

METODA KOLORYMETRYCZNA OZNACZANIA ROZKŁADU TORFU PRZY UŻYCIU BIBUŁY

WOJCIECH CZYZEWSKI

Stopniem rozkładu torfu nazywamy najczęściej procentową zawartość masy bezpostaciowej w torfie. Oznaczanie stopnia rozkładu torfu opiera się więc przede wszystkim na jego morfologicznych właściwościach. Znając w ten sposób określony rozkład torfu, domyślać się możemy jego właściwości fizyko-chemicznych. Jednakże w tym wskaźniku rozkładu nie znajduje odbicia złożony proces powstawania substancji humusowej. W określeniu mieści się tylko uchwycony statycznie stosunek ilościowy masy bezpostaciowej do całości masy badanej. Uwzględniamy w badanym materiale tylko dwie frakcje: szczątki bezpostaciowe z humusem i szczątki roślinne o zachowanej strukturze tkankowej.

Nasuwa się wątpliwość, czy tak mierzony rozkład dać może porównywalne oznaczenia i czy określa on istotnie ważne cechy torfu jako surowca i jego gleby. W powstającym złożu mogą zaistnieć takie warunki, że torf mimo dużego rozdrobnienia szczątków roślinnych do postaci bezstrukturalnej, zawierać będzie małe ilości właściwej substancji próchnicznej. Mimo to do frakcji „humusowej” zaliczymy szczątki niezhumifikowane. Torf ten mimo pozornie dużego rozkładu nie da się porównać z torfem silnie zhumifikowanym, który dzięki równie małej ilości szczątków strukturalnych otrzyma ten sam stopień rozkładu. Może także zaistnieć wypadek, że torf zawierający wiele słabozdrobnionych szczątków roślinnych będzie posiadał równocześnie wiele substancji próchnicznej. Może to wystąpić wtedy, gdy na złoża autochtoniczne nałożą się utwory silnie zhumifikowane. W tym wypadku wysoka zawartość strukturalnych szczątków roślinnych zadecyduje o nadaniu próbce niskiego stopnia rozkładu mimo, że zawiera ona duże ilości substancji próchnicznej.

Wydaje się, że przy oznaczaniu rozkładu torfu należy uwzględnić humifikację masy torfowej, określającej stopień zaawansowania procesów biochemicznych prowadzących do powstawania substancji próchnicznej. Tak wyrażony stopień rozkładu będzie wiele mówiącym wskaźnikiem dla oceny torfu jako gleby, gdyż zawierać będzie w sobie element mówiący

o „potencjalnej żywności” złoża i o właściwościach fizyko-chemicznych torfu. Oczywiście ze względów praktycznych nie można przeprowadzić analizy ilościowej próchnicy dla każdej próbki torfu. Jednakże przy oznaczaniu stopnia rozkładu trzeba dążyć do uwzględnienia frakcji próchnicznej, ażeby bezstrukturalne niezhumifikowane szczątki roślinne nie były traktowane na równi z produktami daleko posuniętego rozkładu masy roślinnej. Warunek ten spełniają metody kolorymetryczne.

Przy pomocy tych metod oznacza się rozkład na podstawie intensywności barwy alkalicznych roztworów rozpuszczalnych humianów torfu. Od czasu badań Berzeliusa i Odena wiadomo, że związki próchniczne stanowią złożony kompleks, który przez traktowanie różnymi rozpuszczalnikami rozdzielić można na poszczególne frakcje. Dobierając stężenie wodnych roztworów alkaliów, czas i temperaturę ekstrakcji uzyskać można rozpuszczenie wszystkich frakcji z wyjątkiem węgla próchnicowego (terminologia Odena). Wypadkowa barwa tych substancji w wyciągu alkalicznym jest brązowa. Przyjmuje się, że nierozpuszczalność węgla próchnicowego nie wpływa ujemnie na kolorymetryczne oznaczenie rozkładu, gdyż intensywność zabarwienia innych frakcji jest dostateczną podstawą do oznaczenia.

