

STANISŁAW KOWALIŃSKI, JERZY DROZD

WPŁYW ODCZYNU ROZTWORU PIROFOSFORANU SODU
NA WYNIKI SKŁADU FRAKCJONOWANEGO
ZWIĄZKÓW PRÓCHNICZNYCH¹

Katedra Gleboznawstwa WSR Wrocław

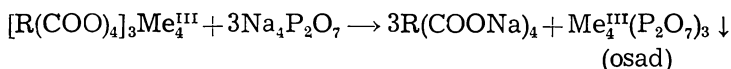
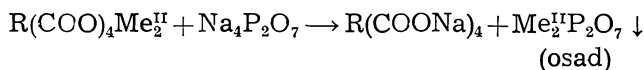
WSTĘP

Liczne badania [2, 3, 4, 6, 8, 9, 13] wykazały, że przeważająca część zhumifikowanej substancji organicznej tworzy w glebie połączenia z kationami, między innymi z Ca, Fe, Al, i jest na ogół trudno rozpuszczalna w wodzie. Aby otrzymać powyższe substancje w postaci rozpuszczalnej, należy usunąć te kationy z gleby bądź też związać je stosując roztwory kompleksujące [4]. Na podstawie tych spostrzeżeń opracowano szereg metod [1, 2, 4, 10, 11, 12, 14] mających na celu rozpuszczenie substancji próchnicznych w różnych roztworach. Pierwsze prace [11, 12] opierały się na usuwaniu z kompleksów Me_R^x kationów wielowartościowych za pomocą kwasów mineralnych, a zmienione w ten sposób związki próchniczne przeprowadzano w formy rozpuszczalne stosując różne roztwory alkaliów. W dalszym etapie badań nad substancjami organicznymi stwierdzono, że działanie mocnymi kwasami oraz zasadami na glebę może powodować ich sztuczną humifikację [6, 7]. Dlatego też w poszukiwaniach nad nowymi rozpuszczalnikami zwrócono uwagę na roztwory związków kompleksujących [2, 3, 4, 5, 6, 13, 14], których oddziaływanie na substancję organiczną jest mniej drastyczne niż alkaliów [2, 4]. Wydzielanie połączeń próchnicznych z gleby roztworami tych związków oparte jest na ich zdolności tworzenia z Ca, Fe, Al i innymi kationami wielowartościowymi nierozpuszczalnych połączeń typu kompleksów lub chelatów. Do tego celu używa się najczęściej odpowiednich roztworów pirofosforanu sodu. Na

¹ Praca była częściowo subwencionowana przez Komitet Gleboznawstwa i Chemii Rolnej PAN.

zastosowanie tego odczynnika do badań substancji organicznej gleby zwrócił szczególną uwagę Bremner [4]. Obecnie coraz więcej autorów w kraju i za granicą stosuje pirofosforan sodu do ekstrakcji określonych frakcji związków próchnicznych z gleby [2, 3, 4, 5, 6, 13, 14].

Reakcje zachodzące przy użyciu pirofosforanu sodu do ekstrakcji połączeń próchnicznych można schematycznie przedstawić następująco:



Roztwory pirofosforanu sodu w wodzie wykazują reakcję alkaliczną, przeto wielu autorów [2, 3, 4, 5, 6] najczęściej zakwasza je do określonego pH i następnie stosuje do ekstrakcji związków próchnicznych.

Na zastosowaniu 0,1 n pirofosforanu sodu o pH = 7 oparta jest także metoda analizy frakcjonowanej próchnicy, opracowana przez Boratyńskiego i Wilka [2]. Glebę, według niej, traktuje się wyczerpująco roztworem 0,1n Na₄P₂O₇ o pH = 7, a następnie dwukrotnie, również wyczerpująco, 0,1n NaOH raz po ekstrakcji Na₄P₂O₇, powtórnie po hydrolizie 0,5n H₂SO₄. 0,1n pirofosforan sodu o pH = 7 sporządza się przez dodanie do roztworu Na₄P₂O₇, wskazującego reakcję alkaliczną, stężonego H₃PO₄ wobec papierka wskaźnikowego. Z uwagi na możliwość niedokładnego przeprowadzenia zobojętnienia alkalicznego roztworu Na₄P₂O₇ wyniki analizy według tej metody mogą ulec pewnym zmianom.

