

BRUNON REIMANN, WITOLD MUCHA, HENRYK ŁACHOWSKI

FRAKCJONOWANIE ZWIĄZKÓW PRÓCHNICZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD STĘŻENIA JONÓW WODOROWYCH

Katedra Gleboznawstwa WSR w Poznaniu

Zagadnienie substancji organicznej w glebie jest przedmiotem wielu prac. W prowadzonych badaniach na pierwszy plan wysuwa się zagadnienie natury i składu chemicznego próchnicy. Różnice poglądów w tym zakresie można sprowadzić do 3 następujących spraw:

- labilności połączeń próchnicznych i ich zmienności w różnych okresach wegetacyjnych,
- zmienności strefowej, związków próchnicznych i typologiczno-glebowej,
- różnych metod wydzielenia frakcji próchnicznych z gleb i materiałów fermentowanych.

Z przytoczonych momentów szczególnie ważne wydaje się postępowanie metodyczne, bo wiąże się z nim nie tylko możliwość porównywania uzyskanych rezultatów, ale także nazewnictwo wyodrębnionych połączeń i frakcji próchnicznych. Jak wiadomo, w badaniach nad próchnicą glebową szersze zastosowanie znalazły metody Sven-Odena [13], Tiurina, [15], Kononowej [5] i Witticha [16]. Używanie w metodzie Sven-Odena i w innych stężonych ługów (NaOH) napotyka na szereg zarzutów, ponieważ może to powodować wiele zmian, zwłaszcza utlenienie substancji organicznej w glebie. Dlatego to może nastąpić jeszcze w czasie ekstrakcji stężonym ługiem przeobrażenie naturalnych połączeń organicznych w glebie na związki pochodne. W celu uniknięcia podobnych uchybień metodycznych Tiurin i Kononowa zastosowali 0,1n, a Wittich — 0,5n NaOH. Uzyskane tymi metodami rezultaty dają wyniki rozbieżne, analogicznie jak np. rozbieżne były wyniki otrzymywane przez Bremnera i Lessa [2] przy ekstrahowaniu z różnych gleb azotu szeregiem rozpuszczalników. Podobnie Mi-

Michajluk [9] przy oznaczaniu kwasów huminowych kilku rozpuszczalnikami (1n i 0,1n NaOH, 1% Na_2F_2 i 1% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), otrzymał bardzo różne rezultaty. Autor ten stwierdza, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy użyciu 1n NaOH i gorącej wody.

Postępowanie to przyjęte przez Michajluka, stanowiące modyfikację metody Springera [12], pozwala na:

— jednoczesne wyodrębnienie z tej samej próbki dwóch frakcji—brunatnych i szarych kwasów huminowych,

— zmniejszenie ilości roztworu użytego do pełnego wydzielenia kwasów huminowych oraz

— usuwa częściowo trudności związane z przechodzeniem do roztworu koloidów mineralnych.

Przytoczone rozbieżności metodyczne powiększa jeszcze istnienie dużej różnorodności połączeń próchnicznych oraz to, że związki próchniczne są w gruncie rzeczy grupą substancji charakteryzujących się ogólnie podobną budową [5—11, 14, 16].

Skomplikowana natura kwasów huminowych uwidacznia się nie tylko przy stosowaniu różnych rozpuszczalników, ale także w przypadku szczegółowego rozdziału niektórych frakcji kwasów próchnicznych. Przykładem tego mogą być badania Forsytha [4], który z frakcji fulwokwasów wydzielił 4 grupy:

1) substancje nie zatrzymujące się na węglu,

2) substancje organiczne usuwane z węgla acetonem z dodatkiem 10% NaOH,

3) substancje organiczne usuwane wodą destylowaną i

4) substancje organiczne usuwane roztworem 0,5n NaOH.

Analogicznie postępowali także Beres i Kiraly [1], którzy stosowali stopniową alkalizację kwaśnego roztworu fulwokwasów oraz Fatiánow [3], który badał tworzenie się organiczno-mineralnych połączeń kwasów krenowych i apokrenowych z Fe^{+++} w różnym przedziale pH.

