

KAZIMIERZ WILK

Katedra Chemii Rolnej WSR we Wrocławiu

Kierownik: Prof. dr K. Boratyński

STUDIA NAD FRAKCJONOWANIEM ZWIĄZKÓW PRÓCHNICZNYCH W GLEBACH O RÓŻNYM UŻYTKOWANIU ROLNICZYM

Wstęp

Pojęcie próchnicy nie jest ściśle zdefiniowane. Waksman (1936), podchodząc do zagadnienia próchnicy od strony procesów jej powstawania, tworzenia się, tak definiuje próchnicę: kompleks brunatnych do ciemno zabarwionych amorficznych substancji, tworzących się przy rozkładzie resztek roślinnych i zwierzęcych w warunkach aerobowych i anaerobowych, zwykle w glebach, kompostach, torfach.

Gericke (1949) z punktu widzenia agrotechnicznego określa próchnicę jako „przegniłą substancję organiczną o zawartości C około 50%, z określoną ilością azotu (5—6%) i stosunkiem C:N = 10—8:1”.

Musierowicz (1956) określa próchnicę jako bezpostaciowe (amorficzne) związki organiczne tworzące się w wyniku mikrobiologicznego i fizykochemicznego procesu zwanego procesem humifikacji.

Laatsch (1957, cyt. za 53) za próchnicę uważa tylko tą część substancji organicznej gleby, która pod mikroskopem nie wykazuje kormórkowej struktury.

Tomaszewski (1957) określa próchnicę jako „kompleks organiczno-mineralny o właściwościach koloidalnych, podlegający w słabym stopniu procesom rozkładu”.

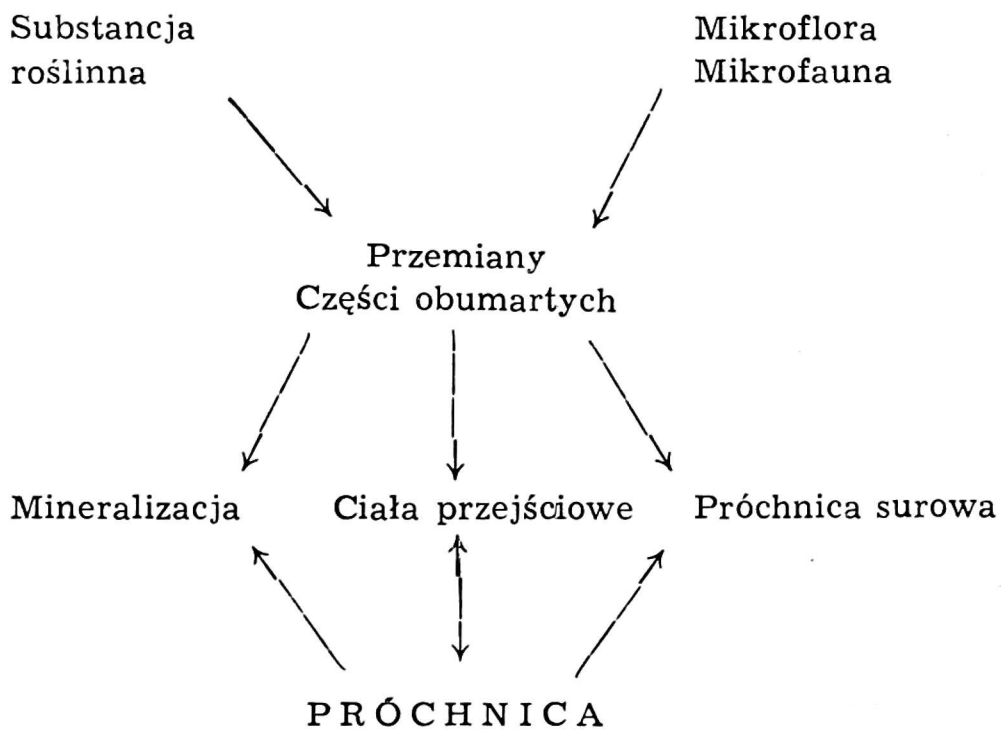
Terlikowski (1958) próchnicą nazywa „związki organiczne znajdujące się w pewnej równowadze z mineralną masą glebową i jej biosferą, powstałe w glebie wskutek rozkładu masy roślinnej lub zwierzęcej w wyniku procesów chemicznych lub biologicznych a następnie częściowo przebudowanych syntetycznie”.

Scheffer (1960) uważa za próchnicę obumarłą substancję roślin i zwierząt w glebie lub na glebie, która podlega ciągłym procesom odbudowy, przebudowy, budowy na drodze przemian biochemicznych.

Podane wyżej przykładowo niektóre definicje próchnicy, aczkolwiek różne są w swej treści, to jednak nie wykluczają się nawzajem, a przeciwnie — uzupełniają, mówiąc o złożoności naturalnego tworu przyrody, jakim jest niewątpliwie próchnica.