BADANIA WŁASNE

Ze względu na coraz szersze zastosowanie metody Boratyńskiego i Wilka w pracowniach gleboznawczych do charakterystyki związków organicznych gleb, przeprowadziliśmy badania, które miały wykazać, jakim zmianom ulegają wyniki analizy związków próchnicznych według tej metody, jeżeli zamiast 0,1n Na₄P₂O₇ o pH = 7 zastosujemy 0,1n Na₄P₂O₇ reagujący alkalicznie, o pH = 9,5, bez uprzedniego zobojętnienia za pomocą H₃PO₄.

Szczegółowym badaniom poddano 6 próbek pobranych z głębokości 3—7 cm leśnej gleby pseudobielicowej wytworzonej z lessu, porośniętej lasem bukowym. Odpowiednie próbki analizowano ściśle według metody Boratyńskiego i Wilka [3] dwukrotnie:

- 1) przy zastosowaniu 0,1n Na₄P₂O₇, zobojętnionego H₃PO₄ do pH = 7,
- 2) przy zastosowaniu 0,1n Na₄P₂O₇ bez zobojętnienia H₃PO₄, mającego pH = 9,5.

W obu wypadkach stosowano wyczerpujące ekstrakcje w dwóch powtórzeniach.

Uzyskane wyniki analiz w procentach C-ogółem przedstawiono w tab. 1 i 2. Wskazują one wyraźnie, że w zależności od odczynu 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zastosowanego do analizy uzyskuje się różne wartości składu frakcjonowanego związków próchnicznych. Największe zmiany ilościowe dotyczą zawartości C wyekstrahowanego w roztworach pirofosforanowych oraz pierwszych frakcji 0,1n NaOH, otrzymanych po wyczerpującej ekstrakcji 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Przeprowadzone badania potwierdzają dane z literatury [3, 4, 6], dotyczące większej energii w tworzeniu kompleksów z kationami wielowartościowymi alkalicznie reagującego 0,1n roztworu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ w porównaniu z 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7$. Wynikiem tego jest większa ilość związków próchnicznych przechodząca do alkalicznie reagującego roztworu pirofosforanu sodu w porównaniu do 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7$. Ilości C wyekstrahowane alkalicznie reagującym $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ są o około 30% wyższe niż ilości węgla uzyskane w wyciągach $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7,0$.

Odwrotnie przedstawia się ilościowa zawartość substancji próchnicznej, wyekstrahowana 0,1n NaOH bezpośrednio po wyczerpującej ekstrakcji gleby 0,1n pirofosforanem sodu. Z próbek traktowanych pirofosforanem sodu o $\text{pH} = 7$ wyekstrahowano 0,1n wodorotlenkiem sodu więcej o 50—70% związków próchnicznych w porównaniu z próbkami traktowanymi początkowo $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o reakcji alkalicznej.

W toku analizy wyciągu 0,1n NaOH, otrzymanego po ekstrakcji pirofosforanem sodu, rozdzielono go na kwasy huminowe i fulwokwasy. Wyniki powyższe wskazują, że zastosowanie alkalicznie reagującego pirofosforanu sodu do początkowej ekstrakcji związków próchnicznych według metody Boratyńskiego i Wilka wywiera znaczny wpływ nie tylko na ilość C wydzielonego 0,1n NaOH, ale także na stosunek C kwasów huminowych do C kwasów fulwowych w tym wyciągu. Pewne zmiany jakościowe wykazuje również drugi wyciąg 0,1n NaOH.

