

STANISŁAWA FLORJAŃCZYK

## ROZDZIELANIE TAK ZWANYCH KWASÓW FULWOWYCH NA ANIONICIE SILNIE ZASADOWYM

### Część III

#### KWASY FULWOWE CZARNEJ ZIEMI A KWASY FULWOWE GLEBY BIELICOWEJ

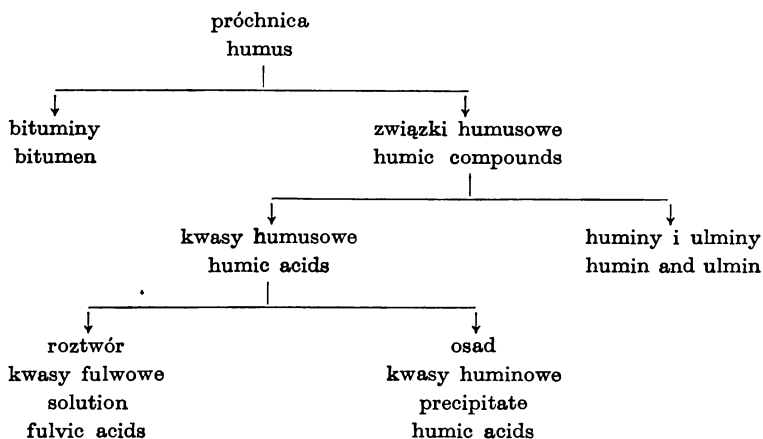
Katedra Gleboznawstwa SGGW Warszawa. Kierownik — prof. dr A. Musierowicz  
Katedra Chemii Ogólnej SGGW Warszawa. Kierownik — prof. dr A. Kleszczycki

Klasyfikacja genetyczna gleb opiera się głównie na kryteriach genetycznych, uwzględniających również morfologię, a w większym jeszcze stopniu ich właściwości fizyko-chemiczne. Musierowicz podkreśla bardzo mocno rolę, jaką spełniają właściwości fizyko-chemiczne zarówno części organicznej, jak i mineralnej gleby przy rozpatrywaniu genezy i systematyki gleb [12].

Coraz liczniej reprezentowany jest pogląd [1, 2, 7, 8, 9, 14, 15], że oceny gleby można by dokonać tylko na podstawie składu i zawartości próchnicy. Skład elementarny i własności fizyko-chemiczne związków humusowych, otrzymanych w analogiczny sposób z różnych gleb, jest różny. W odniesieniu do gleb bielcowych znany jest fakt, że związki humusowe poziomu próchnicznego mają odmienne własności niż eluowane tym samym ekstrahentem z poziomu iluwialnego. W tym aspekcie prowadzone są próby znalezienia odpowiedniego „rozpuszczalnika” (dającego wyciąg najbogatszy w substancje humusowe) dla poszczególnych poziomów morfologicznych tych gleb [10, 11]. Jednak zależnie od użytej do ekstrakcji cieczy otrzymuje się z tej samej gleby związki humusowe o różnym składzie. Elementarny skład związków ekstrahowanych takimi rozpuszczalnikami, jak pirydyna, dwumetyloformamid, alkohol etylowy czy dioksan waha się w szerokich granicach. Zawartość węgla wynosi 48 do 56%, wodoru 4,8 do 6,0%, azotu 0,0 do 1,49% [16].

Nie wydaje się więc najistotniejszy sposób ekstrakcji związków humusowych, lecz problem tkwi chyba w metodzie ich rozdzielania na możliwie najmniej zmienione chemicznie i fizycznie układy, a jeśli to możliwe — związki.

Szeroko rozpowszechniona wśród badaczy substancji organicznej gleb konwencjonalna metoda wg szkoły radzieckiej dzieli próchnicę na następujące frakcje [13]<sup>1</sup>:



Najdalej posunięte są badania w obrębie kwasów humusowych, a w szczególności tzw. kwasów huminowych i fulwowych.

Tak zwane kwasy fulwowe mają odgrywać bardzo ważną rolę w procesie bielicowania gleb. W skład tej frakcji wchodzi związek o mniej złożonej budowie niż kwasy huminowe, dające trwałe, rozpuszczalne w wodzie połączenia z glinem i żelazem i wraz z tymi pierwiastkami migrujące w głąb profilu glebowego [2, 6, 14].