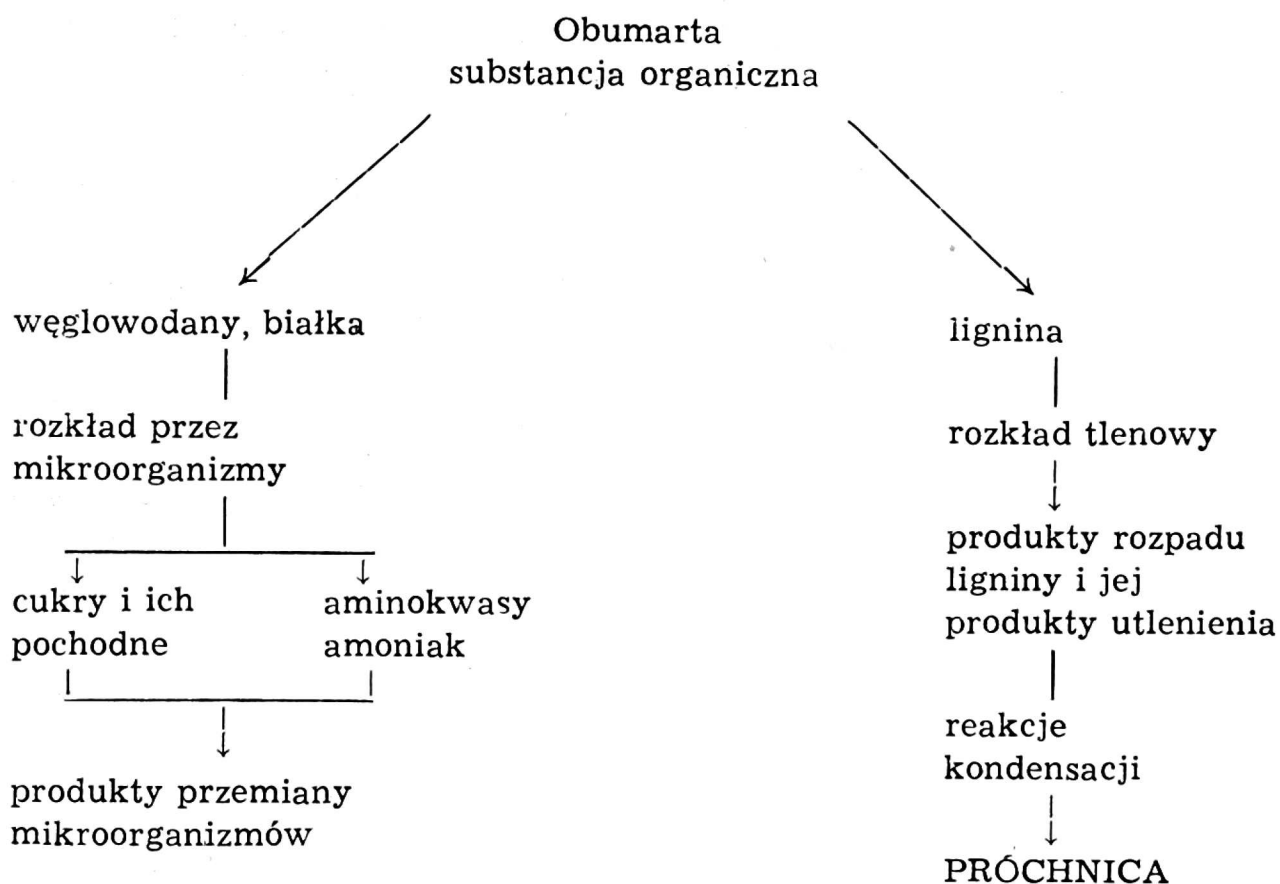
Powstawanie, tworzenie się próchnicy jest procesem złożonym i dokonuje się przy współdziałaniu różnych czynników. Różni autorzy różnie wyobrażają sobie ten proces. Terlikowski (74) np. wyobraża sobie tworzenie się próchnicy jako wypadkową szeregu procesów przemiany (głównie mikrobiologicznej) obumarłych resztek roślinnych, w których część substancji organicznej ulega całkowitej mineralizacji, część zaś poprzez ciała przejściowe przechodzi w próchnicę. Dobrze ilustruje to poniższy schemat.

Schemat powstawania próchnicy wg Terlikowskiego (74)



Inni autorzy, np. Flaig (29) w procesie tworzenia się próchnicy wyróżniają dwa stadia: pierwsze — gdzie rola mikroorganizmów ogranicza się tylko do rozkładu resztek roślinnych i uwolnienia z kompleksów ligniny, oraz drugie — w którym synteza cząsteczki substancji próchnicznych zachodzi w warunkach abiotycznego utlenienia się i kondensacji budulcowych elementów. Takimi jednostkami strukturalnymi w syntezie próchnicy — obok ligniny, mogą być różnorodne połączenia aromatycznej natury tworzące się w procesach przemiany substancji mikroorganizmów. Schemat tworzenia się próchnicy wg Flaiga przedstawia się następująco:

Schemat tworzenia się próchnicy wg Flaiga (29)



O różnych drogach, sposobach formowania się związków próchnicznych przy humifikacji materiału roślinnego mówi także Kononowa (37), która na ogół podziela przytoczony wyżej schemat Flaiga, podkreślając jednakże, że rozkład ligniny może dokonywać się nie tylko w warunkach abiotycznych lecz także i przy udziale mikroorganizmów.