Uwzględniając złożoną budowę kwasów huminowych, a także biorąc pod uwagę wyniki prac uzyskanych przez Forsytha [4] oraz Beresa i Kiralyego [1] postanowiliśmy rozfrakcjonować wyciąg kwasów huminowych w przedziale od pH 6 do pH 1. Zastosowano przy tym stopniowanie co 1 pH przez zakwaszanie kwasem solnym. Badania te mają na celu wykazanie podatności koloidów próchnicznych na działanie jonu H oraz ogólne scharakteryzowanie uzyskanych tą drogą poszczególnych frakcji.

Przygotowanie prób glebowych i ekstrakcję związków próchnicznych przeprowadzono według metody podanej przez Michajluka [9], C i N oznaczono metodą Springera.

Próby do analizy pobrano z poziomów profilu glebowego charakterystycznych z morfologicznego punktu widzenia — z torfów niskich zamulonych. Stopień zamulenia i stopień rozkładu masy organicznej wahał się w granicach 9—10 skali von Posta. Ogólną charakterystykę chemiczną badanych gleb przedstawia tab. 1.

T a b e l a 1

Ogólna charakterystyka masy glebowej - General characteristics of the soil mass

Nr pro- filu Pro- file Nr.	Głębokość pobrania próby Sampling depth cm	H ₂ O higr. %	Gleba przed ekstrakcją eterem i alkoholem+benzenem Soil before extraction with ether and alcohol + benzene				Gleba po ekstrakcji eterem i alkoholem + benzenem Soil after extraction with ether and alcohol+ benzene			
			straty na żarzeniu ignition losses %	C w % suchej masy in dry matter	N w % suchej masy in dry matter	C:N w % suchej masy in dry matter	straty na żarzeniu ignition losses %	C w % suchej masy in dry matter	N w % suchej masy in dry matter	C:N w % suchej masy in dry matter
I	0-37	11,97	62,95	30,39	2,26	13,57	62,10	30,00	2,10	14,28
	0-37*	11,02	51,18	25,61	1,64	15,73	50,60	24,01	1,68	15,01
	37-55	12,33	88,18	43,20	2,99	14,45	85,70	42,21	2,74	15,40
	37-55*	8,21	51,58	28,27	1,75	16,15	49,11	25,20	1,59	16,20
II	0-40	14,27	81,78	40,39	2,69	15,01	80,05	40,24	2,49	16,16
	0-40*	14,48	81,46	40,48	2,55	15,87	79,25	40,53	2,32	17,03
	40-60	16,58	83,99	42,59	2,79	15,26	82,02	41,38	2,60	15,90
	40-60*	16,10	84,16	42,90	2,67	16,07	82,56	41,82	2,54	16,46

* Próba z tego samego poziomu - Sample from the same horizon

W badanych glebach oznaczenie sumarycznej ilości kwasów próchnicznych i ich rozdziału na frakcje przeprowadzono na próbach pobranych z profilu II (profil ten wybrano do oznaczeń ze względu na mniejsze różnice w zamuleniu i w innych elementach).

Otrzymane wyniki przedstawia tab. 2.

Jak widać z przytoczonych danych, z roztworu kwasów huminowych brunatnych i szarych, poddanego zakwaszeniu, wytrącają się substancje organiczne w formie osadu. W koagulacji tej zachowuje się określony kierunek, prowadzący aż do fulwokwasów grupy II (według Kononowej). Zaznaczyła się przy tym różna podatność na wytrącanie przy określonym pH mieszaniny związków próchnicznych, uzyskanych w wyciągu.

Wytrącona ilość brunatnych kwasów huminowych, uzyskana przy kolejnym zakwaszeniu, waha się w szerokich granicach. Najmniejsze ilości uzyskano przy pH 6. Wraz z koncentracją jonu H wzrasta ilość koagulatu osiągając największą wartość przy pH 4, a następnie stopniowo spadając aż do pH 1. Tę prawidłowość obserwuje się w obu poziomach.