Metody kolorymetryczne mają oczywiście swoje ujemne strony. O barwie wyciągów alkalicznych z torfów, szczególnie z torfów słabo rozłożonych, decydują nie tylko substancje próchniczne, ale także wyekstrahowane barwniki roślinne. Jednakże przez dobranie odpowiednio dużych koncentracji wodorotlenku sodu można tak uintensywnić natężenie barw, że składowa barwa barwników roślinnych może być dla celów praktycznych pominięta. Poważne zastrzeżenia do metod kolorymetrycznych nasuwa fakt, że intensywność barwy wyciągów może być zależna nie tylko od koncentracji substancji humusowej, ale także od warunków, w jakich znajdowała się ona w torfie. Mam na myśli wpływ ewentualnych zmian w substancji koloidalnej torfu na proces łągowania związków barwnych. Wspomniane zastrzeżenia trzeba było uwzględnić przy opracowywaniu metody. Uwagi nasuwające się w związku z oznaczeniami próbnymi, dotyczące wpływu suszenia torfu i stopnia uwodnienia próbki na oznaczenie, podaję dalej.

Do wykonania prób oznaczenia rozkładu torfu metodą kolorymetryczną, skłoniła mnie zaobserwowana prawidłowość w zależności barwy wyciągów alkalicznych z torfu od stopnia jego rozkładu. Zależność ta mająca zresztą swoje odbicie w skali von Posta, wystąpiła przy wykonywaniu prób rozdzielania substancji próchnicznej torfu metodą chromatografii bibułowej. Podczas wykonywania badań terenowych na torfowiskach pod kierunkiem prof. dra Stanisława Tołpy, wielokrotnie nasuwały się poważne zastrzeżenia dotyczące istniejących metod oznaczania rozkładu

torfu. Zastrzeżenia te odnoszą się do powszechnie stosowanych metod skandynawskich von Posta i Wallgrena.

Metody te nie posiadają wzorców a opisowe określanie poszczególnych stopni daje w praktyce możliwość bardzo subiektywnego i często błędnego oznaczenia. Trudno posługiwać się tymi metodami przy oznaczaniu rozkładu torfu podsuszonego. Nie można wówczas ustalić barwy wyciskanej wody. Jeszcze więcej trudności następują próbki torfu pobrane z wierzchnicy, gdyż szczątki żywych lub martwych, ale nie storfiałych roślin (najczęściej korzenie) pozorują słaby rozkład torfu, podczas gdy może on być w rzeczywistości znacznie większy. Wilgotność torfu wpływa również na ocenę rozkładu torfu wspomnianymi metodami. Torf dość suchy oznaczany wg kryteriów von Posta i Wallgrena, robi wrażenie mniej rozłożonego. Ten sam torf bardziej wilgotny jest bardziej mazisty i wtedy oznacza się zwykle większy rozkład. Również oświetlenie badanej próbki ma wpływ na oznaczenie. Przy pogodzie pochmurnej torf robi wrażenie bardziej rozłożonego. Przy oświetleniu słonecznym w tej samej próbce dostrzega się więcej części nierozłożonych. Duża wprawa badacza może częściowo eliminować wspomniane błędy. Jednakże jest rzeczą wątpliwą, czy porównywalne są wyniki oznaczeń wykonanych tymi metodami przez kilku ludzi. Wadą metody von Posta jest ponadto mała różnica między czterema pierwszymi stopniami skali. Jeszcze bardziej subiektywnie ocenia się rozkład metodami Warłygina i Minkinej.

