

KAZIMIERZ BORATYŃSKI, KAZIMIERZ WILK

## BADANIA NAD PRÓCHNICĄ

## CZĘŚĆ III

EKSTRAKCYJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z MINERALNYCH GLEB  
KOMPLEKSUJĄCYMI ROZTWORAMI NaF,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>1</sup>

Katedra Chemii Rolniczej WSR Wrocław

Z licznych badań wynika, że w większości gleb wapń i inne wielowartościowe kationy, a w kwaśnych warunkach środowiska głównie żelazo i glin powodują, że przeważająca część organicznej substancji znajduje się w kompleksach z tymi metalami i jest nierozpuszczalna w wodzie. Jeśli te metaliczne kationy zostaną usunięte z tych kompleksów bądź związane, wówczas organiczna materia staje się rozpuszczalna i przechodzi do roztworu. Wydzielanie więc substancji organicznej z gleby roztworami o łagodnym działaniu (np. fluorkiem sodowym, pirofosforanem sodowym itp.) oparte jest na zdolności tych roztworów do tworzenia z wapniem, żelazem, glinem i innymi wielowartościowymi kationami nierozpuszczalnych połączeń, kompleksów lub chelatów. Im dany roztwór odznacza się większą energią w tworzeniu kompleksów, tym większa jest ilość organicznej substancji wydzielonej z gleby [14, 6, 7, 9, 11, 12, 8, 1, 10, 4].

Celem naszych badań było porównanie najczęściej stosowanych w praktyce roztworów kompleksujących i danie odpowiedzi na pytanie, który z nich jest najbardziej przydatny do wydzielania z gleby związków organicznych. Wzięto więc pod uwagę roztwory fluorku sodowego, fluorku amonowego, pirofosforanu sodowego i szczawianu sodowego. W celu porównania włączono także do badań rozcieńczone roztwory wodorotlenku sodowego<sup>2</sup>.

Wydzielanie związków organicznych z gleby podanymi wyżej roztworami prowadzono według metodyki opisanej w poprzedniej pracy jednego z nas [18].

<sup>1</sup> Praca niniejsza jak również poprzednia: K. Boratyński, K. Wilk, Badania nad próchnicą. Cz. I i II, Roczn. Glebozn. t. XI, 1962, były częściowo dotowane przez Wydział V PAN.

<sup>2</sup> Szczegółowy przegląd piśmiennictwa na temat zastosowania różnych roztworów do wydzielania z gleby połączeń organicznych podają Tinsley i Salam [17].

Badania metodyczne przeprowadzono na glebach lekkich (piaski gliniaste), na cięższych glebach wytworzonych z utworów lessowych, jak również na madach ciężkich pylastych. Opis tych gleb podany jest w poprzedniej naszej pracy [3].

W celu wyekstrahowania z gleby związków organicznych rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku nie wystarczy jednorazowe potraktowanie gleby tym roztworem (tab. 1), lecz należy stosować kilkakrotną, wyczerpującą ekstrakcję. W dalszych bowiem ekstrakcjach (II i III) wydzielone zostają roztworami łagodnie działającymi jeszcze znaczne ilości związków organicznych (około 50% w stosunku do wartości uzyskanych przy I ekstrakcji. Nie można poprzestać na jednorazowej ekstrakcji.

Przy użyciu szczawianu sodowego otrzymano również 3 wyciągi, ale nie zbierano ich oddzielnie, lecz łączono razem. W wyciągu tym oznaczano tylko zawartość C kwasów huminowych, a ilości wyekstrahowanego węgla wyliczano drogą pośrednią z różnicy między zawartością węgla oznaczonego w glebie przed i po ekstrakcji.

Porównywane roztwory użyte w jednakowym stężeniu wydzielają z gleby różne ilości związków organicznych (tab. 2). Szczawian sodu i fluorek sodu ekstrahują z gleby prawie jednakowe ilości zarówno ogólnej zawartości węgla organicznego, jak i węgla przynależnego do kwasów huminowych. Pirofosforan sodu reagujący alkalicznie ekstrahował ponad półtora raza, a 0,1n NaOH około 3 razy więcej związków organicznych niż fluorek sodowy.