Próbie rozdzielania kwasów fulwowych na węglu aktywnym przeprowadził Forsyth [5], otrzymując 4 podfrakcje. W pierwszej nie zasorbowanej na węglu podfrakcji stwierdził obecność związków wielkocząsteczkowych, zawierających azot i substancje redukujące. Związki zasorbowane na węglu zostały podzielone na 3 grupy, różniące się rozpuszczalnością. Grupa pierwsza to substancje eluowane z węgla 10% roztworem NaOH w acetonie. W skład tej frakcji wchodzi węglowodany i glikozydy fenolowe. Drugą grupę związków eluowano kolejno wodą destylowaną. Zawiera ona pektyny i poliuronidy hydrolizujące na kwas glikuronowy i cukry proste. Trzecia frakcja eluowana była z węgla po usunięciu poprzednich za pomocą 0,5n roztworu NaOH. W skład tej grupy wchodzi

<sup>1</sup> Metodę preparowania tych składanych części próchnicy wg Kononowej podano w poprzedniej publikacji [3].



nej ziemi, przedstawia tabl. 1. We wszystkich przypadkach wyciek z kolumny po przejściu przez złożę jonitu miał pH wynoszące ok. 6.

Różnice w składzie jakościowym roztworów ujawniły się w barwie przechodzącego przez złożę jonitu wycieku, jak to ilustruje rys. 1.

T a b e l a 1

Charakterystyka roztworów kwasów fulwowych wprowadzanych na złożę anionitu  
Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$   
Characteristics of fulvic acid solutions passed through anionite exchanger  
Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$

Frakcja Fraction	Poziom Horizon cm	mg C ml	mg N ml	mg Fe ml	pH	lg $\frac{I_0}{I}$	Objętość Volume ml
O z pierwszego alkalicznego wyciągu from first alkaline extraction	0-10	0,22	0,48	0,017	1,4	33,5	850
T A z trzech kolejnych alka- licznych wyciągów from three consecutive alkaline extractions	1-7	0,015	nie oznacz. n.d.	0,045	2,05	80	1300
T B z trzech kolejnych alka- licznych wyciągów from three consecutive alkaline extractions	35-45	0,0015	nie oznacz. n.d.	0,005	2,2	50	1300

O - kwasy fulwowe otrzymane z czarnej ziemi - fulvic acids from black earth

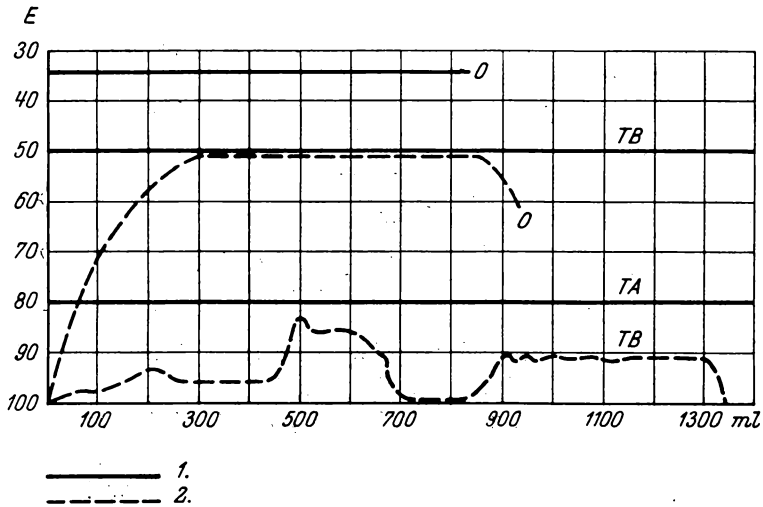
T - kwasy fulwowe otrzymane z gleby biellicowej - fulvic acids from podsol

Pomiary gęstości optycznej (barwy) mierzono przez filtr zielony kolorymetrem Leitza [3].

Kwasy fulwowe z biellicowej gleby leśnej nie zawierają w poziomie A związków barwnych, przechodzących przez kolumnę — podfrakcji 1 (brak przerywanej krzywej TA), w odróżnieniu od kwasów fulwowych czarnej ziemi (przerywana krzywa O).