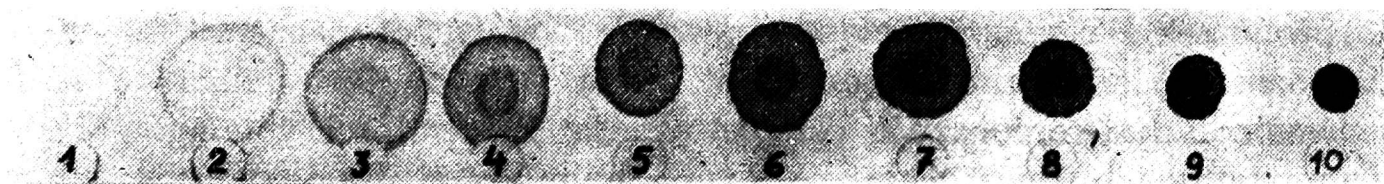
Spotykana w literaturze metoda kolorymetryczna oznaczania humifikacji torfu wymaga warunków laboratoryjnych. Odważa się kolejno: 25, 50, 75... do 500 mg humusu (*Acidum huminicum* — Merck), zalewa te ilości w probówkach wzorcowych 15 ml 0,01 n NaOH. W ten sposób uzyskana skala dwudziestostopniowa pozwala na procentowe oznaczenie humusu w badanych próbkach. Próbkę zawierającą 500 mg sproszkowanego torfu zadaje się 250 ml 0,01 n NaOH i podgrzewa do wrzenia. Po sklarowaniu roztworu po upływie 48 godzin pobiera się 15 ml wyciągu do probówek i porównuje ze skalą wzorcową. Duże znaczenie ma w tej metodzie dokładne zmielenie próbek torfu. Metoda jest uciążliwa także ze względu na konieczność przygotowania dużej ilości wyciągów i porównywania ich z wzorcami o dużych wymiarach. Zastosowanie jej do badań terenowych jest niemożliwe ze względu na konieczność suszenia torfu.

W opracowanej, opisanej niżej metodzie, krople alkalicznych wyciągów z torfu nanosi się na bibułę chromatograficzną. Podstawą do takiego postępowania jest wspomniana już zależność intensywności zabarwienia plam z alkalicznych wyciągów torfowych od stopnia rozkładu torfu. Oznaczenie wykonuje się w sposób następujący: Przy pomocy wyskalowanego naczynka pobieramy 5 ccm świeżego torfu i zadajemy 5 ml 5%

roztworu NaOH. Próbkę doprowadza się do wrzenia na łaźni wodnej. W warunkach polowych wykonać to można na maszynie turystycznej. Zagotowaną próbkę zalewa się 5 ml wody i dokładnie miesza. Z próbki pobiera się mikropipetą kroplę roztworu i nanosi na bibułę. Oczywiście bibuła musi mieć stałe określone własności. W naszym wypadku użyto bibuły Whatmann'a do chromatografii. Bibułę zanurza się uprzednio w 5% roztworze NaOH i suszy w temperaturze 60° C. Tak przygotowana bibuła gwarantuje stosunkowo równomierne rozprowadzenie barwy w obrębie plamy. Barwy plam po podsuszeniu (po upływie około 5 minut) porównuje się ze skalą wzorcową.

Skalę sporządza się w sposób następujący: 100 g torfu o dużym rozkładzie wysuszonego do stałej wagi w temperaturze 105° C i zmielonego na pył zalewa się 500 ml 0,1 n NaOH i pozostawia przez 48 godzin. Następnie całość poddaje się podgrzaniu do wrzenia i dodaje 200 ml wody. W wypadku dużej pojemności wodnej torfu, wchłonie on całą ilość wody zawartej w roztworze wodorotlenku sodu i nie wykazuje wrzenia. Należy wówczas pozostawić gęstą masę torfu na łaźni wodnej przez kilka minut. Po dodaniu 200 ml wody i dokładnym wymieszaniu torfu, sączy się zawiesinę przez filtr bibułowy (Whatmann 541). Pozostałość na bibule przemywa się 50 ml gorącego 0,1 n NaOH. Z przesącza pobiera się 40 ml, uzupełnia wodą do 50 ml i odparowuje w temperaturze 60° C. Otrzymany czarny proszek „humianów” służy do sporządzenia skali. Odważamy kolejno: 0,005, 0,015, 0,035, 0,065, 0,105, 0,155, 0,215, 0,285, 0,365, 0,455 g proszku i zalewamy każdą porcję 2 ml 0,1 n NaOH. Stężenie roztworów „humianów” dla poszczególnych stopni skali dobrane zostało empirycznie. Po dokładnym rozpuszczeniu proszku nanosi się kolejno krople na bibułę traktowaną uprzednio 5% roztworem NaOH i wysuszoną.