W badaniach nad próchnicą zwraca się ostatnio coraz większą uwagę na pirofosforan sodu jako odczynnik najbardziej efektywny przy wydzielaniu z gleby połączeń organicznych [7, 15, 8, 1, 10, 18, 16, 3]. Pierwszym, który teoretycznie uzasadnił rozpuszczające działanie pirofosforanu sodowego (jako roztworu kompleksującego) na substancję organiczną, był B r e m n e r (1946). Według tego autora już przy jednorazowej ekstrakcji pirofosforanem uzyskuje się maksymalną ilość substancji organicznej, mogącej przejść do roztworu. Z prac B r e m n e r a [5—7] wynika, że pirofosforan sodu o pH równym 7 spośród kilkunastu porównywanych kompleksujących roztworów był najlepszy; ekstrahował on z gleby największą ilość połączeń organicznych. Warunki ekstrakcji, jak stopień rozdrobnienia gleby, stosunek gleby do roztworu, czas ekstrakcji, stężenie roztworu wyższe niż 0,1m, uprzednia dekalcytacja gleby i temperatura nie miały wpływu na ilość związków organicznych wyekstrahowanych z gleby.

B r e m n e r w swoich badaniach posługiwał się pirofosforanem sodowym, przygotowanym z dwóch preparatów:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  reagującego alkalicznie i  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  reagującego kwaśno. Przez zmieszanie określonych objętości tych roztworów otrzymał pirofosforan sodu o pH równym 7.

Tabela 1

Zawartość związków organicznych w kolejnych ekstrakcjach roztworami NaF, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOH (0,1n roztworu) w procencie ogólnej zawartości węgla  
Content of organic compounds in successive extractions with solutions NaF, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOH (0,1n solutions) expressed in percent of total carbon content

5 g gleby 30 ml roztworu 5 g soil 30 mg solution	1, C <sub>og.</sub> - 0,79 tot.		2, C <sub>og.</sub> - 0,54 tot.		3, C <sub>og.</sub> - 0,48 tot.		4, C <sub>og.</sub> - 0,51 tot.	
	C wydz. insol.	C k.h.* h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.
NaF								
Ekstrakcja I Extraction II III	12,9 3,6 1,9	4,4 2,3 n.o. undet.	15,5 5,2 2,6	7,9 2,9 n.o. undet.	14,8 5,8 2,9	6,4 3,3 n.o. undet.	10,5 3,0 1,8	6,1 2,6 n.o. undet.
Σ C wydzielonego - Insolated C	18,4	6,7	23,1	10,8	23,5	9,7	15,3	8,7
$\frac{C \text{ kw.huminowych}}{C \text{ fulw kwasów}} - \frac{C \text{ humic acids}}{C \text{ fulvic acids}}$	0,6		0,9		0,7		1,3	
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>								
Ekstrakcje I + II + III Extractions	19,4	8,5	16,8	8,8	22,7	10,8	16,0	9,4
$\frac{C \text{ kw.huminowych}}{C \text{ fulw kwasów}} - \frac{C \text{ humic acids}}{C \text{ fulvic acids}}$	0,8		1,1		0,9		1,4	
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> **								
Ekstrakcja I Extraction II III	15,5 6,3 2,1	8,9 3,7 n.o. undet.	24,3 7,9 3,3	12,5 5,7 n.o. undet.	22,7 8,0 3,3	10,9 5,8 n.o. undet.	18,0 5,3 3,2	10,7 4,1 n.o. undet.
Σ C wydzielonego - Insolated C	23,9	12,6	35,5	18,2	34,0	16,7	26,5	14,8
$\frac{C \text{ kw.huminowych}}{C \text{ fulw kwasów}} - \frac{C \text{ humic acids}}{C \text{ fulvic acids}}$	1,1		1,0		1,0		1,3	
NaOH								
Ekstrakcja I Extraction II III	37,2 8,1 3,9	17,1 4,5 n.o. undet.	42,4 7,7 3,9	20,7 5,9 n.o. undet.	39,0 8,6 3,7	21,4 6,0 n.o. undet.	32,0 8,5 4,1	15,2 5,5 n.o. undet.
Σ C wydzielonego - Insolated C	44,7	21,6	54,0	26,6	51,3	27,4	44,6	20,7
$\frac{C \text{ kw.huminowych}}{C \text{ fulw kwasów}} - \frac{C \text{ humic acids}}{C \text{ fulvic acids}}$	0,9		1,0		1,2		0,9	

\* C k.h. - węgiel kwasów huminowych - C h.a. - carbon of humic acids

\*\* Pirofosforan sodu użyty do badań reagował alkalicznie i otrzymano go przez preżenie fosforanu dwusodowego

