

EFEKT PRÓCHNICZNO - FOSFOROWY W ŚWIETLE BADAŃ POLOWYCH I LABORATORYJNYCH

WŁADYSŁAW MISTERSKI

Zgodnie z wynikami moich badań nad połączeniami próchniczno-fosforowymi, należy wyróżnić wiązania fosforu trwałe w niskich pH — ulegające rozbiciu dopiero pod działaniem silnych kwasów w podwyższonej temperaturze i wiązania słabe, ulegające rozbiciu poniżej pH 4—5. Jeżeli chodzi o pierwszy typ wiązania fosforu, to można wysunąć sugestię, że chodzi tu o wiązania estrowe o typie podobnym jak w fosforo-proteidach. Tak związany fosfor wykrywany jest właśnie jako składnik kwasów próchnicznych. Natomiast słabo związany fosfor w warunkach wytrącania kwasów próchnicznych ulega odczepieniu i nie daje się przy obecnej metodyce ich ekstrakcji uchwycić analitycznie.

O stopniu dostępności dla roślin silnie związanego fosforu, nie da się w tej chwili nic powiedzieć. Natomiast słabo związany fosfor ma duże znaczenie dla żywienia roślin, gdyż wg danych licznych badaczy może on być łatwo dostępny dla roślin. Co więcej, tak związany fosfor zabezpieczony jest w znacznym stopniu przed uwstecznieniem.

W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że istnieje wzajemne działanie ochronne rozpuszczalnych soli kwasów próchnicznych i fosforanów. Wyraża się ono w tym, że kwasy próchniczne w granicach w jakich same nie ulegają koagulacji, zapobiegają wytrąceniu fosforanu przez jony wapnia, żelaza i glinu. Odwrotnie fosforany hamują proces koagulacji kwasów próchnicznych tymi jonami. W trakcie koagulacji jonami Ca^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} w obecności fosforanu musimy liczyć się z konkurencją trzech procesów: tworzenia trudno rozpuszczalnych fosforanów; tworzenia łatwo koagulacyjnych soli próchnicznych oraz tworzenia złożonych kompleksów z udziałem fosforu. Pomędzy tymi procesami ustala się określona równowaga. Dla jonów wapniowych przeważa proces tworzenia kompleksów przy czym jednak nie daje się uniknąć wytrącania soli wapniowych kwasów próchnicznych, co powoduje, że w początkowej fazie koagulacji osad zawiera bardzo mało fosforu i składa się praktycznie całkowicie z koagulatu wapniowego próchnicy.

Dla jonów Fe^{+++} i Al^{+++} osad już w pierwszej fazie koagulacji zawiera znaczne ilości fosforu co może być wynikiem pewnego przesunięcia równowagi w kierunku wytrącania fosforanów, glinu i żelaza. W każdym razie w żadnym wypadku wytrącanie fosforanu nie wyprzedza koagulacji kwasów próchnicznych.

Dla stwierdzenia czy w trakcie działania jonów wapniowych na kwasy próchniczne w obecności fosforanów powstają rzeczywiście złożone połączenia próchniczno-fosforowe, konieczne jest ich wydzielenie po reakcji i zanalizowanie.

Przyjęto w tym celu następujący tok postępowania. Naważki kwasów próchnicznych (550 mg suchej substancji w tym 50 mg popiołu) rozpuszczono w 50 ml wody dodając Na_2HPO_4 . Następnie dodawano silnie mieszając różne ilości zawiesiny wodorotlenku wapnia w 25 ml H_2O . Po 24 godzinach uzyskane próbki rozdzielono na 3 frakcje. Pierwszą stanowił wytrącony osad, drugą uzyskiwano przez wysolenie sproszkowanym siarczanem amonu (do stężenia 30%), trzecią stanowił przesącz po oddzieleniu wysolonego osadu. Tabela 1 przedstawia dane dotyczące tego doświadczenia. Frakcję drugą ujęto pod nazwą kompleksu.

Przytoczone wyniki analiz wykazują, że łączenie fosforu z kwasami próchnicznymi uzależnione jest od obecności jonów wapniowych. Prawdopodobnie jony te odgrywają rolę mostków łączących kwas fosforowy z grupami karboksylowymi kwasów próchnicznych z wytworzeniem odpowiednich soli mieszanych. Ilość przyłączonego fosforu rośnie z jego stężeniem oraz ze stężeniem wapnia, jednakże nadmierne stężenie wapnia jest o tyle niebezpieczne, że zwiększa ilość wytrąconego osadu (soli wapniowej kwasów próchnicznych). Znaczna część fosforanu pozostaje w ostatecznym przesączu.

Należy przypuścić, że jest to fosforan, który przed wysoleniem był co najwyżej luźno związany z kwasami próchnicznymi.