Na powstawanie, tworzenie się próchnicy w glebie wpływa szereg czynników działających kompleksowo: roślinność, działalność mikroorganizmów, stosunki wodno-powietrzne, chemiczne i fizyczne właściwości gleby. Próchnica jako układ dynamiczny ciągle podlega zmianom i wyraźne różnice ilościowe i jakościowe w jej składzie możliwe są do uchwycenia wówczas, gdy — jak mówi Świętochowski (73), stosuje się stałe metody gospodarki. Właściwy więc sposób użytkowania rolniczego może wywierać duży wpływ na formowanie się związków próchnicznych w glebie.

Liczne badania wykazują, że związki próchniczne stanowią kompleks wielkocząsteczkowych połączeń natury aromatycznej, zawierających w swym składzie azot; do jądra aromatycznego przyłączone są grupy karboksylowe, hydroksylowe, karbonilowe i metoksyłowe jako główne grupy funkcyjne. Związki te tworzą się w glebach, torfach i kompostach, tj. wszędzie tam, gdzie zachodzi proces nagromadzania i rozkładu materii organicznej.

Charakterystyczną cechą całego systemu związków próchnicznych jest ich heterogeniczność, tj. obecność w nich połączeń próchnicznych o róż-

nym stopniu zhumifikowania. Rezultatem tej heterogeniczności są różnice w szeregu właściwościach pozwalające na rozdzielenie kompleksu związków próchnicznych na szereg frakcji lub grup, posiadających jednorodny typ budowy (jądro aromatyczne), ale różniących się między sobą: składem elementarnym, wielkością cząstek, procentowym udziałem poszczególnych grup funkcyjnych, stopniem ruchliwości, rolą ich w procesach glebotwórczych itp.

Najbardziej interesujące w tym systemie są dwie grupy połączeń próchnicznych: grupa kwasów huminowych zabarwiona na kolor ciemny i grupa fulwokwasów o zabarwieniu jasno żółtym. Główne badania koncentrują się wokół tych dwóch oddzielnych grup połączeń próchnicznych. Związki próchniczne zwykle wydzielane są z gleby roztworami ługów i przez zakwaszenie wyciągów alkalicznych rozdzielane są na frakcje kwasów huminowych i fulwowych. Nie jest więc wykluczone, że te frakcje próchniczne stają się wtórnymi produktami uzyskiwanymi w procesie wydzielania z gleby związków próchnicznych. Zagadnienie nie jest rozstrzygnięte do końca i ma charakter raczej dyskusyjny. Należy tu podkreślić, że aczkolwiek terminy „kwasy huminowe” i „fulwowe” dość powszechnie przyjęte są w literaturze fachowej, to jednak stanowią one pojęcia umowne. Jeśli już pozostawać przy ustalonych terminach, to należałoby raczej mówić nie o kwasach huminowych czy fulwowych lecz o solach tych kwasów, tj. humianach bądź fulwianach.

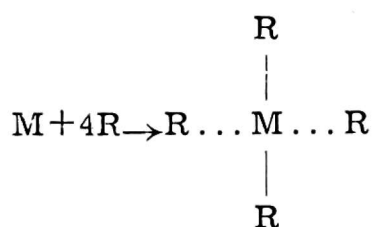
W nowszej literaturze poświęconej zagadnieniu próchnicy daje się zauważyć pewne powątpiewanie co do istnienia kwasów huminowych i fulwowych jako swoistych związków próchnicznych. Freytag (31), prowadząc badania w warunkach laboratoryjnych nad tworzeniem się związków próchnicznych z glukozy, obserwował stopniowe przejście od jednego stadium do drugiego: fulwokwasy — kwasy hymetamelanowe — kwasy huminowe. Każdą frakcję związków próchnicznych rozpatruje on jako mieszaninę komponentów o różnym stopniu polimeryzacji i kondensacji. Springer i Klee (70) w ostatnich swoich pracach przy wydzielaniu związków próchnicznych rozcieńczonymi roztworami ługu sodowego oraz pirofosforanu sodowego nie posługują się określeniem „fulwokwasy” a nazywają je połączeniami organicznymi nie wytrącającymi się pod działaniem kwasów. Wright i wsp. (86) oraz Schnitzer i wsp. (57) przy charakterystyce związków próchnicznych poziomu B gleb bielcowych używają terminu „wielkomolekularne połączenia organiczne”. Scheffer i Ulrich (53) rozpatrują związki próchniczne jako jednolity kompleks, który sztucznie rozdzielany jest w procesie wydzielania z gleby — pod wpływem chemicznych rozpuszczalników, na szereg frakcji: kwasy fulwowe, hymetamelanowe, huminowe. Boratyński i Wilk (15, 16), wydzielając związki próchniczne z poziomów akumulacyjnych różnych gleb mineralnych roz-

tworami kompleksującymi NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, nie rozdzielają tych połączeń na frakcje kwasów huminowych i fulwowych a rozpatrują je w całości jako ruchome związki próchniczne.

