amorf dengan tidak adanya nilai intensitas tertentu pada  $2\theta$  di rentang  $0^\circ$ - $70^\circ$ . Morfologi permukaan AH berbentuk koloid halus dan rigid yang merata pada permukaannya dengan komposisi unsur yang dominan adalah C dan O. Luas permukaan dan volume pori AH murni sebesar  $4,650\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  dan  $0,004\text{ mL g}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan bahwa AH dari tanah gambut Samarinda berhasil diekstrak dan dimurnikan serta sesuai dengan sifat karakteristiknya.

**Kata kunci:** Ekstraksi, Pemurnian, Karakterisasi, asam humat (AH), tanah gambut.

## PENDAHULUAN

Asam humat (AH) adalah makromolekul alami yang memiliki multi gugus fungsional seperti karboksilat, hidroksil fenolat atau alkoholat, keton dan kuinon [1]. Makromolekul AH merupakan bagian dari senyawa humat yang berasal dari hasil penguraian sisa-sisa tumbuhan atau hewan yang terpendam bertahun-tahun lamanya dan memiliki berat molekul besar serta warna kuning-kehitaman [1]. Berdasarkan kelarutannya, senyawa humat dibedakan menjadi asam humat (AH), asam fulvat (AF) dan humin yang mempunyai sifat dan karakteristik masing-masing [2]. Asam humat dan AF merepresentasikan fragmen humus yang terlarut dalam alkali. Asam humat diekstrak dengan alkali dan diendapkan dalam asam, sehingga menyisakan fraksi yang masih terlarut berupa AF. Humin merupakan residu yang tak terlarut [3,4]. Tahun 2011, Hutta dkk melakukan pemisahan secara efisien makromolekul AH yang dapat terlarut sempurna ke dalam bentuk larutan dengan mengatur pH atau fasa gerakannya dengan metode kromatografi cair [5].

Keberadaan senyawa humat di alam masih sangat melimpah khususnya di Indonesia yang memiliki lahan gambut terluas di antara negara tropis lainnya yakni 21 juta ha yang tersebar di wilayah Sumatera, Kalimantan dan Papua [6]. Karakteristik senyawa humat dari tanah gambut tergantung pada asal/sumber diperolehnya tanah gambut dan tingkat humifikasi material organik dalam jangka waktu lama. Rasio  $C_{AH}/C_{AF}$  digunakan sebagai indikator derajat kematangan atau humifikasi senyawa humat tersebut [7]. Senyawa humat yang bersumber dari tanah memiliki berat molekul lebih besar dibanding senyawa humat yang bersumber dari perairan [1]. Berat molekul rerata AH dan AF yang berasal dari tanah gambut lebih kecil dibanding yang berasal dari tanah andosol [8]. Berat molekul AH yang diekstrak dari sedimen danau atau laut dominan dengan BM 100.000-200.000 sebanyak 43-65% [9].

Kandungan gugus fungsional AH sangat bergantung pada asal daerah kondisi iklim setempat [1]. Karakteristik tanah gambut di zona iklim tropis berbeda dengan tanah gambut kondisi subtropis dan dingin. Tanah gambut pada zona iklim tropis memiliki kandungan gugus -OH alkoholat rendah sedangkan gugus -COOH dan -OH fenolik cenderung lebih dominan. Untuk zona iklim dingin dan subtropis, gugus fungsional yang dominan adalah gugus -COOH dan OH alkoholat [10]. Kandungan gugus

fungsional AH sangat bergantung pada asal daerah kondisi iklim setempat [1]. Karakteristik tanah gambut di zona iklim tropis berbeda dengan tanah gambut kondisi subtropis dan dingin. Tanah gambut pada zona iklim tropis memiliki kandungan gugus -OH alkoholat rendah sedangkan gugus -COOH dan -OH fenolik cenderung lebih dominan. Untuk zona iklim dingin dan subtropis, gugus fungsional yang dominan adalah gugus -COOH dan OH alkoholat [10]. Karakteristik gugus fungsional AH tersebut sangat mempengaruhi proses adsorpsi, imobilisasi atau interaksi lainnya.

Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan ekstraksi dan pemurnian AH dari tanah gambut daerah Sambutan, Samarinda Kalimantan Timur serta *karakterisasinya meliputi kadar abu, kadar keasaman total, kandungan gugus karboksilat dan gugus hidroksil, analisis rasio  $E_{465}/E_{665}$  menggunakan spektrofotometer UV-Vis, analisis gugus fungsional menggunakan FT-IR, struktur kristal menggunakan XRD, morfologi permukaan dan komposisi unsur menggunakan SEM-EDX serta analisis GSA metode BET untuk mengetahui luas permukaan dan volume pori.*

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat

Tanah gambut berasal dari daerah Sambutan, Samarinda dan bahan kimia produksi Merck dengan kemurnian p.a seperti HCl, HF, NaOH, KOH, KCl, AgNO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Piridin. Peralatan meliputi sentrifuge merk Beckman Model J6B Centrifuge, shaker merk Edmund Buhler, hootplate magnetic stirrer, pH meter F-52 Navi, Tungku pemanas merk Bornsted Thermolyne, ayakan merk Fisher ukuran 200 mesh, Spektrofotometer UV-Vis *Double Beam* 1601 PC, Spektrometer Inframerah FT-IR-8201 PC, Difraktometer Sinar-X Shimadzu XRD-6000, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) JEOL SSM-6510 LA, Gas Sorption Analyzer (GSA) Quantachrome Instruments.

### Prosedur

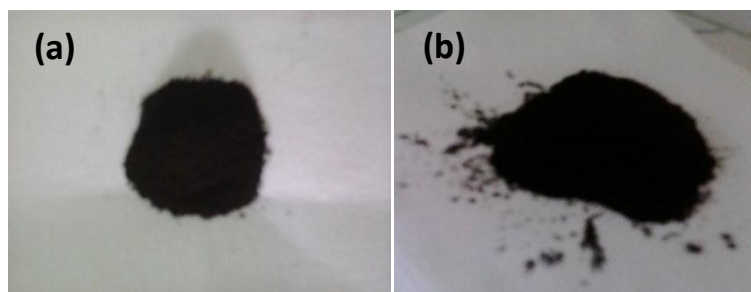
Ekstraksi AH dari tanah gambut diawali dengan menggojok 200 g tanah gambut dalam 200 mL NaOH selama 24 jam. Supernatan didekantir lalu diasamkan dengan HCl 6 M hingga pH 1 dan didiamkan selama 16 jam sehingga terbentuk 2 lapisan, lapisan atas berupa supernatan AF dan lapisan bawah berupa AH terpresipitasi. Pemisahan AF dan AH dilakukan dengan sentrifugasi 3000 rpm selama 30 menit.

Padatan yang diperoleh berupa AH kotor. Pemurnian AH kotor dilakukan penambahan campuran HCl 0,1/HF 0,3 M dan digojog selama 20 jam pada suhu kamar sehingga terbentuk 2 lapisan, lapisan bawah berupa AH termurnikan. Proses Pemurnian AH dilakukan 4 kali penambahan HCl 0,1 M/HF 0,3 M. Pembilasan dilakukan berulang untuk menghilangkan ion Cl<sup>-</sup> dari padatan AH murni. Karakterisasi AH murni dilakukan analisis kadar abu, analisis gugus fungsional menggunakan FT-IR, analisis keasaman total, kandungan gugus -COOH dan -OH menggunakan titrasi potensiometri, analisis kandungan humifikasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis, struktur kristalografi menggunakan XRD, morfologi permukaan dan komposisi unsur SEM-EDX serta luar permukaan

dan ukuran pori menggunakan analisis GSA metode BET.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi AH dari tanah gambut daerah Sambutan, Samarinda dilakukan berdasarkan rekomendasi prosedur dari IHSS (*International Humic Substances Society*), yakni ekstraksi menggunakan basa kuat NaOH dan diendapkan dengan HCl. Hasil dari pengendapan HCl merupakan AH kotor. Pemurnian AH dilakukan penambahan larutan HCl 0,1 M/HF 0,3 M untuk menghilangkan pengotor anorganik dan organik dalam tanah gambut. Secara fisik padatan AH kotor dan AH murni dari tanah gambut daerah Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur seperti Gambar 1.