Barwa wycieku związków przechodzących przez jonit po przepuszczeniu kwasów fulwowych z poziomu iluwialnego B gleby biellicowej (przerywana krzywa TB) pochodzi przede wszystkim od związków bogatych w żelazo. Zmienne natężenie barwy wskazuje, że występują tu zróżnicowane związki żelaza. Analiza ilościowa wcieku i wycieku na zawartość żelaza daje w przybliżeniu równe ilości. Podfrakcji tej dano symbol  $I'$ , aby podkreślić, że różni się ona od podfrakcji 1 czarnej ziemi.

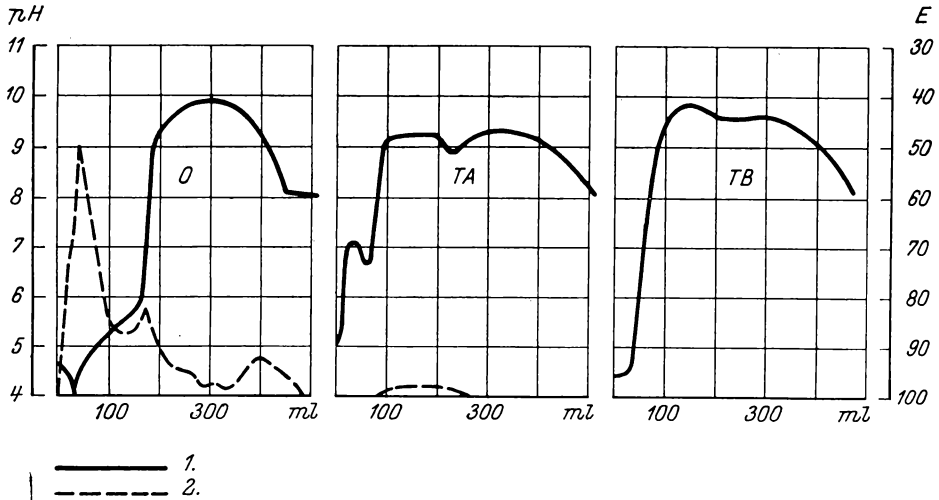
Różnice w składzie kwasów fulwowych wg podanego we wstępie podziału ujawniły się również w odniesieniu do podfrakcji 2a. Zasorbowane na złożu anionitu związki z kwasów fulwowych gleb biellicowych, eluowane 1m roztworem  $\text{NaHCO}_3$ , dają wyciek o barwie jasnej lub bezbarwej, jak to ilustrują wykresy na rys. 2.



Rys. 1. Przebieg sączenia roztworów kwasów fulwowych przez złożo Ambrelit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$ -  
1 — wciek (kwasy fulwowe), 2 — wyciek; oznaczenia O, TA, TB — jak w tab. 1

Course of filtration of fulvic acids solutions through a layer of Ambrelit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$ -

1 — influent (fulvic acids), 2 — effluent; symbols O, TA, TB — as in tab. 1



Rys. 2. Przebieg eluowania zasorbowanych na jonicie związków za pomocą 1m roztworu  $\text{NaHCO}_3$

1 — pH wycieku, 2 — E wycieku (ekstynkcja przy filtrze zielonym); oznaczenia O, TA, TB — jak w tab. 1

Course of elution with 1m  $\text{NaHCO}_3$  solution of the compounds adsorbed on the ionite  
1 — pH effluent, 2 — E of effluent (extinction with green filter); symbols: O, TA, TB — as in tab. 1

Tylko w poziomie akumulacyjnym gleby bielcowej występują znaczne ilości chalatowego makroanionu- $\beta$ -poliglikozowego (podfrakcja 2a). Tego typu połączenie nie występuje w poziomie iluwialnym gleby bielcowej, choć zawartość żelaza w tym poziomie jest wielokrotnie większa niż w poziomie A.