Z punktu widzenia metodycznego interesujące jest stwierdzenie, że przy początkowym traktowaniu gleby 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7$ ulega wyraźnemu zwiększeniu stosunek C kwasów huminowych do C kwasów fulwowych w porównaniu z wynikami analiz przy zastosowaniu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ reagującego alkalicznie. Fakt ten prawdopodobnie jest spowodowany energiczniejszym oddziaływaniem na substancję organiczną gleby alkalicznie reagującego $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, w wyniku czego następuje przechodzenie do roztworu pirofosforanowego pewnej ilości kwasów huminowych, zaliczanych według metody Boratyńskiego i Wilka do grupy związków silniej związanych z masą mineralną gleby. Skutkiem tego ilość kwasów huminowych ulega stosunkowo znacznemu zmniejszeniu w porównaniu do

Skład frakcyjny próchnicy glebowej oznaczony metodą Boratyńskiego i Wilka przy zastosowaniu 0,1n Na₄P₂O₇ o pH - 7
 Fractional composition of soil humus determined with Boratyński and Wilk's method with use of 0.1 n Na₄P₂O₇ of pH - 7

Nr próbki Sample Nr.	C ogółem total C	C bitumin C bitumen	C wydzielony 0,1n Na ₄ P ₂ O ₇ o pH - 7 (C separated with 0.1 n Na ₄ P ₂ O ₇ of pH - 7)	0.1 n NaOH (I)				C wydzielony 0,5n H ₂ SO ₄ (C separated with 0,5 n H ₂ SO ₄)	0.1 n NaOH (II)			C niehydro- lizujący C (nonhy- dro- lizing)	$\frac{\sum C_h(\text{NaOH})}{\sum C_f(\text{NaOH})}$
				C wydzie- lony sepa- rated C	C kwasów humino- wych C of humic acids	C kwasów fulwo- wych C of fulvic acids	C _h :C _f *		C wydzie- lony sepa- rated C	C kwasów humino- wych C of humic acids	C kwasów fulwo- wych C of fulvic acids		
1	2,48	10,8	18,9	17,3	8,1	9,2	0,87	1,2	4,4	3,2	1,2	46,5	1,08
2	2,52	13,8	18,2	15,8	6,7	9,1	0,74	1,2	4,0	2,8	1,2	46,4	0,92
3	2,66	15,7	18,0	15,4	7,2	8,2	0,87	1,1	4,1	3,0	1,1	47,6	1,09
4	2,92	17,1	18,1	15,3	6,8	8,5	0,80	1,0	3,8	2,8	1,0	46,5	1,01
5	3,64	17,9	17,5	15,3	6,6	8,7	0,75	1,1	3,3	2,5	0,8	45,0	0,95
6	2,63	13,3	19,3	16,7	6,8	9,9	0,69	1,1	3,4	2,6	0,8	46,7	0,87
Średnio Mean			18,3	15,9	7,0	8,9	0,79	1,1	3,8	2,8	1,0	46,4	0,98

* C_h - kwasy huminowe - humic acids
 C_f - kwasy fulwowe - fulvic acids

Tabela 2

Skład frakcyjny próchnicy glebowej oznaczony metodą Boratyńskiego i Wilka przy zastosowaniu 0,1n Na₄P₂O₇ o pH - 9,5
 Fractional composition of soil humus determined with Boratyński and Wilk's method with use of 0.1 n Na₄P₂O₇ of pH - 9,5

