Badania nad własnościami fizykochemicznymi próchnicy*

Untersuchungen über einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Huminsäuren

WL. MISTERSKI i WL. ŁOGINOW

W cząstce kwasów próchnicznych można wyróżnić trzy strefy: nie hydrolizujące jądro, organiczna część peryferyczna i składniki mineralne. Podany został schemat wraz z przykładami wiązań różnych elementów budowy kwasów próchnicznych.

Część peryferyczna oraz składniki mineralne wpływają decydująco na chemiczną, koloidalną i biologiczną aktywność kwasów próchnicznych.

Kwasy próchniczne są połączeniami organo-mineralnymi, przy czym zawartość składników mineralnych waha się silnie w zależności od ich pochodzenia od 2—3% (dla obornika) do kilkunastu procent (dla gleb mineralnych). Kwasy próchniczne zawierające więcej składników mineralnych są bardziej trwałe. Składniki mineralne nie są równomiernie rozrzucone we wszystkich frakcjach kwasów próchnicznych. Dzięki temu można np. na drodze elektroforezy uzyskiwać frakcje różniące się zawartością popiołu.

Podział kwasów próchnicznych na kwasy fulwonowe, hymatomelanowe i huminowe może mieć jedynie charakter umowny. Należy jednak precyzyjniej określić umowne metody rozdzielcze. Kwasy próchniczne jako całość mają, jak stwierdzono, charakter mieszaniny ciągłej.

Stosowane w naszych badaniach kwasy próchniczne ekstrahowane z kompostu 3% szczawianem amonu oraz produkty ich hydrolizy wykazały następujący skład chemiczny:

Material	%	N			P ₂ O ₅		Popiół			SiO ₂		
		%	% od całości kw. próchn.	% od całości N	%	% od całości P ₂ O ₅	%	% od całości kw. próchn.	% od całości popiołu	%	% od cał. SiO ₂	% w popiele
Kwasy próchniczne	100,0	4,40	—	100,0	0,10	100,0	2,85	—	100,0	1,95	100,0	61,4
Hydrolizat	28,4	9,80	2,78	63,2	0,33	100,0	3,20	0,90	31,6	0,00	0,0	0,0
Pozostałość hydrolityczna	72,2	2,21	1,59	36,1	0,00	0,0	2,68	1,94	68,4	2,68	100,0	100,0

* Streszczenie referatów: „Badania nad połączeniami próchnicznymi” i „Badania nad nawożeniem organo-mineralnym” wygłoszonych w Zakładzie Doświadczalnym Baborówko na Sesji PAN „Próchnica a roślina”

1. KOAGULACJA KWASÓW PRÓCHNICZNYCH

Dla badań nad koagulacją opracowano metodę wyznaczania krzywych wyrażających zależność ekstynkcy roztworu pozostającego nad wytrąconym osadem od stężenia czynnika koagulującego. Tok postępowania jest podobny jak w ogólnie przyjętej metodzie wyznaczania progu koagulacji.

Badano koagulację kwasów próchnicznych jonami H^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} i Al^{+++} oraz koloidalnymi zolami tlenków żelaza i glinu. Przebadano także wpływ obecności szeregu kationów i anionów nie działających koagulująco. Zdolność koagulacyjna jonów układa się w szeregu $Al^{+++} > Fe^{+++} > Ca^{++} > H^+$ — przy czym przebieg koagulacji zależy silnie od pH roztworu.

W przypadku stosowania jako czynnika koagulującego koloidalnych zoli mamy do czynienia ze znacznie mniej raptownie przebiegającą wzajemną koagulacją koloidów.

W okresie poprzedzającym właściwą koagulację następuje widoczny na krzywych wzrost ekstynkcy — wskazujący na łączenie się kwasów próchnicznych z czynnikiem koagulującym i ewentualną agregacją. Krzywe koagulacji nie wykazują żadnych skoków i załamań mogących świadczyć o istnieniu zdefiniowanych frakcji.

Pozostałość hydrolityczna kwasów próchnicznych odpowiadająca jądro huminowemu koaguluje łatwiej i nie wykazuje wzrostu ekstynkcy we wstępnym okresie koagulacji.