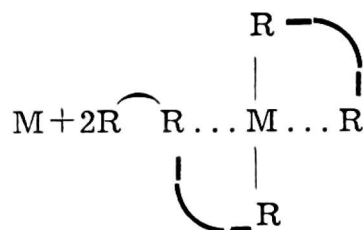
Kompleksy organo-mineralne w glebie

Przeważająca część związków próchnicznych związana jest z kationami metalicznymi tworząc kompleksy metalo-organiczne, oraz z mineralną częścią gleby dając kompleksy próchniczno-gliniaste (ilaste). Obydwie te grupy kompleksów otrzymały w gleboznawstwie nazwę kompleksów organo-mineralnych. Kompleksom tym poświęca się ostatnio bardzo dużo uwagi. Poznanie bowiem natury kompleksów organo-mineralnych ma znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne. Kompleksy organo-mineralne odgrywają ważną rolę w wietrzeniu skał i minerałów, tworzeniu się gleby, formowaniu się profilu glebowego, migracji organicznych i mineralnych składników w głąb profilu glebowego. One warunkują fizykochemiczne właściwości gleby, wpływają na szybkość i charakter rozkładu organicznych resztek w glebie, wywierają duży wpływ na formowanie się struktury gleby.

Związki próchniczne tworzą kompleksy (metalo-organiczne) z metalami na drodze wymiany jonów między reagującymi komponentami, bądź wskutek adsorpcji, czy też w wyniku reakcji chelatowania. Między kompleksami zwykłymi a kompleksami typu chelatów istnieje różnica: w kompleksach zwykłych każdy rodnik związany jest jednym koordynacyjnym wiązaniem centralnego jonu, natomiast w chelatach rodnik molekuly połączony jest z centralnym jonem kilkoma koordynacyjnymi wiązaniami (54, 55). Różnicę między kompleksami zwykłymi i chelatami przedstawia niżej przytoczony schemat podany przez Scheffera (54):



Zwykły kompleks metaliczny
M = metal, R = rodnik



Kompleks typu chelatu

O możliwości powstawania metalo-organicznych kompleksów typu chelatów mówi szereg danych literatury. I tak z organicznej substancji gleby wydzielono szereg połączeń organicznych zdolnych do chelatowania, jak wolne aminokwasy (49), kwas fitynowy (64), adenozynefosforany (7), alifatyczne kwasy (59), ketokwasy (65), katechinę (26), polisacharydy (50, 42).

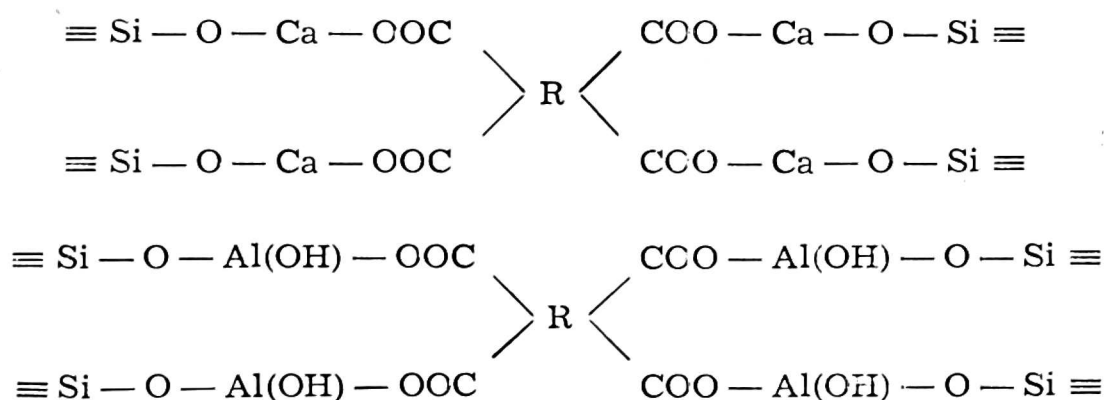
Jak wykazały moje badania (83), nawet w oczyszczonych preparatach fulw kwasów, które poddano frakcjonowaniu na drodze elektroforezy, na elektroforegramach opryskanych 4% $K_4Fe(CN)_6$ pojawiły się ujemnie naładowane żelazo-humusowe kompleksy w postaci charakterystycznych niebiesko-zielonych plam. Podobne kompleksy obserwowano i w kwasach huminowych, wydzielonych z silnie zbielicowanej gleby.

Broadbent i Ott (24) ustalili, że 1) intensywność wiązania kationów w kompleks zależy od ich wartościowości (im wartościowość metalu wyższa, tym silniejsze wiązanie) i zdolności do tworzenia kompleksów (wiązanie jonów Cu zachodzi silniej, niż jonów Ca i Ba); 2) ilość tworzącego się kompleksu zależy od wyjściowej koncentracji kationu (im ona jest mniejsza, tym intensywniejsze tworzenie kompleksów) i pH (im wyższa kwasowość, tym słabsze tworzenie kompleksów), ale nie zależy od czasu reakcji; 3) stabilność kompleksów substancji organicznej z różnymi metalami (Cu, Ba, Ca, Mg) jest prawie jednakowa.

Swindale i Jackson (72) przypisują chelatom decydujące znaczenie przy wietrzeniu skał i minerałów. Wprowadzają oni nawet termin „cheluwacja”, pod którym rozumieją proces rozkładu minerałów pod działaniem substancji organicznej i kolejnym wymywaniu rozpuszczalnych produktów wodą.