Nr próbki Sample Nr.	C ogółem total C	C bitumin C bitumen	C wydzielony 0,1n Na ₄ P ₂ O ₇ o pH - 9,5 (C separated with 0.1 n Na ₄ P ₂ O ₇ of pH - 9,5)	0.1 n NaOH (I)				C wydzielony 0,5n H ₂ SO ₄ (C separated with 0.5 n H ₂ SO ₄)	0.1 n NaOH (II)			C niehydro- lizujący C (nonhy- dro- lizing)	$\frac{\sum C_h(\text{NaOH})}{\sum C_f(\text{NaOH})}$
				C wydzie- lony sepa- rated C	C kwasów humino- wych C of humic acids	C kwasów fulwo- wych C of fulvic acids	C _h :C _f *		C wydzie- lony sepa- rated C	C kwasów humino- wych C of humic acids	C kwasów fulwo- wych C of fulvic acids		
1	2,48	10,8	26,4	10,0	4,4	5,6	0,77	1,1	4,0	2,8	1,2	46,0	1,05
2	2,52	13,8	24,5	9,5	3,7	5,8	0,64	1,2	4,0	3,1	0,9	46,5	1,00
3	2,66	15,7	22,3	10,0	3,7	6,3	0,59	1,0	4,1	3,0	1,1	47,5	0,90
4	2,92	17,1	23,1	9,0	3,2	5,8	0,55	1,1	3,4	2,4	1,0	46,0	0,81
5	3,64	17,9	22,3	10,8	3,7	7,1	0,52	1,1	3,3	2,0	1,3	44,3	0,67
6	2,63	13,3	27,0	10,4	3,5	6,9	0,51	1,0	3,4	2,3	1,1	47,0	0,72
Średnio Mean			23,3	9,9	3,7	6,2	0,60	1,1	3,7	2,6	1,1	46,2	0,85

* C_h - kwasy fuminowe - humic acids C_f - kwasy fulwowe - fulvic acids

fulwokwasów, co znajduje swój wyraz w określonym stosunku C kwasów huminowych do C kwasów fulwowych.

W pozostałych frakcjach próchnicznych nie wykazano żadnych zmian ilościowych w zależności od odczynu 0,1n pirofosforanu sodu, zastosowanego do początkowej ekstrakcji związków próchnicznych w badanych glebach.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Ilość substancji próchnicznych wydzielonych z gleby wyczerpująco alkalicznie reagującym 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jest znacznie większa niż przy zastosowaniu 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7,0$.

2. Przy zastosowaniu 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ reagującego alkalicznie w metodzie Boratyńskiego i Wilka, zmniejsza się ilość C w wyciągu 0,1n NaOH, uzyskanym po wyczerpującej ekstrakcji pirofosforanem sodu.

3. Oprócz zmian ilościowych zachodzą także zmiany jakościowe substancji rozpuszczalnych w 0,1n NaOH przy zastosowaniu alkalicznie reagującego 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ do wstępnej ekstrakcji gleby. Następuje bowiem zmniejszenie się stosunku C kwasów huminowych do C kwasów fulwowych w wyciągu 0,1n NaOH.

4. Konieczność ścisłego zastosowania do analizy frakcjonowanej związków próchnicznych według metody Boratyńskiego i Wilka 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o $\text{pH} = 7,0$ jest podstawowym warunkiem uzyskania obiektywnych i porównywalnych wyników. W przeciwnym razie analizy składu frakcjonowanego próchnicy glebowej nie mają wartości porównawczych.

LITERATURA

- [1] Bogdanowicz M.: Odlike humusa u glawnim tipovima zemliska. NR Srbije, Beograd 1962.
- [2] Boratyński K., Wilk K.: Zesz. Probl. Post. Nauk Rolniczych, 40a, 1963.
- [3] Boratyński K., Wilk K.: Roczn. Glebozn., t. XIV, 1964, z. 1, s. 3—14.
- [4] Bremner J., Less H.: J. Agr. Sci., 39, 3, 1949, s. 247.
- [5] Drozd J.: Zesz. Nauk. WSR Wrocław, 60, 1965, s. 29—37.
- [6] Kononowa M. M., Biełczikowa N. P.: Poczwoowiedien. 10, 1961, s. 75—87.
- [7] Kowaliński S.: Gleby murszowe i ich przeobrażenia pod wpływem uprawy płużnej. Wrocław 1964.
- [8] Kowaliński S., Drozd J.: Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu, 60, 1965, s. 129—138.

- [9] Kowaliński S., Drozd J.: Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu, 60, 1965, s. 117—127.
- [10] Miklaszewski S.: Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu, 25, 1959, s. 3—20.
- [11] Oden S.: Die Huminsäuren. Kolloidchem. Beihefte, 11, 1919, s. 75.
- [12] Tiurin I. W.: К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного гумуса. Труды Почв. Ин-та НА СSSR, т. 38, 1951.
- [13] Wilk K.: Zesz. Nauk. WSR we Wrocławiu, 40, 1961, s. 119—125.
- [14] Wilk K.: Postępy Nauk Rolniczych, 2, (92), 1965, s. 35—59.