Sodium pyrophosphate used in tests gave alkaline reaction; it was obtained by calcination of disodium phosphate

Tabela 2

Ogólne ilości węgla organicznego i węgla kwasów huminowych wydzielone z gleb roztworami NaF, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOH (0,1n roztworów). Wartości względne  
Total amounts of organic carbon and carbon of humic acids isolated from soils with solutions NaF, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOH (0,1n solutions). Relative values

Nr gleby Soil Nr.	C wydzielony - insolated C					C kwasów huminowych - C of humic acids				
	NaF		Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaOH	NaF		Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaOH
	w % C og. % of tot.C					w % C og. % of tot.C				
1	18,4	100	105	130	242	6,7	100	130	189	341
2	23,1	100	73	154	234	10,8	100	80	168	261
3	23,5	100	96	145	218	9,7	100	108	172	300
4	15,3	100	105	174	293	8,7	100	109	170	261
Średnia Mean		100	95	151	247		100	107	175	291

W naszych wstępnych badaniach stosowaliśmy pirofosforan sodu uzyskany przez prażenie fosforanu dwusodowego. Roztwór tego pirofosforanu reagował alkalicznie i doprowadzono go do  $\text{pH} = 7$  kwasem fosforowym. Stosując ten pirofosforan nie mogliśmy potwierdzić niektórych danych *Bremnera*. Przypuszczając, że powodem tego są różne preparaty pirofosforanowe stosowane przez nas i *Bremnera*, przeprowadziliśmy porównawcze badania z przygotowanymi przez nas i uzyskanymi przez *Bremnera* pirofosforanami<sup>3</sup>.

Jak wynika z tab. 3, nie ma istotnych różnic w ilościach wydzielonej substancji organicznej przy użyciu roztworu pirofosforanu sodowego sporządzonego przez nas (prażenie fosforanu dwusodowego i doprowadzenie do  $\text{pH} 7$  kwasem fosforowym — pirofosforan *A*), jak też i roztworu przygotowanego z pirofosforanu dwu- i czterosodowego (pirofosforan *B*). Przy jednorazowej ekstrakcji zarówno pirofosforanem *A*, jak i *B* przechodzi do roztworu tylko część związków organicznych. W celu wyekstrahowania całkowitej ilości substancji organicznej, rozpuszczalnej w tym rozpuszczalniku, trzeba było zastosować 3—4-krotną ekstrakcję. Przy dalszych bowiem kolejnych ekstrakcjach II i III przechodzi do roztworu jeszcze 30—150% związków organicznych w porównaniu do ilości wydzielonych w I ekstrakcji.

Nie są to związki organiczne rozpuszczone działaniem pierwszej porcji pirofosforanu sodowego, gdyż, jak wykazały dalsze badania, przemycie gleby wodą (po I ekstrakcji pirofosforanem) powoduje przejście do roztworu tylko znikomych ilości związków organicznych (patrz tab. 4).

Występujące w glebie związki organiczne związane są w różnym stopniu z gliniastą jej częścią. Stąd i poszczególne kolejne ekstrakcje wydzielają połączenia organiczne związane w coraz to silniejszym stopniu z glebą.

Dodatkowe badania przeprowadzone na kilku glebach lekkich (tab. 5), jak również na glebach cięższych (tab. 6) pokazują także wyraźnie, że jednostronną ekstrakcją 0,1m  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  o  $\text{pH}$  równym 7 nie można wydzielić wszystkich połączeń organicznych rozpuszczalnych w tym rozpuszczalniku, lecz należy stosować kilkakrotną ekstrakcję.

Uzyskane przez nas wyniki, wskazujące na konieczność stosowania kilkakrotnej ekstrakcji danym rozpuszczalnikiem, zgodne są z danymi w literaturze. I tak *Schnitzer* i *Wright* [13] oraz *Wright* i współpracownicy [19] przy wydzielaniu związków organicznych z poziomu *B* bielcowej gleby mieszaniną 0,5%  $\text{HF}$ — $\text{HCl}$ , stosują trzykrotną

<sup>3</sup> Prof. *Bremnerowi* oraz Dr *Nowakowskiemu* ze Stacji Doświadczalnej w *Rothamsted* składamy jeszcze raz podziękowanie za przysłanie nam preparatu pirofosforanowego.