Tabela 2

Ilościowe zestawienie kwasów próchnicznych w procentach masy organicznej w profilu II
 Numerical tabulation of humic acids in per cent of the organic matter of profile II

Głębokość pobrania próby Sampling depth cm	pH koagulacji pH of coagulation	Brunatne kwasy huminowe Brown humic acids	Brunatne hymatomelanowe Brown hyumatomelanolic acids	Szare kwasy huminowe Grey humic acids	Szare hymatomelanowe Grey hyumatomelanolic acids	Suma Total
0-40	6	1,513	0,451	0,264	0,035	2,261
	5	4,526	0,967	0,336	0,042	6,871
	4	21,084	3,513	2,432	0,270	27,405
	3	5,091	1,504	-	-	5,595
	2	2,651	1,206	-	-	3,857
	1	1,540	8,665	-	-	2,458
		36,405	8,665	3,032	0,345	47,447
40-60	6	1,593	0,271	0,275	0,019	2,138
	5	4,070	0,399	0,321	0,022	4,812
	4	20,817	6,039	0,708	0,063	27,627
	3	3,486	0,695	-	-	4,181
	2	1,279	0,605	-	-	1,884
	1	0,862	0,412	-	-	1,274
		32,107	8,421	1,304	0,104	41,936

Uwidacznia się to również w czasie wytrącania brunatnych kwasów hymatomelanowych, których ilość pozostaje w określonym stosunku do brunatnych kwasów huminowych.

Obserwowana ciągłość koagulacji nie uwidacznia się we frakcji szarych kwasów huminowych. W tej grupie związków próchnicznych cykl frakcjonowania w obu poziomach kończy się już przy pH 4. Po doprowadzeniu do tego pH pozostaje tylko klarowny, bezbarwny „czysty roztwór”. Tak skrócony proces strącania zdaje się świadczyć o większej podatności szarych kwasów huminowych na zakwaszenie oraz o bardziej skomplikowanej ich naturze i silniejszym powiązaniu z mineralną masą gleby.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że podkreślona w literaturze złożoność związków próchnicznych ma znacznie szerszy i różnorodny aspekt badawczy. Twierdzenie, że związki próchniczne nie są chemicznymi indywiduami, lecz stanowią grupę substancji charakteryzujących się wspólnymi cechami budowy, uzyskuje przy tym dalsze podstawy. Można także powiedzieć, że zróżnicowanie substancji próchnicznych przebiega nie tylko w szeregu fulwoksawy — kwasy hymatomelanowe — brunatne kwasy huminowe — szare kwasy huminowe — humi-

na. Zachodzi ono również w obrębie każdej z wydzielonych dotychczas grup kwasów huminowych.

W tym przypadku wydaje się bardzo prawdopodobne, że zarówno częściowe ekstrakcje, jak i oznaczanie szeregu właściwości kwasów huminowych w płynie daje wyniki orientacyjne, które mogą odbiegać od rzeczywistości. Jak wynika z przytoczonych danych, najliczniejszą ilościowo grupę stanowią brunatne kwasy huminowe, wytrącone przy pH 4. Supremacja tej grupy koagulatu rzutuje zatem na całość wyników badań nad kwasami huminowymi.