Z bezbarwnych alkalicznych eluatów, otrzymanych przez działanie 1m roztworem  $\text{NaHCO}_3$  na zasorbowane na kolumnie związki pochodzące z kwasów fulwowych z poziomu A oraz B, pod działaniem kationitu w formie  $\text{H}^+$  wytrącają się glin i nitki wielocukru glebowego (2b). Wyniki te wskazują więc znów albo na duże podobieństwo własności fizycznych i chemicznych i wielocukrów glebowych i wodorotlenku glinu, albo na wiązanie między tymi substancjami [4].

Zestawienie zawartości podfrakcji 1, 1', 2a, 2b i 2x w kwasach fulwowych poziomu A czarnej ziemi oraz w kwasach fulwowych poziomu akumulacyjnego i iluwialnego gleby bielcowej podano w tab. 2.

T a b e l a 2

Skład kwasów fulwowych czarnej ziemi i gleby bielcowej, wyrażony w podfrakcjach otrzymanych przez analizę kwasów fulwowych na anionicie Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$   
Composition of fulvic acids of black earth and podsol, expressed in subfractions obtained in analysis of the acids on the anionite Amberlit-400  $\text{SO}_4^{2-}$

Kwasy fulwowe Fulvic acids	Poziom Horizon cm	Podfrakcje - Subfraction			
		1	2a	2b	2x
O	0-10	+	+	+	+
T A	1-7	-	ślady	+	+
T B	35-45	1'	-	+	+

O - kwasy fulwowe otrzymane z czarnej ziemi - fulvic acids from black earth  
T - kwasy fulwowe otrzymane z gleby bielcowej - fulvic acids from podsol

Warto dodać, że wstępne badania wpływu nawożenia obornikiem wydają się wskazywać, że jednym z efektów jego działania jest powstawanie w glebie związków żelazowo- $\beta$ -poliglikozowych. Nawożenie co trzy lata 600 q obornika na hektar daje większy efekt w tym względzie niż coroczne nawożenie 200 q/ha.

#### WNIOSKI

Rozdzielanie roztworów zwanych kwasami fulwowymi, otrzymanych z poziomu akumulacyjnego  $A_1$  czarnej ziemi i poziomów akumulacyjnego i iluwialnego bielcowej gleby leśnej, na anionicie silnie zasadowym Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$  prowadzi do następujących wniosków:

1. Skład kwasów fulwowych tych gleb jest różny i również różny jest skład tych kwasów w poziomie akumulacyjnym i iluwalnym gleby biellicowej.

2. Przedstawiając ten skład w podfrakcji 1, 2a, 2b i 2x [3, 4] należy stwierdzić, że:

— kwasy fulwowe obu gleb, a gleby biellicowej zarówno w poziomie A, jak i w poziomie B, zawierają podfrakcje 2b i 2x;

— podfrakcja 1 występuje jedynie w kwasach fulwowych czarnej ziemi;

— podfrakcja 2a, charakterystyczna dla kwasów fulwowych czarnej ziemi, występuje jedynie śladowo w poziomie akumulacyjnym gleby biellicowej;

— przechodzące przez złożę jonitu barwne związki (oznaczane dla czarnej ziemi jako podfrakcja 1) zawarte w kwasach fulwowych poziomu iluwalnego B gleby biellicowej, zawierają głównie związki żelaza trójwartościowego (podfrakcja 1'). Skład podfrakcji 1 i 1' jest inny.

3. Wstępne badania wykazują, że nawożenie obornikiem powoduje tworzenie się związków żelazowo- $\beta$ -poliglikozowych.

Promotorowi Prof. Dr A. Musierowiczowi dziękuję za życzliwą opiekę i wskazówki z dziedziny gleboznawstwa. Prof. Dr A. Kleszczyckiemu wyrażam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki w czasie wykonywania niniejszej pracy.

#### LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L.: Organo-mineralnyje sojedinenija i organo-mineralnyje kolloidy w poczwie. Dokłady sowietyckich poczwowiedow k VII Międzynarodnemu Kongresu w S. Sz. A., Moskwa 1960, 130.
- [2] Aleksandrowa L.: Sowremieniennyje predstavlenije o prirodie gumusowych wieszczestw i ich organo-mineralnych proizwodnych. Problemy Poczwowiedien., Moskwa 1962.
- [3] Florjańczyk S.: Rozdzielanie tak zwanych kwasów fulwowych na anionie silnie zasadowym. Część I. Związki żelazowo-glikozowe. Roczn. Glebozn. t. XV. z. 1, s.
- [4] Florjańczyk S.: Rozdzielanie tak zwanych kwasów fulwowych na anionie silnie zasadowym. Część II. Glin we frakcji kwasów fulwowych. Roczn. Glebozn. t. XV., z. 1, s.
- [5] Forsyth W.: Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. The Biochem., J., 46, 1950, s. 141.
- [6] Kauriczew I., Kułakow E., Nozdrunowa E.: O prirodie kompleksnych żelazo-organicznych sojedinenij w poczwie. Dokł. Sowiets. Poczwowied. k VII Międzynarodnemu Kongresu w S. SZ. A., Moskwa 1960, 137.
- [7] Kononowa M., Aleksandrowa L., Bielczikowa N.: Biosintez gumusowych wieszczestw i ich prewraszczenije w processe poczwobrazowanija. Dokł. Sowiets. Poczwowied. k VII Międzynarodnemu Kongresu w S. Sz. A., Moskwa 1960, 1955.

- [8] Kononowa M., Bielczikowa N.: K izuczenij prirody gumusowych wieszczestw poczwy prijemami frakcjonowanija. Poczwowieden. 11, 1960, 1.
- [9] Kononowa M.: Organiczeskoje wieszczestwo poczwy. Moskwa 1963.
- [10] Martin A., Reve R.: Chemical studies on podzolic illuvial horizon. I. The extraction of organic matter by organic chelating agents. J. Soil Sci., 8, 1957, 268.
- [11] Martin A., Reeve R.: Chemical studies on podzolic illuvial horizon. II. The use of acetylacetone as extractant of translocated organic matter.
- [12] Musierowicz A.: Gleboznawstwo ogólne. PWRiL, 1956.
- [13] Musierowicz A.: Próchnica gleb. PWRiL, 1960.
- [14] Ponomariewa W.: O roli guminowych wieszczestw w obrazowanji buritych lesnych poczw. Poczwowiedien., 12, 1962, 15.
- [15] Scheffer F., Schlüter H.: Über Aufbau und Eigenschaften der braun und grau Humisäuren. Zeitsch. f. Pflanzenern., D. u. D., 84, 1959, 184.
- [16] Scheffer F., Ziechman W., Pawelke G.: Über die schonende Gewinnung natürlicher Humistoffe mit Hilfe milder Lösungsmittel. Zeitsch. f. Pflanzenern. D. u. B., 90, 1960, 58.

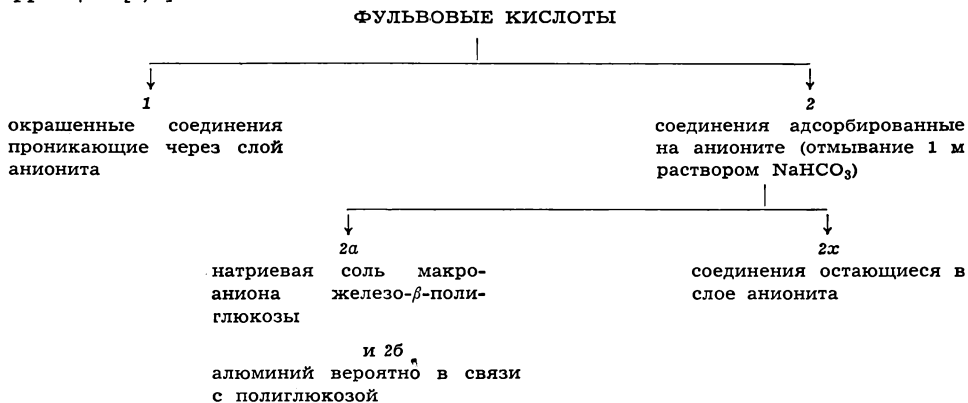
## С ФЛОРЬЯНЬЧИК

РАЗДЕЛЕНИЕ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ НА СИЛЬНО ЩЕЛОЧНОМ АНИОНИТЕ  
 ЧАСТЬ Ш. ФУЛЬВОВЫЕ КИСЛОТЫ ТЕМНОЦВЕТНОЙ ПОЧВЫ И ФУЛЬВОВЫЕ КИСЛОТЫ  
 ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