Tabela 3

Porównanie działania dwóch preparatów pirofosforanu sodowego na ilość wydzielonych z gleby związków organicznych (0,1M roztwory o pH = 7) w procencie ogólnej zawartości węgla  
 Comparison of action of two sodium pyrophosphate preparations on amount of organic compounds isolated from soil (0,1M solutions with pH = 7) expressed in percent of total carbon content

5 g gleby 30 ml roztworu 5 g soil 30 mg solution	3a, C <sub>og.</sub> = 0,49 tot.		F, C <sub>og.</sub> = 0,68 tot.		6, C <sub>og.</sub> = 1,48 tot.		4a, C <sub>og.</sub> = 2,69 tot.	
	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.
Ekstrakcja I Extraction	* 17,4 19,0	4,2 7,3	15,2 16,8	4,7 6,0	9,8 14,0	4,4 6,0	18,4 21,9	7,2 8,4
II	8,7 7,5	3,8 3,2	7,6 7,2	2,9 2,9	7,1 7,4	3,2 4,3	9,0 8,1	3,4 3,9
III	4,8 2,0	2,2 n.o. undet.	3,2 3,4	2,2 n.o. undet.	4,5 4,8	2,9 2,5	2,7 1,9	1,3 1,0
IV	ślady		ślady		2,9 ślady	2,2	1,4 ślady	1,0
I + II + III + IV	30,9 28,5	10,2 10,5	26,0 27,4	9,8 8,9	24,3 26,2	12,7 12,8	31,5 31,9	12,9 13,3
C kw. huminowych C fulw kwasów C humic acids C fulvic acids		0,5 0,4		0,6 0,5		1,1 0,9		0,7 0,7

\* Rząd górny - pirofosforan sodu przygotowany przez prażenie fosforanu dwusodowego - A  
 Upper row - sodium pyrophosphate obtained by calcination of disodium phosphate - A  
 Rząd dolny - pirofosforan uzyskany od prof. Bremnera - B  
 Lower row - pyrophosphate obtained from Prof. Bremner - B

Tabela 4

Ilości związków organicznych wydzielone z gleby jednorazową obróbką 0,1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7) i kolejną ekstrakcją samą wodą w procencie ogólnej zawartości C  
 Amounts of organic compounds isolated from soil by single treatment with 0,1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7) and successive extraction with water only in % total C

5 g gleby 30 ml roztworu 5 g soil 30 mg solution	3a C <sub>og.</sub> = 0,49 tot.	F C <sub>og.</sub> = 0,68 tot.	6 C <sub>og.</sub> = 1,48 tot.	4a C <sub>og.</sub> = 2,69 tot.
Ekstrakcja I - Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Extraction	19,0	16,8	14,0	21,9
II - H <sub>2</sub> O	1,3	1,1	1,2	1,4

ekstrakcję. Również Tinsley i Salam [16] przy wydzielaniu z gleby łąkowej połączeń organicznych pirofosforanem sodu, piroboranem sodu lub siarczynem sodu stosowali trzykrotną ekstrakcję. Podobnie Alek-

Gleby lekkie  
Ogólne ilości węgla organicznego oraz C kwasów huminowych wydzielone w kolejnych ekstrakcjach 0,1m Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7) - B,  
w procencie zawartości węgla ogólnego

Light soils  
Total amounts of organic carbon and humic-acids C isolated in successive extractions with 0,1m Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7) - B,  
in percent of total carbon content

5 g gleby 30 ml roztworu 5 g soil 30 mg solution	1 C <sub>og.</sub> = 0,62 tot.		1a C <sub>og.</sub> = 0,52 tot.		2 C <sub>og.</sub> = 0,57 tot.		2a C <sub>og.</sub> = 0,48 tot.		3 C <sub>og.</sub> = 0,59 tot.		G C <sub>og.</sub> = 0,52 tot.		2/1 C <sub>og.</sub> = 0,89 tot.		3/1 C <sub>og.</sub> = 0,71 tot.	
	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.
	Ekstrakcja I Extraction II III	12,6 4,8 1,8	4,7 2,2 n.o. undet.	17,9 7,2 2,5	7,2 2,7 n.o. undet.	13,8 5,3 1,9	6,7 2,5 n.o. undet.	27,2 8,6 2,3	7,6 4,7 n.o. undet.	12,7 7,1 3,0	6,4 3,2 n.o. undet.	15,9 7,8 3,1	5,4 2,7 n.o. undet.	18,5 6,4 2,5	5,5 2,7 n.o. undet.	17,1 5,2 1,5
I + II + III	19,2	6,9	28,2	9,9	21,0	9,2	38,1	12,3	22,8	9,6	26,8	8,1	27,4	8,2	23,8	7,5
C kw.huminowych C fulwokwosów	0,6		0,5		0,8		0,5		0,7		0,4		0,4		0,4	