С. КОВАЛИŃСКИ, Е. ДРОЗД

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ РАСТВОРА ПИРОФОСФАТА НАТРИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ФРАКЦИОНИРОВАННОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кафедра Почвоведения Высшей Сельскохозяйственной Школы в Вроцлаве

Резюме

Целью труда было определение изменений результатов фракционированного анализа гумусных соединений по методу Боратынского и Вилька в зависимости от реакции 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, примененной для первоначальной экстракции почвы. Авторы тщательно происследовали 6 проб, взятых из глубины 3—7 см лесной псевдоподзолистой почвы, образованной из лесса. Соответственно приготовленные почвенные пробы были дважды анализированы точно по методу Боратынского и Вилька:

— при применении 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ нейтрализованного при помощи H_3PO_4 до $\text{pH} = 7$,

— при применении 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ без нейтрализации H_3PO_4 , имеющего $\text{pH} = 9,5$.

В обоих случаях применялись достаточные экстракции гумусовых соединений.

На основании произведенных сравнительных исследований авторы пришли к следующим заключениям:

1. Количество гумусовых соединений выделенных из почвы при помощи достаточно щелочески реагирующего 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ значительно выше, чем при применении 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с $\text{pH} = 7$.

2. При применении 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ щелочески реагирующего в методе Боратынского и Вилька уменьшается количество углерода в экстракте 0,1 н NaOH , полученном в результате достаточной экстракции пирофосфатом натрия.

3. Кроме количественных изменений при применении щелочески реагирующего 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ для вступительной экстракции почвы, происходят также количественные изменения гумусных субстанций растворимых в 0,1 н NaOH , так как уменьшается соотношение С-гуминовых кислот к С-фульвовым кислотам.

4. Необходимость точного применения для фракционированного анализа гумусных соединений по методу Боратынского и Вилька 0,1 н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с $\text{pH} = 7$ является основным условием получения объективных и сопоставляемых результатов. В противоположном случае анализы фракционированного состава почвенного гумуса не могут обладать качеством сопоставления.

S. KOWALINSKI, J. DROZD

THE INFLUENCE OF THE REACTION OF SODIUM PYROPHOSPHATE
SOLUTION UPON THE RESULTS OF FRACTIONAL COMPOSITION
OF HUMUS COMPOUNDS

Department of Pedology, College of Agriculture, Wrocław, Poland

Summary

The work aimed at showing the changes in the results of fractional analysis of humus compounds according to Boratyński and Wilk's method in dependence on the reaction of 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ used for the initial extraction of soil. Six samples, taken from the depth 3—7 cm of forest pseudopodsolic soil formed out of loess, were put to detailed examinations. Properly prepared soil samples were twice analysed strictly according to the method of Boratyński and Wilk:

- with use of 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ neutralized with H_3PO_4 to pH = 7,
- with use of 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ without neutralization with H_3PO_4 , of pH = 9.5.

In both the cases there were applied exhaustive extractions of humus compounds.

These comparative tests have helped to draw the following conclusions:

1. The quantity of humus compounds separated out of soil with exhaustively alkali-reacting 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ is markedly larger than when using 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ of pH = 7.
2. When using the alkali-reacting 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ after the method of Boratyński and Wilk, the amount of carbon in the extract of 0.1 n NaOH, obtained after exhaustive extraction with sodium pyrophosphate, decreases.
3. When using the alkali-reacting 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ for preextraction of soil, beside quantitative changes there occur also qualitative ones of humus substances soluble in 0.1 n NaOH, as the ratio of C-humic acids to C-fulvic acids decreases.
4. The fundamental condition for getting objective and comparable results is the necessity of using 0.1 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ of pH = 7 for the fractional analysis of humus compounds strictly according to the method of Boratyński and Wilk; failing that, the analyses of fractional composition of soil humus have no comparative value.