Najbardziej złożone i niewyjaśnione jest zagadnienie natury wiązania między związkami próchnicznymi i minerałami ilastymi. Na ten temat istnieją sprzeczne poglądy.

Według Antipowa-Karatajewa i Kellerman (8), Chana (25), tworzenie kompleksów ilasto-próchnicznych może dokonywać się przy udziale „mostka” z wymiennych kationów Ca, Mg, Al zgodnie ze znanym schematem Gajona (32):



Z badań Aleksandrowej (2, 3, 4) wynika, że takimi mostkami między próchnicą a minerałami ilastymi są nie kationy wymienne lecz kompleksy glino- i żelazo-humusowe. Łączenie się bowiem związków próchnicznych z kationami ma charakter reakcji wymiennych między wodorem funkcyjnych grup związków próchnicznych i wymiennymi ka-

tionami krystalicznej siatki minerałów ilastych. W wyniku takich reakcji zawsze tworzy się odpowiedni humian lub fulwian, który nie jest związany z krystaliczną siatką minerału. Kompleksy glino- i żelazo-humusowe stanowiące mostki tworzą się przy reakcji związków próchnicznych z niekrzemianowymi formami półtoratlenków i ich osadzanie na powierzchni minerałów ilastych jest wynikiem procesu sklejanania, wywołanym międzymolekularnymi formami wiązania przy dehydratacji.

Wstępne badania Wilka (85) nad łączeniem się połączeń próchnicznych z minerałami ilastymi w kompleksy wykazały, że — w warunkach eksperymentu (doświadczenia modelowe), nie było chemicznego wiązania między związkami próchnicznymi (frakcja rozpuszczalna w pirofosforanie) i krystaliczną siatką kaolinu i aksanitu. W preparatach organo-mineralnych miała miejsce mechaniczna adsorpcja tych połączeń próchnicznych na minerałach ilastych.

Szereg autorów jednak dopuszcza możliwość bezpośredniego chemicznego wiązania między krystaliczną siatką minerału ilastego i związkami próchnicznymi. Myers (46) i Mc Lean (41) tłumaczą to wiązanie istnieniem przeciwnie naładowanych miejsc w związkach próchnicznych i minerałach ilastych. Takimi przeciwnie naładowanymi miejscami mogą być brzeżne grupy OH glinowych oktaedrów lub izomorficznie podstawnych glinem krzemowych oktaedrów i amidowe grupy związków próchnicznych. Mukerjee (43), Sen (60, 61) przypuszczają, że te ilasto-próchniczne kompleksy mogą powstawać na drodze koordynacji grup OH i COOH kwasów huminowych z wymiennymi jonami metali krystalicznej siatki minerału.

Hipotezy powyższe wydają się być mało prawdopodobne, gdyż zarówno molekula kwasów huminowych jak i cząstka minerałów ilastych obdarzone są elektroujemnym ładunkiem. Heteropolarne (chemiczne) wiązanie może powstawać tylko przy wzajemnym oddziaływaniu dwóch przeciwnie naładowanych komponentów. Krystaliczna siatka minerałów ilastych może reagować z dodatnio naładowanymi organicznymi substancjami jak np. z aminami lub amfoterycznymi produktami rozpadu białek. Powstanie takiego chemicznego wiązania między hemoglobina, kazeiną i krystaliczną siatką montmorylonitu wykazują w sposób przekonujący w swej pracy Ensminger i Giesecking (27).

Również Flaig i Beutelspacher (30) oraz Beutelspacher (9) przy pomocy mikroskopu elektronowego wykazali możliwość łączenia się organicznych anionów o liniowej strukturze (krylium, kwas poliakrylowy) z krystaliczną siatką ilastych minerałów.

Kohl i Taylor-Sterling (36) posługując się infraczerwona spektroskopią przy badaniu wiązania między kwasem octowym, dwuetyloacetonem, kwasem winylooctowomaleinowym, kwasem poligalakturonowym i bentonitem

dochodzą do wniosku, że chemiczne wiązania substancji organicznej z ilastymi minerałami zachodzi poprzez wodorowe wiązanie między karbonylową grupą organicznej substancji i hydroksylową grupą na granicy ilastego minerału.

Dla kwasów huminowych, posiadających sferyczną formę molekuly o średnicy 30—80Å i ujemny ładunek, wiązanie chemiczne z minerałami ilastymi jest bardzo problematyczne. Międzyplaszczyniane odległości krystalicznej siatki minerałów ilastych są bardzo małe, nawet u najbardziej pęczniającej siatki montmorylonitu nie przekraczają one 21Å (30,9), stąd wnikięcie, wejście molekuly kwasów huminowych w krystaliczną siatkę minerału jest mało prawdopodobne.