LITERATURA

- [1] Beres T., Kiraly I.: Untersuchungen über Reduktionswirkung und Torf-fulvosäure auf dreiwertiges Eisen. B. 87/1, 1959.
- [2] Bremner J. M., Lees H.: Studies on soil organic matter. P. II. The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. J. of Agric. Science. V. 39., P. 3, 1949.
- [3] Fatianow A. S.: O pieręgnoinych kislótach wydzielennych prirodnych poczwiennych rastworow. Poczwowiedien., 1956.
- [4] Forsyth W.: Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. J. Bioch. U. 41, nr 1, 1947.
- [5] Kononowa M.: Zagadnienie próchnicy glebowej. PWRiL, Warszawa 1955.
- [6] Kwinichidze M.: Zagadnienie próchnicy i degradacji gleb uformowanych z torfów niskich. Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln., 1957.
- [7] Marcinek J.: Badania nad składem chemicznym substancji organicznych gleb torfowych. Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln., z. 34.
- [8] Michajluk L.: Charakterystyka chemiczna kwasów huminowych wydzielonych z gleb torfowych (w druku).
- [9] Michajluk L.: Syntetyczne i naturalne kwasy huminowe, ich budowa i natura chemiczna. P.T.P.N., Poznań 1962, z. 1, Prace Komisji N.R.iL.
- [10] Mucha W.: Zagadnienie ewolucji gleb leśnych po melioracji. Roczniki WSR w Poznaniu, t. 17, 1963.
- [11] Mucha W.: Właściwości chemiczne substancji organicznej niektórych gleb leśnych pochodzenia bagiennego. Roczn. Glebozn. dodatek do t. 10, 1961.
- [12] Springer U.: Der heutige Stand der Humusuntersuchungsmethoden. Zeit. für Pflanz. Düng. und Bodenk., B. 6, 51, 1938.
- [13] Sven-Oden E.: Humussäuren. Dresden 1919.
- [14] Terlikowski F. K.: Prace wybrane z dziedziny gleboznawstwa chemii rolnej i nawożenia. PWRiL, Warszawa 1958.
- [15] Tiurin J. W.: Organiczeskoje wieszczestwo poczw. Leningrad 1937.
- [16] Wittich W.: Der heutige Stand unseres Wissens von Humus und neue Wege zur Lösung Rohhumusproblems im Walde. Sauerländer-Verlag, Frankfurt am Main, 1952.

B. РЕЙМАН, В. МУХА, Х. ЛАХОВСКИ

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

Кафедра Почвоведения Познанской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Проведенные исследования позволяют установить, что подчеркнутая в литературных сведениях сложность гумусовых соединений имеет значительно более широкий и разнородный исследовательский аспект. Мнение, что гумусовые соединения это не химические индивидуумы но составляют группу веществ характеризующихся общими чертами строения, получает при этом дальнейшие основы. Можно также сказать, что дифференциация гумусовых веществ происходит не только по схеме: фульвокислоты — гиматомелановые кислоты — бурые гуминовые кислоты — серые гуминовые кислоты — гумин. Происходит она также в пределах каждой из выделенных до сих пор групп гуминовых кислот.

В данном случае кажется правдоподобным, что так частичная экстракция, как и определение ряда свойств гуминовых кислот в жидкости, дает ориентировочные результаты, которые могут отбегать от действительности. Как следует из приведенных данных, количественно наибольшей группой являются гуминовые кислоты осажденные при pH 4. Превалирование этой группы в коагуляте отражается на всех результатах исследования гуминовых кислот.

B. REIMANN, W. MUCHA, H. ŁACHOWSKI

FRACTIONATION OF HUMUS COMPOUNDS IN RELATION TO HYDROGEN ION CONCENTRATION

Department of Soil Science, College of Agriculture, Poznań

Summary

Our test results allow to state that the complex nature of humic compounds, ways. It was found that cold precipitation yields the largest of humic acids while strassed in the respective literature, has even considerably wider and variegated research aspects. The thesis that the humic compounds are not chemical individuals but represent groups of substances, characterized by common structural features, receives additional confirmation. Ona may also say that the differentiation of the humus substances occurs not only in the sequence: fulvic acids — hymatomelanic acids — brown humic acids — grey humic acids — humins, but that it takes place also within the range of every of the humic acid groups sofar separated.

If so, it seems highly probable that the partial extraction as well as the determination of some properties of humic acids in liquid give only orientative information which may deviate from true facts. Our analysis data show that the brown humic acids precipitated at pH 4 form the numerically large group. The supremacy of this coagulate group affects therefore all the results of research on humic acids.