Tabela 6

Gleby cięższe  
Ogólne ilości węgla organicznego oraz C kwasów huminowych wydzielone w kolejnych ekstrakcjach 0,1m Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7)  
w procencie zawartości węgla ogólnego

Heavier soils  
Total amounts of organic carbon and humic-acids isolated in successive extractions with 0,1m Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pH = 7)  
in percent of total carbon content

5 g gleby 30 ml roztworu 5 g soil 30 mg solution	5, C <sub>og.</sub> = 0,67 tot.		4, C <sub>og.</sub> = 0,95 tot.		6a, C <sub>og.</sub> = 1,80 tot.		5a, C <sub>og.</sub> = 2,07 tot.		75, C <sub>og.</sub> = 0,88 tot.		69, C <sub>og.</sub> = 0,92 tot.		83, C <sub>og.</sub> = 1,60 tot.		72, C <sub>og.</sub> = 1,66 tot.	
	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.	C wydz. insol.	C k.h. h.a.
	a/ gleby utworzone z utworów lessowych - pirofosforan A soils from loess formations - pyrophosphate A															
	b/ mady ciężkie pylaste (0,02 mm-30-66%) - pirofosforan B heavy fine-sand alluvial "međa" soils (30-66% Ø 0,02mm) - pyrophosphate B															
Ekstrakcja I Extraction II III IV	16,8 7,3 4,7	4,7 3,0 n.o. undet.	12,6 5,9 2,7	5,8 3,2 n.o. undet.	18,1 7,2 3,9	7,7 4,0 2,1	21,1 4,9 1,8	7,5 2,3 1,1	11,8 7,3 5,7 3,6	2,5 3,6 2,3 2,2	8,5 5,6 3,5	1,9 2,1 1,6	11,9 7,1 3,7 2,3	2,8 2,6 1,4 1,3	7,0 4,3 2,3 1,4	2,1 1,7 1,2 0,7
I + II + III + IV	28,8	7,7	21,2	9,0	29,2	13,8	27,8	10,9	28,4	10,6	17,6	5,6	25,0	8,1	15,0	5,7
C kw.huminowych C fulwokwosów	0,4		0,7		0,9		0,6		0,6		0,5		0,5		0,6	

s a n d r o w a i współpracownicy [2] przy badaniu natury związków próchnicznych gleb torfowych uważa za konieczne kilkakrotną ekstrakcję gleby pirofosforanem sodowym w celu pełnego wydzielenia z nich połączeń organicznych.

Natomiast w świetle naszych wyników i danych literatury staje się niezrozumiałe twierdzenie K o n o n o w e j i B i e l c z i k o w e j [10, s. 81], że „przy zastosowaniu mieszaniny  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$  maksymalna ilość związków próchnicznych wydziela się już przy jednorazowej obróbce gleby i powtórne ekstrakcje są zbyteczne”.

Według danych B r e m n e r a [7] ekstrakcja 0,1m  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH równe 7) w temperaturze  $98^\circ\text{C}$  przez 5 godzin w porównaniu z ekstrakcją w temperaturze pokojowej nie zwiększała ilości substancji organicznej wydzielonej z gleby. Te dane autora budzą również poważne zastrzeżenia. Wiadomo bowiem, że ekstrakcja na gorąco jakimkolwiek roztworem jest zabiegiem znacznie energiczniejszym, powodującym silniejszy rozkład kompleksów organiczno-mineralnych, wywołującym w większym stopniu hydrolizę, co w końcowym efekcie prowadzi zawsze do zwiększonej rozpuszczalności zarówno organicznych, jak i mineralnych składników. Słuszność takiego rozumowania znajduje potwierdzenie w literaturze. E v a n s [8] prowadząc ekstrakcję roztworami 0,4n  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  w temperaturze podwyższonej ( $35$  i  $57^\circ\text{C}$ ) przez dwa dni wydziela z gleby pastwiskowej (o neutralnej reakcji i zawartości 4,4% C ogółem) znacznie większe ilości związków organicznych w porównaniu z ekstrakcją na zimno. Tak na przykład roztwory 0,4n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , reagujące alkalicznie oraz neutralnie, wydzielały w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  o 60%, a w temperaturze  $57^\circ\text{C}$  dwa i pół raza więcej związków organicznych niż w ekstrakcji na zimno. T i n s l e y i S a l a m [16] w badaniach nad porównaniem kilkunastu kompleksujących roztworów zarówno organicznych, jak nieorganicznych soli sodowych wykazali, że ekstrakcja na gorąco (wrzenie w ciągu 1 godziny) we wszystkich przypadkach dawała wartości 2—3 razy wyższe niż ekstrakcja na zimno; 0,5n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ekstrahował na gorąco 2—3 razy więcej połączeń organicznych niż w ekstrakcji na zimno. A l e k s a n d r o w a i współpracownicy [2] ekstrahują z gleb torfowych 0,1m  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  na gorąco 2—4 razy więcej związków organicznych niż w temperaturze pokojowej.