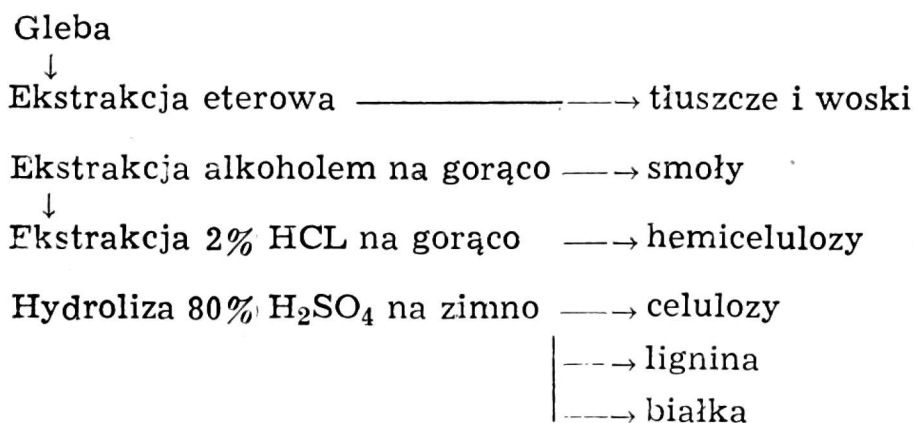
Siedlecki i Tatarinowa (62) posługując się metodami rentgenograficzną i elektronograficzną przy badaniu kompleksów organo-mineralnych wykazali, że widma zmieszanych preparatów kwasu huminowego i montmorylonitu nałożone są jedno na drugie, zachowując charakter linii tak kwasów huminowych jak i montmorylonitu. Nowy dyfrakcyjny obraz nie tworzy się. Autorzy wyciągają stąd wniosek, że między kwasami huminowymi i montmorylonitem możliwe jest tylko powierzchniowe koloidalno-chemiczne wiązanie.

Przytoczony wyżej krótki przegląd literatury świadczy o tym, że zagadnienie charakteru związku dwóch podstawowych komponentów — połączeń próchnicznych i minerałów ilastych ma charakter dyskusyjny. Należy wspomnieć, że te informacje o związku próchnicy z minerałami ilastymi zostały uzyskane przy pomocy doświadczeń modelowych z gotowymi preparatami kwasów huminowych, wydzielonych z gleby. W warunkach glebowych proces łączenia się związków próchnicznych z wysokodyspersyjną częścią gleby staje się bardziej złożony, dokonuje się bowiem przy ciągłym dopływie materii organicznej, przy czynnym udziale organizmów żywych, jest procesem biochemicznym. Stąd staje się oczywista możliwość powstawania różnorodnych produktów.

Krytyczne omówienie metod oznaczania składu próchnicy glebowej

Brak ujednoczonego poglądu na chemiczną naturę próchnicy stał się przyczyną stosowania różnych metod do wydzielania z gleby połączeń próchnicznych. Jedni autorzy, uważając związki próchniczne za sztucznie tworzące się produkty rozkładu resztek roślinnych przy obróbce gleby roztworami alkalicznymi, dążyli do wydzielenia z gleby indywidualnych połączeń organicznych, jak tłuszcze, hemicelulozy, celulozy, ligniny, białka. Kierunek taki rozwijany był szczególnie w Ameryce, co znalazło później swój wyraz w znanym schemacie oznaczania składu próchnicy wg Waksmana (79):

Schemat analizy próchnicy wg Waksmana (79)



Drugi kierunek — europejski, rozpatrujący próchnicę jako naturalny twór przyrody, uformowany w wyniku złożonych procesów przemiany organicznej materii, dążył do rozfrakcjonowania próchnicy na frakcje lub grupy swoistych związków próchnicznych. Przykładem mogą tu być prace Sven Odena (47), który ekstrahując z torfów i gleb związki próchniczne 4n roztworem amoniaku lub ługu sodowego rozdzielił je na 4 grupy: węgiel humusowy, kwas huminowy, kwas hymetamelanowy, fulwoksowy. Większość późniejszych metod rozdzielania próchnicy na frakcje stanowi właściwie różne modyfikacje metody Sven Odena.

Niżej rozpatrzone zostaną tylko metody bardziej znane w pracowniach rolniczo-gleboznawczych.

Tabela 1

Pobranie tlenu przez gleby przy zadaniu ich różnymi roztworami (20)
(0,2 g gleby + 3 ml roztworu, czas — 7 godz.)

Odczynnik	Pobranie tlenu w mm ³	
	gleba A	gleba B
0,5 m KOH	907	727
0,5 m NaOH	896	712
0,5 m NH ₄ OH	205	—
0,5 m Na ₂ CO ₃ (pH = 10,6)	56	71
0,2 m Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) — pH = 7,0	39	58
0,5 m NaF (pH = 7,0)	6	43
0,1 m Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 7,0)	7	37
0,1 m Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 8,0)	12	—
0,1 m Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 9,0)	31	52
Woda	8	40

Metoda Springera (68, 67, 69, 40, 71). Na podstawie odcienia barwy w roztworach alkalicznych, wrażliwości na działanie elektrolitów i zawartości azotu Springer wyróżnia dwa typy kwasów huminowych: kwasy huminowe brunatne i kwasy huminowe szare. Kwasy huminowe

brunatne charakterystyczne są dla węgla brunatnych, torfów a kwasy huminowe szare występują w glebach czarnoziemnych, gdzie zwykle związane są z kationami Ca w postaci trwałych humianów. W większości gleb mineralnych występuje mieszanina obydwu typów kwasów huminowych. Wydzielanie kwasów huminowych brunatnych i szarych prowadzi się przy pomocy 5% i 0,5% NaOH na gorąco.