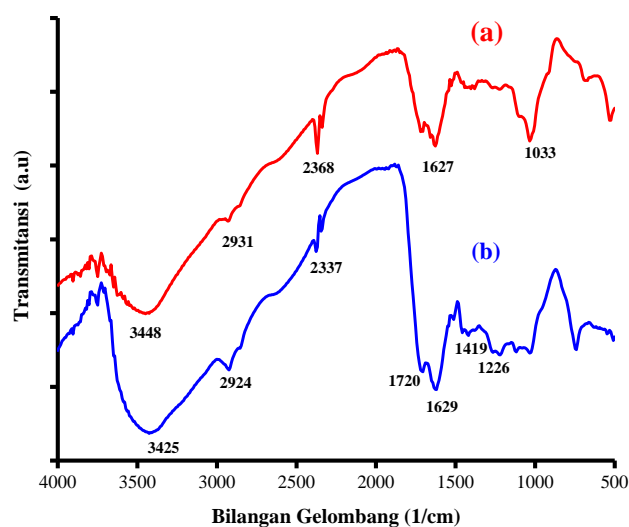


Gambar 1. (a) Padatan AH kotor dan (b) AH setelah pemurnian

Secara fisik, warna padatan AH kotor dan AH setelah pemurnian mirip yakni berwarna coklat kehitaman namun hasil uji kadar abu bahwa AH kotor dan AH setelah pemurnian berulang terjadi penurunan kadar abu secara signifikan. Kadar abu AH kotor sebelum pemurnian adalah 15,3%, AH pemurnian 1 = 11,0%, AH pemurnian 2 = 5,3%, AH pemurnian 3 = 2,1% dan AH

pemurnian 4 = 0,8%. Pemurnian AH memenuhi kriteria jika kadar abu dibawah 1%. Oleh karena itu, dalam penelitian ini diperoleh kadar abu AH murni yang berasal dari daerah Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur.

Hasil Karakterisasi gugus fungsional ditunjukkan spektra FT-IR AH kotor dan AH murni pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra FT-IR (a) AH kotor dan (b) AH murni

Spektra FT-IR AH kotor menunjukkan serapan pada  $3425\text{ cm}^{-1}$ , vibrasi ulur gugus O-H yakni menunjukkan ikatan hidrogen, serapan  $2924\text{ cm}^{-1}$ , vibrasi ulur C-H alifatik, serapan pada  $1720\text{ cm}^{-1}$  berupa vibrasi ulur C=O dari gugus -COOH dan puncak  $1500\text{ cm}^{-1}$  yakni serapan ion  $\text{COO}^-$  berupa gugus C=O yang masih berinteraksi dengan logam lempung. Pada daerah serapan  $1629\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur -C=C- aromatik dan vibrasi ulur -C=O asimetri dari  $\text{COO}^-$  serta serapan  $1226\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk OH dan vibrasi ulur C-O dari COOH. Serapan tajam sering muncul pada daerah  $2337\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur C=O dari  $\text{CO}_2$  yang terjebak dalam KBr hasil dekarboksilasi gugus COOH. Spektra FT-IR AH hasil ekstraksi pada penelitian ini sesuai dengan karakteristik spektra FT-IR untuk AH (Stevenson, 1994). Spektra FT-IR AH setelah pemurnian dengan HCl/HF juga menunjukkan serapan pada bilangan gelombang khas untuk AH, mirip seperti AH hasil ekstraksi sebelum pemurnian dengan beberapa perbedaan yakni peningkatan intensitas serapan gugus O-H pada  $3425\text{ cm}^{-1}$  dan serapan -C=C- aromatik dan vibrasi -C=O asimetri dari COO pada daerah

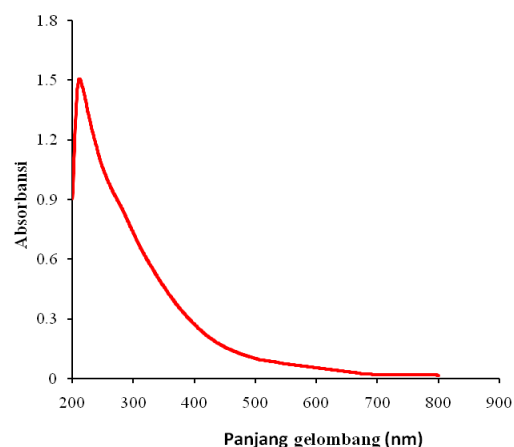
$1629\text{ cm}^{-1}$  serta hilangnya puncak serapan pada  $1033\text{ cm}^{-1}$  yakni hilangnya serapan pengotor silikat Si-O dan vibrasi ulur C-O dari senyawa polisakarida [1]. Hal ini menunjukkan bahwa AH setelah pemurnian HCl/HF memiliki pengotor lebih sedikit dibandingkan AH sebelum pemurnian.