Do ekstrakcji związków organicznych tych najłatwiej ruchomych tj. wolnych lub najslabiej związanych z gliniastą częścią gleby, używane są roztwory neutralne o różnych stężeniach. W celu zbadania wpływu stężenia i rodzajów użytych soli przeprowadzono porównawcze badania z następującymi roztworami: 0,5 i 1,5%  $\text{NaF}$ , 0,5 i 1,5%  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ , 0,1n i 0,1m  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Tabela 7

Wpływ stężenia roztworów NaF,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  na ilości wydzielonych z gleby związków organicznych w % C ogółem

Effect of concentration of solution NaF,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  on amounts of organic compounds isolated from soil in percent of total C

C ogólny w glebach Total soil C %	0,5% NaF	1,5% NaF	0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$	1,5% $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$	0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,1m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
pH = 7						
Gleby lekkie (piaski gliniaste) Light soils (loamy sands)						
1 - 0,62	18,0	16,9	11,6	11,9	18,0	19,2
1a - 0,52	29,0	28,8	21,4	21,9	28,6	28,2
2 - 0,57	14,3	14,7	12,7	11,7	15,7	21,0
2a - 0,48	23,1	31,1	24,1	24,0	31,3	38,1
3 - 0,59	24,1	24,1	20,5	17,6	23,4	22,8
3a - 0,49	26,7	25,8	23,0	20,6	25,6	28,5
F - 0,68	22,1	22,2	19,1	16,5	20,9	27,4
G - 0,52	17,4	17,0	17,0	13,4	18,6	26,8
2/1 - 0,89	19,8	19,9	17,3	16,0	19,5	27,3
3/1 - 0,71	18,9	18,5	14,3	17,5	19,9	23,8
W wartościach względnych In relative values	100	102	85	80	104	126
Gleby cięższe (wytworzone z utworów lessowych) Heavier soils (from loess formations)						
4 - 0,95	12,9	13,1	12,2	12,0	14,1	21,2
4a - 2,69	19,6	21,9	17,6	17,7	26,4	31,5
5 - 0,67	18,1	17,6	16,6	17,2	20,6	28,6
5a - 2,07	22,0	21,8	19,3	18,3	27,1	28,3
6 - 1,48	17,0	17,2	14,3	11,8	17,4	26,5
6a - 1,80	16,1	16,1	13,8	13,9	22,1	29,2
W wartościach względnych In relative values	100	102	89	86	120	158

Badania wykonano na glebach lekkich i cięższych stosując we wszystkich przypadkach wyczerpującą ekstrakcję danym rozpuszczalnikiem.

Jak wynika z tab. 7, zmiana stężenia zarówno przy fluorku sodowym, jak i fluorku amonowym z 0,5 na 1,5% roztworu nie wpływała na ilość wydzielonych połączeń organicznych z gleby. Natomiast przy zwiększeniu stężenia pirofosforanu z 0,1n do 0,1m ilości substancji organicznej przechodzące do roztworu były wyższe o 20—30%. Ilości substancji organicznej wydzielone fluorkiem amonu z gleb lekkich były o około 15—

—25%, a przy glebach cięższych średnio o 10—15% niższe niż przy fluorku sodowym. 0,1n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wydzieliał przy glebach lekkich takie same ilości związków organicznych jak fluorek sodowy, przy glebach cięższych zaś o 20% więcej. Z przedstawionych wyżej badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Przy wydzielaniu z gleby związków organicznych rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku nie wystarczy jednorazowe potraktowanie gleby tym roztworem, lecz należy stosować kilkakrotną wyczerpującą ekstrakcję.