Кафедра Почвоведения Варшавской Сельскохозяйственной Академии  
 Кафедра Общей Химии Варшавской Сельскохозяйственной Академии

## Резюме

Так называемые фульвовые кислоты из темноцветной почвы с горизонта 0—10 см разделяли на анионите „Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$ ” на следующие под-фракции [3, 4]:



Продолжая исследования проводили аналогическим образом разделение фульвовых кислот подзолистой лесной почвы образовавшейся из песчаной породы. Анализ показал что:

1. В аккумуляционном (А) горизонте подзолистой лесной почвы не появляется подфракция 1.

2. В иллювиальном (В) горизонте этой почвы окрашенные соединения проникающие через слой ионита имеют иные свойства, чем подфракция 1; Носителем их окраски является преимущественно железо — эта подфракция обозначена 1.

3. Подфракция 2а находится только в ничтожном количестве в аккумуляционном горизонте подзолистой лесной почвы а целиком отсутствует в горизонте В, хотя там находится значительно больше железа, чем в горизонте А.

4. Постоянным компонентом всех фульвовых кислот является подфракция 2б (алюминий вероятно в связи с полиглюкозой) и вещества до сих пор не идентифицированные, остающиеся на слое ионита — 2х.

5. Предварительные исследования показывают, что удобрение навозом влияет на образование в почве соединений железо-β-полиглюкозы. Однократная высокая (600 ц/га каждые 3 года) доза по видимому дает лучший эффект, чем ежегодное удобрение более низкими дозами (200 ц/га).

S. FLORJAŃCZYK

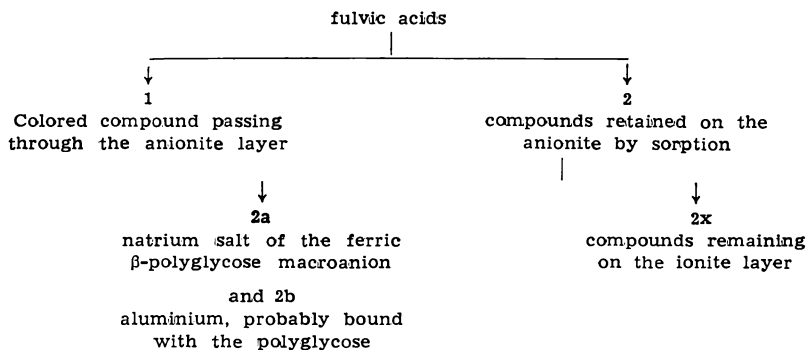
## SEPARATION OF SO CALLED FULVIC ACIDS ON A STRONGLY BASIC ANION EXCHANGER

### PART III. FULVIC ACIDS FROM BLACK EARTH AND FULVIC ACIDS FROM PODSOL

Department of Soil Science, Warsaw Agricultural University  
Department of General Chemistry, Warsaw Agricultural University

#### Summary

So called fulvic acids obtained from the 0—10 cm layer of black earth were separated on the anionite exchanger Amberlit IRA-400  $\text{SO}_4^{2-}$  into the following subfractions [3, 4]:



Similarily were separated the fulvic acids of forest podsoil formed from sand. Analysis showed that

1. In the accumulation horizon A of the forest podsoil the subfraction 1 does not occur.

2. The colored compounds of its illuvial layer passing through the anionite

layer have other properties than subfraction 1. Their color carrier is mainly ferric ion. They were denoted as subfraction 1.

3. The subfraction 2a occurs in the accumulation layer of forest podsol in minute quantities only but is not present in horizon B, although the latter contains much more ferrum than horizon A.

4. Regular constituents of all fulvic acids are the subfraction 2b (aluminium, most probably bound with the polyglycosè) and some unidentified as yet substances remaining on the ionite — (symbol 2x).

5. Preliminary tests have shown that manuring influences the formation of ferric- $\beta$ -polyglycose compounds in the soil. A single major dressing of 600 q/ha, applied every third year, appears to be more effective than annual manure doses of 200 q/ha each.

Authoress present best thanks to Prof. Dr. A. Kleszczycki and D. A. Musierowicz for valuable suggestions regarding her research work.