Fosforany wywołują silne zahamowanie koagulacji. Podobnie, choć znacznie słabiej działają siarczany. Chlorki i azotany nie wykazują żadnego wpływu.

Wpływ kationów potasowców i amonu jest niewielki — najtrudniej koagulują sole sodowe kwasów próchnicznych.

2. PEPTYZACJA KOAGULATÓW KWASÓW PRÓCHNICZNYCH

Koagulacja kwasów próchnicznych może być w określonych warunkach odwracalna. Koagulatory wapniowe peptyzują stopniowo nawet pod wpływem wody — a szybciej pod wpływem roztworów soli potasowców. Koagulatory glinowe i żelazowe peptyzują łatwo jedynie pod wpływem fosforanów — oraz w małym stopniu pod wpływem siarczanów. Pomiedzy koagulacją a peptyzacją ustala się równowaga zależna od rodzaju i stężeń jonów występujących w roztworze. Proces tego rodzaju ma istotne znaczenie dla zachowania się próchnicy w glebie, gdzie dużą rolę spełnia zarówno skoagulowany żel, jak i mogący występować w niewielkich stężeniach zol próchniczny.

3. POŁĄCZENIA PRÓCHNICZNO-FOSFOROWE

Należy wyróżniać dwa sposoby wiązania kwasów próchnicznych z fosforanami: wiązania estrowe trwałe w niskich pH i wiązania o charakterze soli ulegające rozbiciu poniżej $pH = 4$.

W licznych doświadczeniach wykazano wzajemne oddziaływanie ochronne rozpuszczalnych soli kwasów próchnicznych i fosforanów — wyrażające się tym, że w określonych granicach obecność jednych zapobiega wytrącaniu się drugich jonami Ca^{++} , Fe^{+++} i Al^{+++} .

Wykazano ponadto tworzenie się rzeczywistych połączeń kwasów próchnicznych z fosforanami w obecności jonów wapniowych. Połączenia te udało się wyizolować na drodze wysalania i innych operacji i zanalizować. Reakcja tworzenia połączeń próchniczno-fosforowych komplikowana jest wytrącaniem humianów i fosforanów wapnia.

Tworzenie połączeń próchniczno-fosforowych stwarza możliwość podwyższenia efektywności nawozów fosforowych. Dla potwierdzenia tego przeprowadzono szereg doświadczeń polowych stosując mieszanie nawozów fosforowych z małymi dawkami kompostu (50 q/ha) na 3 doby przed wysiewem. Wszystkie doświadczenia dały wynik negatywny. Pozytywne wyniki uzyskano natomiast w doświadczeniach wazonowych, gdzie stosowano zawiesiny kwasów próchnicznych zobojętnionych wobec fosforanu mlekiem wapiennym. Obecnie prowadzi się doświadczenia nad fermentacją materiałów organicznych w obecności superfosfatu, co stwarza możliwości tworzenia się połączeń próchniczno-fosforowych.

4. AZOT KWASÓW PRÓCHNICZNYCH

Azot występuje zarówno w jądrze, jak i w części peryferycznej kwasów próchnicznych. Azot w części peryferycznej ma głównie postać aminokwasów, przy czym szczególnie obficie występują kwas glutaminowy i asparaginowy. Ta część azotu ma charakter dynamiczny, gdyż jak wykazano może on nie tylko ulegać hydrolitycznemu odczepieniu, lecz i łączyć się z jądrem huminowym na drodze biotycznej.

W przeprowadzonych doświadczeniach udało się, przy stosowaniu odpowiednio dobranych pożywek i zmniejszaniu szkodliwego działania wyższych stężeń kwasów próchnicznych na drodze częściowej koagulacji, spowodować znaczny wzrost procentowej zawartości azotu (z 3 do 5%). Obecnie opracowuje się metodykę uzyskiwania kompostów zawierających kwasy próchniczne bogate w azot.