2. Z porównywanych kompleksujących roztworów 0,1m  $\text{Na}_4\text{P}_7\text{O}_2$  (pH równe 7) ekstrahował z gleby największą ilość połączeń organicznych, a następnie idąc w szeregu malejącym — 0,1n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH równe 7), NaF,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ . Ilości związków organicznych wydzielone łągiem w tych samych warunkach były większe o 2,5 raza w porównaniu z fluorkiem sodowym.

3. Wybór tego lub innego rozpuszczalnika do ekstrakcji związków organicznych z gleby powinien być uzależniony przede wszystkim od celu i zadań, jakie stawia sobie eksperymentator.

Fluorek amonu posiada żrące właściwości, które wykluczają raczej możliwość szerszego stosowania.

Szczawian sodu utrudnia lub uniemożliwia oznaczenie C organicznego w poszczególnych frakcjach próchnicy.

Pirofosforan sodu daje wyciągi najbardziej klarowne i operowanie nim nie nastęrcza większych trudności. Przy stosowaniu roztworu 0,1n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH równe 7) ilości substancji organicznej przeprowadzonej do roztworu są takie same jak przy fluorku sodowym przy glebach lekkich, przy glebach cięższych zaś nieco wyższe.

Fluorek sodu jako środek silnie dyspergujący powoduje trudności w uzyskaniu na normalnej drodze (sączenie przez bibułkę, wirowanie) klarownych wyciągów. Przy zastosowaniu specjalnych środków (filtry membranowe, świece filtracyjne, ultrawirówki) można uzyskać klarowne wyciągi i fluorek sodu w badaniu procesów tworzenia się próchnicy bądź w badaniu kompleksów organo-mineralnych może okazać się przydatny do tych celów.

#### LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L. N.: O primienienii pirofosfata natrija dla wydelenija iz poczwy swobodnych gumusowych wieszczestw i ich organo-minieralnych sojedinenij. Poczwowiedien. 2, 1960, s. 90.
- [2] Aleksandrowa L. N., Efimow W. N., Najdienowa O. A.: O prirodie gumusowych wieszczestw torfianych poczw. Zapiski Leningradskogo Sielsko-chozajstwiennogo Instituta, 90, 1962, 1, s. 3.

- [3] Boratyński K., Wilk K.: Badania nad próchnicą. II. Przydatność metody Tiurina do określania składu próchnicy w jednym typie gleb. Roczn. Glebozn., t. XI, 1962. s. 21.
- [4] Boratyński K., Wilk K.: Investigations in complex use of different extractants (NaF,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , NaOH) for extraction of organic complexes from soil. Studies about humus (Symposion Humus and Plant — Praha 1961). Praha 1962, s. 27.
- [5] Bremner J.: Studies on soil organic matter. III. The extraction of organic carbon and nitrogen from soil. J. Agric. Sci., 39, 1949, 3, s. 280.
- [6] Bremner J. M., Heitze S. G., Mann P. J. G., Lees H.: Metall-organic complexes in soil. Nature, 158, 1946, s. 790.
- [7] Bremner J., Lees H.: Studies on soil organic matter. II. The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. J. Agric. Sci., 39, 1949, 3, s. 247.
- [8] Evans L. T.: The use of chelating reagents and alkaline solutions in soil organic matter extraction. J. Soil Sci., 10, 1959, s. 110.
- [9] Hany L., Leroy G.: L'extraction de l'humus par les solutions salines. Ann. Agron., 3, 1952, 6, s. 939.
- [10] Kononowa M. M., Bielczikowa N. P.: Uskoriennye metody opriedelenija sostawa gumusa mineralnych poczw. Poczwowiedien., 10, 1961, s. 75.
- [11] Martin A. E., Reeve R.: Chemical studies on podzolic illuvial horizons. I. The extraction of organic matter by organic chelating agents. J. Soil Sci., 8, 1957, 2, s. 268.
- [12] Martin A. E., Reeve R.: Chemical studies on podzolic illuvial horizons. II. The use of acetylacetone as extractant of translocated organic matter. J. Soil Sci. 8, 1957, 2, s. 279.
- [13] Schnitzer M., Wright J. R.: Extraction of organic matter from podzolic soils by means of dilute inorganic acids. Canad. J. Soil Sci., 37, 1957, 2, s. 89.
- [14] Simon K.: Über die Herstellung von Humusextrakten mit neutralen Mitteln. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bod., 14, 1929, s. 252.
- [15] Springer U., Klee J.: Die Charakterisierung und Unterscheidung von Waldhumusformen mittels der Natronlauge und Natriumpyrophosphat-Extraction und der Stickstoff Fractionierung. Z. Pflanzenernährung Düng. Bod., 80, 1958, 2, s. 109.
- [16] Tinsley J., Salam A.: Chemical studies of soil organic matter. I. Extraction with aqueous solutions. J. Soil Sci., 12, 1961, 2, s. 259.
- [17] Tinsley J., Salam A.: Ekstrakcja organicznej materii gleby za pomocą roztworów wodnych. Przegląd Naukowej Literatury Roln., VIII, 1962, 2, poz. 5342.
- [18] Wilk K.: Przydatność różnych roztworów (NaOH,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , NaF,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) do wydzielania związków próchnicznych z gleb lekkich w badaniach nad dynamiką próchnicy. Z. Naukowe WSR we Wrocławiu, R. XIV, 1961, 40, s. 119.
- [19] Wright J. R., Schnitzer M., Levick R.: Some characteristics of the organic matter extracted by dilute inorganic acids from a podzolic B horizon. Canad. J. Soil Sci. 38, 1958, 1, s. 14.