Analisis kandungan keasaman total, kandungan gugus -COOH dan gugus -OH tertera seperti Tabel 1. Kandungan keasaman total, gugus -COOH dan -OH pada AH dalam penelitian ini mempunyai kemiripan dengan penelitian yang dilakukan Rahmawati (2004) dan Saragih (2002) yang mengambil sampel tanah gambut dari Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur [11,12]. Kandungan gugus fungsional AH tersebut juga masih dalam rentang yang disampaikan Schinitzer [13]. Kandungan gugus -COOH relatif lebih kecil dibanding gugus -OH. Menurut teori lignin yang disampaikan oleh Flaig bahwa gugus -COOH merupakan hasil oksidasi dari gugus -OH pada rantai samping lignin. Oleh sebab itu, gugus -OH pada AH daerah Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur belum banyak yang teroksidasi menjadi -COOH [1].

**Tabel 1.** Kandungan keasaman total, gugus fungsional -COOH dan -OH pada AH dari tanah gambut Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur

AH	Gugus fungsional ( $\text{cmol kg}^{-1}$ )		
	Keasaman total	-COOH	-OH
AH Sambutan penelitian ini	685	334	351
AH Sambutan (Rahmawati, 2004)	715,8	326,6	426,2
AH Sambutan (Saragih, 2002)	682,5	353	329,5
AH Schnitzer dalam Stevenson, 1994	560-890	150-570	20-490

Karakterisasi spektra UV-Vis digunakan untuk menentukan sifat-sifat molekular dari suatu molekul [14]. Analisis spektra UV-Vis berfungsi untuk mengetahui derajat humifikasi AH yang ditentukan dari rasio absorbansi panjang gelombang  $465\text{ nm}$  dan  $665\text{ nm}$ . Hasil spektra UV-Vis AH murni ditunjukkan pada Gambar 3. Spektra UV-Vis AH tidak menunjukkan absorbansi maksimum dan minimum pada panjang gelombang daerah UV dan daerah tampak. Namun absorbansi puncak tertinggi pada daerah UV dan menurun pada panjang gelombang visibel (tampak). Absorbansi pada  $465\text{ nm}$  menunjukkan serapan gugus -OH fenolat dan gugus -COOH pada cincin aromatik sedangkan absorbansi pada  $665\text{ nm}$  merupakan serapan gugus -COOH rantai alifatis pada senyawa humat. [15].

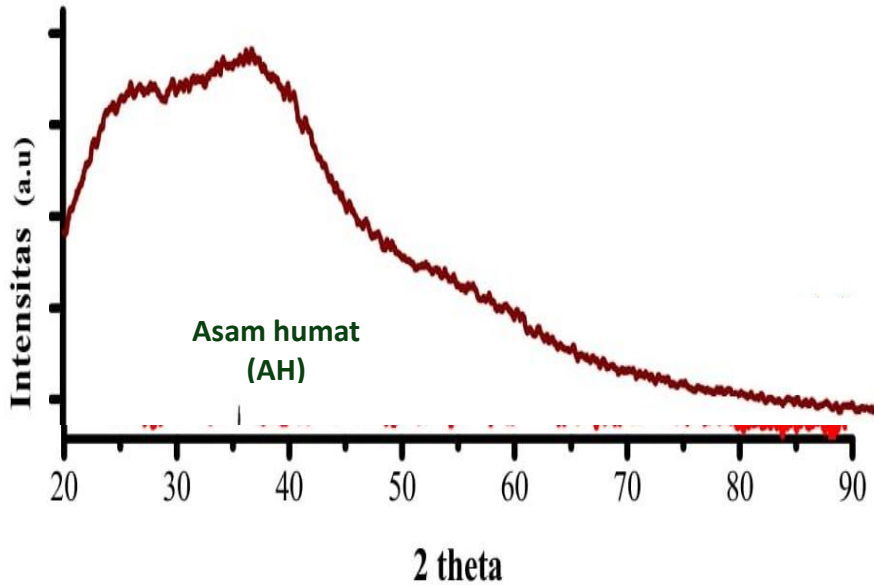


**Gambar 3.** Spektra UV-Vis padatan AH murni

Rasio  $E_{465}/E_{665}$  AH yang diisolasi dari tanah gambut daerah Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur sebesar 4,6. Hal ini sesuai karakteristik nilai rasio  $E_{465}/E_{665}$  spektra UV-Vis AH yakni  $< 5$ . [1]. Berdasarkan hasil karakterisasi spektra UV-Vis dapat dinyatakan

bahwa proses humifikasi tanah gambut di daerah Sambutan, Samarinda, Kalimantan Timur telah berlangsung dengan sempurna.