Należy tu podkreślić, że ekstrakcja roztworami ługów na gorąco jest zabiegiem zbyt drastycznym i może powodować duże zmiany w naturze połączeń próchnicznych. Badania Bremnera (20) wykazały, że ekstrakcja roztworami alkalicznymi już na zimno wywołuje utlenienie związków próchnicznych. Tabela 1 ilustruje to na przykładzie dwóch gleb.

Z tego względu wydzielanie z gleby połączeń próchnicznych roztworami ługów na gorąco zostało prawie zaniechane.

Zastosowanie w metodzie Springera wskaźników gęstości optycznej dla charakterystyki natury próchnicy $\left(\text{wskaźnik } F.Q. = \frac{Q_4}{Q_6} = \frac{E_4}{E_6} \right)$ bądź dla określenia stopnia wiązania próchnicy z gliniastą częścią gleby $\left(\text{wskaźnik } \frac{SrL^1}{L} \right)$ nie zawsze daje zadowalające rezultaty. Uważna analiza danych literatury na ten temat sugeruje raczej małą przydatność tych wskaźników do tego celu. Zagadnienie to szczegółowo będzie omawiane przy metodzie Kononowej (patrz niżej).

Wprowadzenie przez Springera bromku acetylu (bromoacetyloza), a później w miejsce jego mieszaniny kwasu octowego, aldehydu octowego i kwasu siarkowego (sulfoacetyloza, 66) dla oddzielenia związków niepróchnicznych od właściwej próchnicy, wydawało się być pewnym postępem w analizie próchnicy. Mechaniczne oddzielanie nierozłożonych resztek organicznych przez przesiewanie gleby nawet przez najdrobniejsze sita, wydmuchiwanie czy też wychwytywanie organicznych części naelektryzowaną pałeczką nie daje spodziewanego efektu. Próbkę gleby po takim „oczyszczeniu” zawsze zawiera pewną ilość najdrobniejszych części organicznych, o czym można się łatwo przekonać zalewając glebę wodą. Dlatego znalezienie takiego rozpuszczalnika, który by całkowicie usuwał uorganizowane związki organiczne — nie naruszając przy tym właściwej próchnicy, stawało się bardzo obiecujące. Późniejsze jednak badania wykazały, że niektóre związki organiczne, jak ciała garbnikowe, niektóre białka, kuteryna i suberyna, kwasy uronowe, ligninowe bardzo trudno rozkładają się w bromku acetylu i dlatego oznaczane razem z próchnicą mogą powodować błędy przy oznaczaniu próchnicy właściwej (74). Z tego

¹ Ekstynkcja światła alkalicznych (0,5% NaOH) wyciągów próchnicznych: SrL — z dekalcytowanej (5% HCl) gleby, L — z niedekalcytowanej gleby, mierzona przy długości fali 574 m μ .

też względu, jak również i dużej pracochłonności samej metody, a być może i z uwagi na szkodliwe dla zdrowia właściwości bromku acetylu, metoda Springera nie znalazła szerszego zastosowania.

Metoda Tiurina (77, 37) jest jedną z bardziej znanych metod określania form wiązania związków próchnicznych z gliniastą częścią gleby (14, 81, 45, 12, 37). Metoda ta została opracowana przede wszystkim dla charakterystyki próchnicy różnych typów glebowych i schemat jej obejmuje grupy połączeń:

1. Związki bitumiczne (woski, smoły, tłuszcze) ekstrahowane z gleby mieszaniną alkoholu i benzenu.

2. Związki organiczne wydzielane przy dekalcytacji 1,0n Na_2SO_4 lub 0,1n H_2SO_4 . Wchodzą tu w grę produkty rozpadu resztek roślinnych i zwierzęcych a także niewielka część związków próchnicznych.

3. Związki próchniczne wolne i związane z Ca i Mg, wydzielane z dekalcytowanej gleby roztworami 0,1n i 0,02n NaOH. W wyciągu alkalicznym oznaczane są kwasy huminowe przez wytrącanie ich kwasami mineralnymi a zawartość fulwokwasów wylicza się z różnicy między zawartością C w wyciągu alkalicznym i C kwasów huminowych.

4. Związki próchniczne związane trwale z mineralną częścią gleby, wydzielane przemienną ekstrakcją 0,5n H_2SO_4 i 0,1n—0,02n NaOH i kolejno 1,0n H_2SO_4 (na gorąco) i 0,1n—0,02n NaOH.

5. Oznaczenie w glebie węgla nie hydrolizującego (huminy).

6. Oznaczenie w oddzielnej naważce gleby fulwokwasów związanych z ruchomymi formami półtoratlenków Al i Fe — ekstrakcja 0,5n H_2SO_4 .

7. Związki próchniczne wolne (kwasy huminowe i fulwowe) niezwiązane z Ca i trwałymi formami półtoratlenków, wydzielane z oddzielnej próbki gleby jednorazową ekstrakcją 0,1n NaOH.