K. БОРАТЫНСКИ, К. ВИЛЬК

## ИЗУЧЕНИЕ ГУМУСА

ЧАСТЬ III. ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
 ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВ КОМПЛЕКСИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ  
 $\text{NaF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Кафедра Агрохимии Вроцлавской сельскохозяйственной Академии

## Резюме

Изучали применение растворов более слабого действия  $\text{NaF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  для извлечения из почвы подвижных органических соединений. Исследования показали, что как для почв с более тяжелыми, так и с легким механическим составом, необходима многократная экстракция для извлечения соединений гумуса, растворимых во всех вышеуказанных растворителях (таб. 1, 5, 6).

Из сравниваемых комплексирующих растворов 0,1м  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{pH} = 7$ ) извлекал из почвы наибольшее количество органических соединений, затем в порядке уменьшающегося действия следовали: 0,1н  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{pH} = 7$ ),  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ . Количество органических соединений извлекаемых щелочью в этих условиях было выше на 2,5 раза по сравнению в фтористым натрием (таб. 2).

Раствор пиррофосфата натрия, полученный из прокаливания двухзамещенного фосфорнокислого натрия и доведенный прибавлением фосфорной кислоты до  $\text{pH} = 7$ , как и пиррофосфат натрия, полученный из смеси пиррофосфата натрия 2- и 4-замещенного, давали одинаковый результат (таб. 3).

При извлечении органических соединений из почвы раствором фтористого натрия или аммония изменение концентрации в пределах 0,5—1,5% не влияло на количество экстрагированных из почвы органических соединений.

Однако повышение концентрации пиррофосфата натрия с 0,1н на 0,1м вызывало повышение количества органических соединений переходящих в раствор так в легких, как и в более тяжелых почвах (таб. 7).

Из сравниваемых растворителей, пиррофосфат натрия и фтористый натрий оказались наиболее применимы.

K. BORATYŃSKI, K. WILK

## INVESTIGATIONS ON HUMUS

PART III. EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM MINERAL SOILS  
 WITH COMPLEXING SOLUTIONS  $\text{NaF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Chair of Agrochemistry — College of Agriculture, Wrocław

## Summary

Mild-action solvents  $\text{NaF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  were applied in extraction from soil of the most mobile organic compounds. The tests have shown that in both heavy and light soils extraction must be repeated several times to separate humic compounds soluble in those solvents (tabs. 1, 5, 6).

Comparison of the complexing solution indicates that the highest amount of organic compounds was extracted from soil by 0.1m  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH = 7), while the yields diminished (in successively falling order) in extraction with 0.1n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH=7, NaF,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , and finally  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$ . The amounts of organic compounds extracted under identical conditions with lye were 2.5 times higher than with sodium fluoride (tab. 2).

The sodium pyrophosphate solution obtained from calcination of disodium phosphate and brought to pH=7 by phosphoric acid, as also the sodium phosphate solution obtained by mixing di- and tetrasodium pyrophosphate gave identical results (tab. 3).

In extraction of organic soil compounds by means of sodium and ammonium fluoride solutions, changes of concentration in the range 0.5—1.5% did not influence the amount of organic compounds extracted from soil.

On the other hand, an increase of sodium pyrophosphate concentration from 0.1n to 0.1m caused an encrease in the amount of organic compounds going over to the solution in light as well as heavy soils (tab. 7).

The most suitable among the compared solutions were sodium pyrophosphate and sodium fluoride, respectively.