Analisis XRD untuk mengetahui struktur kristal AH murni ditunjukkan Gambar 4.

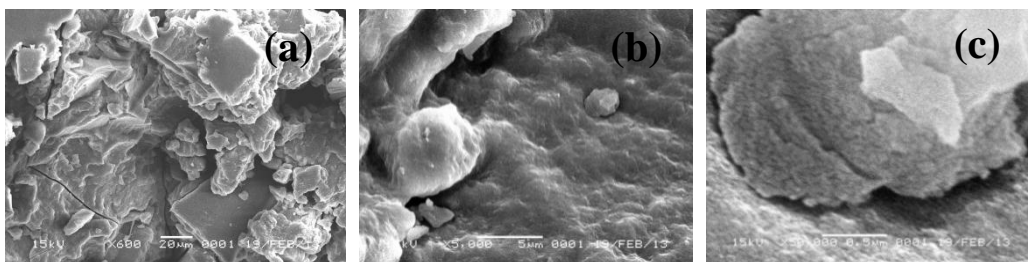


**Gambar 4.** Difraktogram sinar-X padatan AH murni

Difraktogram AH murni berbentuk amorf dengan tidak adanya nilai intensitas tertentu pada  $2\theta$  di rentang  $0^{\circ}$ – $70^{\circ}$ . Hal ini menunjukkan bahwa AH hasil ekstraksi dan pemurnian telah benar-benar murni dan tidak terdapat bahan pengotor.

Analisis morfologi permukaan dan komposisi unsur AH diukur menggunakan SEM-

EDX. Morfologi permukaan AH murni dengan pembesaran  $600\times$ ,  $5.000\times$  dan  $50.000\times$  terlihat jelas berbentuk koloid halus dan rigid yang merata pada permukaannya sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.

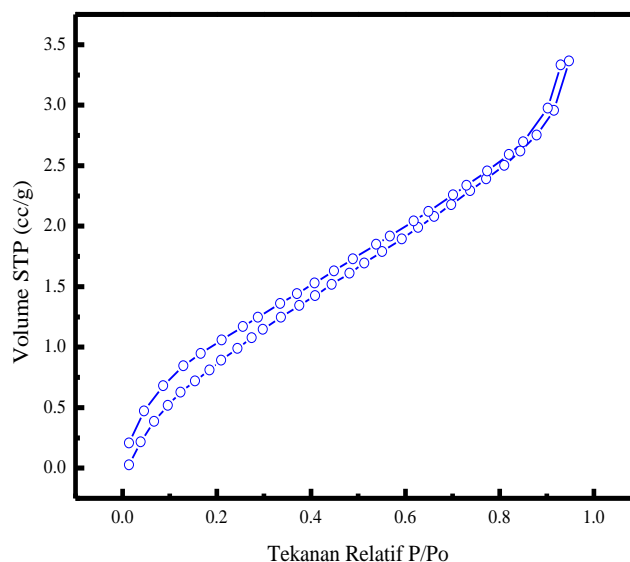


**Gambar 5.** Gambar SEM pada AH murni pembesaran (a),  $600\times$  (b)  $5.000\times$  (c)  $50.000\times$

Analisis EDX yang berfungsi untuk mengetahui perbandingan komposisi unsur-unsur penyusun dalam suatu molekul, terlihat bahwa komposisi unsur pada AH murni didominasi unsur C = 63,4% dan O = 33,8% serta sisanya tersusun atas unsur yang lain.

Untuk mengetahui karakteristik luas permukaan dan volume pori digunakan analisis GSA dengan metode BET (Brunauer, Emmet, Teller) yakni teknik isotherm adsorpsi-desorpsi

adsorbat gas inert yang terkondensasi pada adsorben padatan. Pola isotherm adsorpsi-desorpsi menghasilkan data interaksi antara adsorbat dan adsorben. Pola isotherm adsorpsi-desorpsi pada AH berdasarkan klasifikasi IUPAC adalah tipe II yakni jumlah gas yang terserap meningkat secara bertahap dengan naiknya tekanan relatif pada material [16] yang ditunjukkan pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Pola adsorpsi desorpsi isoterm AH murni

Hasil analisis GSA diperoleh luas permukaan dan volume pori AH murni sebesar  $4,650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dan  $0,004 \text{ mL g}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan bahwa AH murni berbentuk koloid rigid yang sangat kecil volume pori-pori dipermukaannya.