Według przedstawionych danych zasobność roztworu glebowego w fosforany sprzyjałaby utrzymywaniu się próchnicy w formie zolu, a odwrotnie próchnica przyczyniałaby się do utrzymania fosforu w postaci niewwstecznionej i tym samym łatwo przyswajalnej dla roślin. Wskazuje to nie tylko na celowość i konieczność nawożenia organicznego, ale i na jego współzależność z nawożeniem mineralnym.

Dla właściwego wykorzystania nawozów fosforowych może okazać się celowe ich wprowadzenie do gleby razem z nawozami organicznymi względnie uprzednie „przepuszczanie” ich przez nawozy organiczne.

W pracy przeprowadzonej w latach 1949/51 wykazałem, że przygotowane *in vitro* kompleksy próchniczno-fosforowe z udziałem wapnia wykazują korzystny wpływ na rozwój roślin, nawet przy bardzo silnym wapnowaniu gleby.

Tabela 1
Kompleksy huminowo-fosforowe
Humusphosphorkomplex

L. p.	Dano		Osad			kwasy huminowe				P ₂ O ₅				CaO			mg na gram kwasów huminidzie kompleksu		Gramocząsteczek na 1400 gram kwasów humin.	
	mg	P ₂ O ₅ (Na ₂ HPO ₄) mg	sucha masa mg	popiół mg	wprze- w sączu mg	w osadzie 5-6	w kom-pleksie 2- (7+8)	w prze- sączu mg	w osadzie mg	w kom-pleksie mg	10+11 +12	w osadzie mg	w kom-pleksie mg	reszta 4- (14+15)	P ₂ O ₅	CaO	17	18	19	20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	550	50	20	71	10	23	61	416	48	2	2	52	4	10	6	31	22	0,61	0,55	
2	(organ.)		40	41	12	24	29	447	34	1	14	49	4	10	6	31	22	0,61	0,55	
3	500	50	40	79	23	23	56	421	36	1	16	53	12	17	11	38	40	0,75	1,00	
4	(organ.)		60	150	48	32	102	366	31	3	19	53	31	19	10	52	52	1,02	1,30	
5	550	100	40	39	9	17	30	453	96	3	3	102	16	22	2	83	65	1,61	1,62	
6	(organ.)		80	163	38	38	125	337	68	3	28	99	36	31	13	116	105	2,28	2,62	
7	500	100	120	237	65	34	172	294	60	2	34	96	62	43	15	165	155	3,25	3,87	
8	(organ.)		120	270	89	41	181	278	49	3	46	98	62	43	15	165	155	3,25	3,87	
9	550	150	80	6	5	13	1	487	146	4	3	153	24	28	8	115	87	2,26	2,17	
10	(organ.)		120	186	52	43	134	323	115	4	37	156	59	47	14	167	164	3,33	4,10	
11	500	150	180	268	92	37	176	287	99	4	48	151	103	61	16	193	231	3,80	5,77	
12	(organ.)		180	335	136	37	199	264	95	2	51	148	103	61	16	193	231	3,80	5,77	

Liczne doświadczenia polowe przeprowadzone przez różnych autorów sugerowały, że dla uzyskania połączeń próchniczno-fosforowych wystarczy zmieszać kompost z nawozami fosforowymi i wapnem i wprowadzić go do gleby.

Dla sprawdzenia tych wyników przeprowadziłem szereg doświadczeń.

Mieszaniny kompostu z superfosfatem nie wykazały, w żadnym z doświadczeń lepszego działania niż zastosowanie oddzielne obu komponentów.

Przez mieszanie nawozu organicznego z nawozami fosforowymi nie stwarzamy warunków dla powstawania kompleksów próchniczno-fosforowych. Wprawdzie kompleksy takie powstawały w warunkach laboratoryjnych na drodze abiotycznej, jednak stosowano tam wydzielone połączenia próchniczne oraz operowano roztworami — co znacznie polepszyło warunki reakcji.

Należy przypuszczać, że w tworzeniu aktywnych form próchnicy zdolnych do łączenia fosforu nawet w warunkach trudniejszych istotną rolę może odegrać czynnik biologiczny.

Dlatego w dalszych pracach przeszedłem na wspólną fermentację nawozów organicznych z fosforowymi.

Przy wspólnej fermentacji nawozów fosforowych z nawozami organicznymi powstają rzeczywiście kompleksy próchniczno-fosforowe jednak w mniejszych ilościach niż w warunkach laboratoryjnych przy mieszanii ekstraktów próchnicznych z fosforanami.

Dodatek wapna do stosów wpływa na unieruchomienie znacznej części fosforu przeprowadzając go w połączenia nierozpuszczalne w wodzie. Z tych względów otrzymanie większych ilości kompleksów próchniczno-fosforowych przez fermentację obornika z dodatkiem superfosfatu wydaje się niemożliwe.