5. SKŁADNIKI MINERALNE KWASÓW PRÓCHNICZNYCH

Składniki mineralne wiążą się z całością kwasów próchnicznych z różną siłą. Nie ma ostrej granicy pomiędzy rzeczywistym połączeniem chemicznym, a sorbcją fizyczną — co uzasadnia konieczność przyjęcia konwencjonalnych metod przy ekstrakcji i oczyszczaniu kwasów próchnicznych.

Zasadniczą część składników mineralnych stanowi krzemionka i glin.

Stwierdzono także obecność żelaza, wapnia i fosforu. Należy liczyć się z obecnością drobnych ilości szeregu innych składników.

Dotychczasowe badania wykazały możliwość regulacji zawartości składników mineralnych kwasów próchnicznych w nawozach organicznych na drodze fermentacji materiałów organicznych z dodatkiem substancji mineralnych. Przebadano wpływ na fermentację obornika dodatku gliny, wapna i superfosfatu.

Dla zilustrowania podaje się poniżej wyniki jednego z doświadczeń:

Dodatek gliny kg/q obornika	Dodatek P_2O_5 kg/q obornika	Dodatek CaO kg/q obornika	% strat suchej masy	% strat suchej masy obor.	% strat azotu	% popiołu w kwasach próchnicz.
—	—	—	30,2	30,2	17,7	1,7
	—	2,5	15,4	10,4	10,7	4,6
	0,15	2,5	15,1	11,5	7,5	3,3
25	—	—	19,7	30,2	13,6	7,4
	—	2,5	13,2	18,9	1,0	8,1
	0,15	2,5	12,3	17,0	3,0	7,8

Jak widać dodatek wapna i gliny wpływa korzystnie na sam przebieg fermentacji zmniejszając wybitnie straty masy organicznej i azotu. Zmiany te nie są przy tym wywołane zahamowaniem fermentacji, na co wskazuje przebieg zmian temperatury w poszczególnych stosach obornika.

Wyniki uzyskane w skali produkcyjnej wykazują ze zrozumiałych względów znaczne odchylenia liczbowe przy zachowaniu tych samych tendencji ogólnych.

Pierwsza część badań jest na ukończeniu. Zagadnienie nasuwa jednak wiele problemów tak praktycznych, jak teoretycznych, dlatego zostanie w dalszym ciągu rozszerzone.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen, welche an Humussäuren zwecks Charakterisierung einiger physikalisch-chemischen Eigenschaften durchgeführt wurden, ergaben, dass zwischen den einzelnen Fraktionen der Huminsäuren keine deutlichen Grenzen zu erfassen sind.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, in der die Koagulationskurven eine deutlichere Charakteristik der Huminsäuren gestatten.

Die Huminsäuren haben Natur einen organo-mineralen Charakter.

Der minerale Anteil ist zur kolloidale Aktivität und die Tätigkeit im Boden massgebend.

Die Huminsäuren sind unter dem Einfluss von Calciumionen in der Bindung von Phosphationen fähig, und der Prozess der Bindung ist durch die Seitenreaktionen kompliziert. Es wurden zwei Arten von Phosphat-humusbindingen festgestellt, nämlich die auch bei niedrigen pH-Werten beständigen Esterbindung und die bei pH4-5 lösliche Salzbindung.

Das elementare Humusmolekül setzt sich unseren Erachtens aus einem teilweise aromatisierten Kern und einem peripherischen hydrolysierbaren Anteil nebst mineralischen Anteil zusammen.

Einen grundsätzlichen Bestandteil der peripherischen Anteile bilden die Aminosäuren. Die peripherischen Anteile der Huminsäuren sind für den kolloidalen Charakter massgebend.

Die Koagulation der Huminsäuren ist unter gewissen Bedingungen umkehrbar. Auf die Peptisation der Koagulate sind die Phosphationen und teilweise auch die Sulphationen von grossem Einfluss.

Die peptisierende Wirkung der Nitrate und Chloride ist auf die Calciumhumate beschränkt.

Die elektrophoretische Trennung der Huminsäuren ist nur dann möglich wenn sie Fraktionen mit einem verschiedenen Aschegehalt enthalten.