Skala zawiera dziesięć plam odpowiadających kolejnym umownym stopniom rozkładu (rys. 1). Kolejne plamy różnią się intensywnością barwy.



Rys. 1. Skala barwna do metody kolorymetrycznej oznaczania stopnia rozkładu torfu. Kolejne cyfry oznaczają poszczególne stopnie rozkładu

Plama ciemniejsza odpowiada większemu rozkładowi. Przy „odczytywaniu” plam nie należy zwracać uwagi na środkowy krążek zawierający zawiesinę. Ilość zawiesiny a tym samym barwa krążka zależna jest od sposobu pobrania kropli przy pomocy mikropipety, jest więc przypadkowa. Do oznaczenia rozkładu bierzemy pod uwagę barwę zewnętrznego krążka plamy.

DYSKUSJA

Opracowana metoda zawiera 10 stopni skali, co czyni ją w zasadzie porównywalną ze skalą von Posta. Jednakże w trakcie porównywania wyników oznaczeń wykonanych tymi dwoma metodami okazuje się, że wiele próbek posiadających „ten sam” rozkład wg skali von Posta wykazuje różnice rozkładu w granicach 1—2 stopni skali barwnej. Metoda kolorymetryczna bardziej precyzyjnie określa rozkład badanych próbek. Zastrzeżenia budzić może objętościowe pobranie torfu przy pomocy wyskalowanego naczynka. Niejednakowe sprasowanie próbek a także niejednakowa ich wilgotność powoduje pobieranie do oznaczeń niejednakowych ilości wagowych torfu. Jednakże pobierając różne objętościowo próbki tego samego torfu (4 ccm, 5 ccm, 6 ccm) otrzymano plamy o jednakowej intensywności barwy. Dopuszczalna jest więc znaczna tolerancja w stosunku do ilości materiału pobranego do oznaczeń. Z przeprowadzonych oznaczeń próbnych wynika również, że różny stopień nasycenia torfu wodą nie zmienia intensywności barwy plam z tym jednak zastrzeżeniem, że torf nie może być przesuszony. Plamy z torfu suszonego w ciągu 48 godzin w temperaturze 50° C wykazują już zmienioną intensywność barwy w stosunku do plam z tego samego torfu nie poddanego suszeniu. Suszenie torfu zwiększa intensywność barwy. Utlenianie próbki przy pomocy silnych utleniaczy nie zmienia barwy plam. Sprawdzone również oddziaływanie soli mineralnych zawartych w próbce na intensywność barwy plam. Wobec tego, że próbki badane nie są poddane dekalcytacji, dodawano do próbek roztworów soli wapniowych i żelazowych. Te ostatnie dodano ze względu na częste występowanie znacznych ilości tego pierwiastka w wodach torfu. Mimo użycia znacznych stężeń soli (3 ml 10% $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ lub 3 ml 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na 10 ccm torfu o pełnym nasyceniu wodą) uzyskano pod ich wpływem mniejsze zmiany barwy plam niż te, które powoduje suszenie torfu. Duże znaczenie dla prawidłowości oznaczeń ma stężenie ługu. Stężenie to zostało dobrane empirycznie. Stosując niższe koncentracje wodorotlenku sodu (1—4% NaOH) zmienia się bardzo znacznie intensywność barwy plam spowodowane niezupełnym wyekstrahowaniem substancji barwnych. Kilkakrotne gotowanie tego samego torfu z ługiem o koncentracji 3% daje różne nieporównywalne wyniki. Bardzo silny wpływ na intensywność barwy plam wywiera naświetlenie próbki. Poddanie próbki działaniu intensywnego światła słonecznego w ciągu pięciu dni powoduje bardzo znaczne wzmocnienie barwy plam. Zmiana odczynu torfu w granicach pH 5—8 nie powoduje zmiany barwy plam.