В. Мистерски

ГУМУСНО-ФОСФОРНЫЙ ЭФФЕКТ В СВЕТЕ ПОЛЕВЫХ И ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЫТОВ

Резюме

Эмпирически было установлено существование защитного взаимодействия растворимых солей гумусовых кислот и фосфатов. Гуминовые кислоты в пределах, в которых сами подвергаются коагуляции предотвращают осаждение фосфатов Ca^{++} , Fe^{++} и Al^{++} . Наоборот — фосфаты задерживают ход процесса коагуляции гуминовых кислот этими ионами.

Для установления, образуются — ли действительно при наличии фосфатов во время действия ионов кальция на гуминовые кислоты сложные гумусово-фосфорные соединения, они были изолированы после реакции и подвергнуты анализу (результаты приводятся в табл. 1).

Оказалось, что соединение фосфора с гуминовыми кислотами обусловлено ионами кальция, которые, по всей вероятности, играют роль помостов соединяющих фосфорную кислоту с карбоксильными группами гуминовых кислот при образовании соответственных смешанных солей. Количество присоединенного фосфора повышается по мере концентрации кальция (слишком высокая его концентрация может оказаться вредной). Богатство почвенного раствора фосфатами содействует таким образом удержанию гумуса в состоянии золя, а это последнее — удержанию фосфора в необратимой форме. Смеси компоста с суперфосфатом не обнаруживали в никаком случае лучшего действия, чем при их отдельном применении.

Смешивание этих компонентов не содействует таким образом образованию гумусово-торфяных комплексов. Такие комплексы можно было при известных обстоятельствах получать в лабораторных опытах, при наличии абиотических условий. Эти комплексы образуются при совместном перебраживании фосфорных и органических удобрений, однако в меньших количествах, чем в лабораторных условиях. Прибавка извести к компостным кучам способствует образованию нерастворимых в воде соединений фосфора.

Поэтому получение более значительных количеств вышеназванных комплексов путем перебраживания компоста с прибавкой суперфосфата представляется невозможным.

W. M i s t e r s k i

HUMUSPHOSPHORVERBINDUNGEN IM LICHTE VON FELD- UND LABORUNTERSUCHUNGEN

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurde auf empirischem Wege festgestellt, dass es wechselseitige Schutzwirkung zwischen löslichen Salzen der Humussäuren und Phosphaten besteht. Die Humussäuren weisen eine Tendenz innerhalb der Grenzen, wo sie selbst nicht der Koagulation unterliegen, zur Fällung von Phosphat mit Ca^{++} , Fe^{+++} und Al^{+++} auf. Die Phosphaten wirken dagegen umgekehrt, indem sie den Koagulationsprozess der Humussäuren mit diesen Ionen hemmen.

Für die Feststellung, ob während des Verlaufs der Wirkung von Kalzium-Ionen auf Humussäuren in Gegenwart der Phosphaten wirklich zusammengesetzte Humusphosphorverbindungen entstehen, wurden dieselben nach der Reaktion abgesondert und einer Analyse unterworfen (die Ergebnisse werden in Tab. 1 angegeben). Es ergab sich dabei, dass die Verbindung des Phosphors mit Humussäuren von Kalzium-Ionen abhängt, welche wahrscheinlich eine Rolle der die Phosphorsäure mit den Karboxylgruppen von Humussäuren vereinigenden Brücken, mit gleichzeitiger Bildung entsprechender gemischten Salzen, spielen. Anschliessende Phosphormenge nimmt mit der Kalzium-Konzentrationssteigerung zu (besonders starke Konzentration kann nachteilig wirken). Reiche Phosphatengehalt in Bodenlösung begünstigt also die Erhaltung des Humus in Sol-Zustand und der letzte die Erhaltung des Phosphors in der für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form.

Die Mischungen des Komposts mit dem Superphosphat wiesen in keinem Fall bessere Wirkung, als bei abgesonderter Anwendung derselben auf. Durch Mischung obiger Komponente werden also keine günstige Bedingungen zur Entstehung von Humus-Torf-Komplexen geschafft. In Laborbedingungen konnten diese Komplexe auf abiotischem Wege in bestimmten Umständen erhalten werden. Bei gemeinsamer Gärung der Phosphordünger mit organischen Düngern konnten sich zwar diese Komplexe bilden, jedoch in kleineren Mengen, als in Laborbedingungen. Ein Zusatz von Kalk zu den Stapeln bewirkt die Festlegung der nicht-wasserlöslichen Phosphorverbindungen. Mit Rücksicht darauf scheint die Erhaltung grösserer Mengen obiger Komplexe durch die Stallmistgärung mit dem Superphosphatzusatz unmöglich.