#### KESIMPULAN

Telah berhasil dilakukan ekstraksi dan pemurnian AH dari tanah gambut daerah Sambutan Samarinda dengan karakteristik kadar abu AH sebesar 0,8%, Spektra FT-IR AH murni khas mirip AH kotor namun ada perbedaan peningkatan intensitas gugus O-H,  $\text{-C=C-}$  aromatik dan vibrasi  $\text{-C=O}$  asimetri dari COO serta hilangnya pengotor silikat Si-O dan vibrasi ulur C-O dari senyawa polisakarida. Kandungan keasaman total, gugus  $\text{-COOH}$  dan  $\text{-OH}$  pada AH murni berturut-turut 685, 334 dan  $351 \text{ cmol kg}^{-1}$ . Analisis UV-Vis diperoleh rasio  $E_{465}/E_{665}$  sebesar 4,6; struktur kristal AH murni berbentuk amorf; morfologi permukaan berbentuk koloid halus dan rigid yang merata pada permukaannya dengan komposisi unsur yang dominan adalah C dan O serta luas permukaan dan volume pori AH murni sebesar  $4,650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dan  $0,004 \text{ mL g}^{-1}$ .

#### SARAN

Perlu adanya perbandingan karakteristik AH murni dengan AH murni pada sumber tanah gambut yang berbeda pada zonal iklim yang sama.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Stevenson, F.J, 1994, *Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons Inc, New York
- [2] Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wrschaw, R.L., Mac Carthy, P, 1985, *Humic Substances in Soils, Sediment and Water, I, Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley, New York
- [3] Mendez, E.P., Havel, J., Patocka, J., 2005, Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine, *J. Appl. Biomed.*, 3, 13-24
- [4] Steinberg, C.E.W., 2003, *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*, SpingerVerlag Berlin Heidelberg, New York
- [5] Hutta, M., Gora, R., Halko, R., Chalanyova, M., 2011, Some theoretical and practical aspect in the separations of humic substances by combined liquid chromatography methods, *J. Chromatogr.A*, 1218, 8946-8957
- [6] Agus, F. dan I.G. M. Subiksa. 2008. Lahan Gambut: Potensi untuk Pertanian dan Aspek Lingkungan. Balai Penelitian Tanah dan World Agroforestry Centre (ICRAF), Bogor, Indonesia
- [7] Jimenez, E.I. and Garcia, V.P., 1992. Determination of maturity indices for city refuse composts. *Agri. Ecosyst. Environ.*, 38, 331-343
- [8] Shinozuka, T., Shibata, M., and Yamaguchi, T., 2004, Molecular Weight Characterization of Humic Substances by

- MALDI-TOF-MS, *J. Mass Spectrom.*, 52, 29-32
- [9] Ishiwatari, R., 1971, Molecular Weight Distribution of Humic Acids from Lake and Marine Sediments, *Geochem. J.*, 5, 121-132
- [10] Santosa, S.J., Tanaka, S., Siswanta, D., Kunarti, 2007, Indonesian peat soil derived humic acids, it's characterization, immobilization and performance as metal adsorben, *Proceeding of International Conference on Chemical Sciences*, Yogyakarta
- [11] Saragih, B.S., 2002, Aplikasi asam humat sebagai sensitizer dalam Fotoreduksi Fe(III) menjadi Fe (II), *Tesis*, Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- [12] Rahmawati, A., 2004, Studi Adsorpsi Kadmium(II) dan Timbal(II) pada Asam Humat, *Tesis*, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- [13] Schnitzer M., Mastd, N., Hindle, D.A., 1983, The isolation of soil humic and fulvic acids component rich in unknown, *Can. J. Soil Sci*, 63, 425-433
- [14] Gieguzynska, E., Kocmit, A., Gołzbiewska, D., 1998, Studies on Humic Acids in Eroded Soils of Western Pomerania. In: Zaujec, A., Bielek., P., Gonet, S.S. (Eds.), Slovak Agricultural University, Nitra.
- [15] Kananovo, M.M., 1966, *Soil organic matter, it's role in soil formation and in soil fertility*, 2<sup>nd</sup>, Pergamon Press, Oxford, New York
- [16] Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., 1985, Reporting Physisorption Data for Gas/ Solid Systems with Special Reference to The Determination of Surface Area and Porosity, *J. Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619.