Wobec użycia w opisanym metodzie znacznego stężenia wodorotlenku sodu do ekstrahowania substancji barwnej torfu nie próbowałem korelo-

wać otrzymanych wyników z wynikami otrzymanymi przy pomocy innych metod oznaczania ilościowego związków humusowych, gdyż operują one jak wiadomo niskimi stężeniami NaOH w granicach 0,1—1 n NaOH. Wykonano oznaczenie suchej masy wyciągów z torfu o różnym stopniu rozkładu przy pomocy refraktometru zanurzalnego Zeissa. Wyższemu stopniowi rozkładu określonego opisaną metodą odpowiada większa zawartość suchej masy wyciągu. Oznaczono metodą kolorymetryczną 116 próbek torfu z torfowisk niskich. Próbki zawierały torf turzycowy (100%), turzycowo-mszysty, turzycowo-drzewny, i turzycowo-drzewno-mszysty. Turzyce stanowiły w każdej próbce przynajmniej 40% dającej się oznaczyć masy torfu. Nie stwierdzono różnic w intensywności barwy plam z torfów o jednakowym rozkładzie i różnym składzie botanicznym. Być może torfy zawierające w swym składzie botanicznym wyłącznie tylko trzcinę lub mchy będą wymagały opracowania innej nieco skali. Oznaczenia rozkładu „czystych” torfów mszystych i trzcin nowych zostaną przeprowadzone po zebraniu odpowiedniego materiału. Oznaczanie rozkładu torfu z torfowisk wysokich i przejściowych wymaga opracowania odrębnej skali, gdyż barwy plam uzyskane z tych torfów nie dają się porównywać z barwami otrzymanymi z próbek torfów niskich.

Opierając się na oznaczeniach wykonanych opisaną metodą można ją polecić dla określania rozkładu torfów z torfowisk niskich z wyjątkiem torfów wierzchnicy podlegających procesom murszenia. Na skutek przesuszenia tego torfu i jego mniejszej zdolności pęcznienia wyniki uzyskane nie są miarodajne i porównywalne z wynikami oznaczeń torfów nieprzesuszonych. Jeżeli oznaczenia przeprowadzamy w laboratorium należy próbkę przechowywać do momentu wykonania analizy w stanie wilgotnym w miejscu ciemnym. Wykonane oznaczenie pozostawia dokument w postaci opisanych plam na bibule i może być porównywane z oznaczeniami wykonanymi na tym samym materiale przez innych pracowników. Barwy plam zachowują się w stanie niezmiennym przez wiele miesięcy.

В. Чижевски

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА БУМАЖНЫМ СПОСОБОМ

Резюме

Автор подвергая критической оценке существующие методы определения разложения торфа, приходит к заключению, что представление разложения количественным отношением аморфной массы к массе сохранившихся растительных остатков, не дает надлежащего показателя, опреде-

ляющего важнейшие свойства торфа и как почвы и как сырья. Автор высказывает мнение, что в этом показателе должна быть принята во внимание степень гумификации массы торфа, представляющая не только степень раздробленности торфяной массы, но и химические процессы происходящие в залежи. Исходя из этой предпосылки, автор разработал колориметрический метод определения разложения торфа низовых торфяников и приспособил его к полевым условиям. Метод этот заключается в нанесении на бумагу щелочных водных вытяжек из торфов. Сравнивая интенсивность окраски полученных пятен с образцовой шкалой, можно определить степень разложения испытываемого образца торфа.

Этот метод был испытан при применении осоковых, осоково-древесных и осоково-мшистых торфов, происходящих из низинных торфяников.

W. Czyżewski

A COLORIMETRIC METHOD FOR DETERMINING PEAT DECOMPOSITION BY MEANS OF FILTER PAPER

Summary

The author criticizes the present methods being applied for determining decomposition of peat, and comes to the conclusion that expressing decomposition by means of the ratio of amorphous matter to preserved plant remnants does not give a proper index for defining the most important properties of peat as a soil and a raw material. According to the author such an index should consider not only the degree of humification of the peat matter, but also the chemical processes taking place in the bed. On this assumption the author elaborated a colorimetric method for determining decomposition of peat from fens, which can be used in field conditions. The method consists of applying alkali water extracts from peat on filter paper. By comparing the color intensity of the spots obtained, with a standard scale, it is possible to determine the degree of decomposition of the peat sample under study.

This method has been tried by using sedge peats, sedge wood peats, and sedge-moss peats from fens.