Jak widać z powyższego, w metodzie Tiurina dąży się do maksymalnego wydzielenia z gleby połączeń próchnicznych. Metodą tą można wyekstrahować 60—85% połączeń próchnicznych znajdujących się w glebie (12). Jeśli natomiast idzie o zróżnicowanie we frakcjach próchnicy, to przy typach glebowych daje dość dobre wyniki, zaś w glebach o różnym stanie kultury bądź sposobie użytkowania nie daje zadowalających rezultatów. Badania nasze (12) wykazały, że użycie roztworów alkalicznych (0,1n NaOH) do wydzielenia z gleby labilnych połączeń próchnicznych jest zabiegiem zbyt drastycznym, w jednorazowej ekstrakcji 0,1n NaOH wydzielamy z gleby 30—50% związków próchnicznych znajdujących się w glebie. Są to wielkości, jak się wydaje, zbyt duże. Jeśli teraz dokonamy obliczeń (zgodnie z metodą Tiurina), odejmując ilości C wydzielanego przy jednorazowym zadaniu gleby 0,1n NaOH od wartości uzyskanych dla 0,1n NaOH po dekalcytacji, to okaże się że w glebach lekkich, praktycznie biorąc, brak byłoby związków próchnicznych związanych z Ca (12).

Dodać należy, że metoda Tiurina wprowadza pewien czynnik dowolności, polecając przy wydzielaniu z gleby wolnych połączeń próchnicznych tylko jednorazową ekstrakcję roztworem 0,1n NaOH. Z badań naszych wynika (84, 13), że jednorazową ekstrakcją 0,1n NaOH nie można wydzieleć z gleby wszystkich połączeń próchnicznych rozpuszczalnych w tym roztworze, lecz należy stosować kilkakrotną ekstrakcję.

Należy tu jeszcze wspomnieć, że metoda Tiurina w swym oryginalnym wykonaniu jest bardzo pracochłonna, wymaga około 4—6 tygodni na wykonanie całej analizy frakcyjnej. Stąd wszelkie modyfikacje czy uproszczenia metody Tiurina dążyły do skrócenia jej toku analitycznego (51, 80, 14, 39, 38, 37).

Bardzo krytycznie ustosunkowuje się do metody Tiurina Aleksandrowa (4). Badając naturę koloidów organo-mineralnych autorka wspomnianej pracy stwierdza, że metoda Tiurina w jakimkolwiek jej wariacie (poszczególne ekstrakcje) nie odzwierciedla form wiązania połączeń próchnicznych z mineralną częścią gleby a tylko trwałość agregacji tych połączeń (kwasów próchnicznych, ich soli z kationami silnych zasad, kompleksów soli glino- i żelazo-humusowych) z glebą.

Metoda Kononowej i Biełczikowej (38, 37) jest jedną z szybszych metod oznaczania składu próchnicy w glebach mineralnych. W metodzie tej wydzielane są następujące grupy związków próchnicznych:

1. Związki próchniczne związane zarówno z Ca jak i z niekrzemianowymi formami R_2O_3 , wydzielane z gleby jednorazową ekstrakcją mieszaniną 0,1m $Na_4P_2O_7$ + 0,1n NaOH. W wyciągu tym oznacza się C wydzielony i C kwasów huminowych normalnie przyjętymi metodami.

2. Związki próchniczne wolne lub związane z niekrzemianowymi formami R_2O_3 , przechodzące do roztworu przy jednorazowym bezpośrednim potraktowaniu gleby 0,1n NaOH. Z różnicy między ilością substancji humusowych wyekstrahowanych mieszaniną 0,1m $Na_4P_2O_7$ + 0,1n NaOH i samym roztworem 0,1n NaOH wnioskuje się o ilościach związków próchnicznych związanych z Ca.

3. Z oddzielnej próbki gleby ekstrahuje się związki próchniczne (fulwkwasy) 0,1n H_2SO_4 .

4. Oznaczenie optycznej gęstości kwasów huminowych, która ma być wskaźnikiem stopnia skondensowania siatki aromatycznego węgla.

Metoda powyższa została opracowana przede wszystkim dla określania składu próchnicy różnych typów glebowych. Zastosowana zaś do badania próchnicy gleb w obrębie typu glebowego nie daje zadowalających rezultatów. Z własnych badań (82, 83) wynika, że mieszaniną roztworów 0,1m $Na_4P_2O_7$ + 0,1n NaOH ekstrahuje się z gleb lekkich takie same ilości związków próchnicznych jak i samym roztworem 0,1n NaOH, w niektórych przypadkach do roztworu 0,1n NaOH przechodzi nawet więcej próchnicy

niż przy użyciu mieszaniny pirofosforanu sodowego z ługiem. Ilustruje to tabela 2.

Tabela 2

Ilości związków próchnicznych wydzielone z gleb o różnej kulturze mieszaniną
0,1 m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,1 n NaOH (82)

Gleba w kulturze	Stopień nasylenia gleb zasadami %	Suma części < 0,01 mm	C				
			ogółem	0,1 m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,1 n NaOH	0,1 n NaOH		A—B
				A	B		
Las	28	22,2	1,01	52,0*	64,3		—12,3
				0,5	0,5		
Słabej	53	—	1,18	54,5	52,5		2,0
				0,4	0,8		
Średniej	77	24,3	1,61	46,0	43,5		2,5
				0,8	0,9		
Dobrej	91	25,5	1,97	38,1	36,5		1,6
				1,1	1,0		

* Rząd górny = zawartość węgla w %% C ogólnego.

Rząd dolny = stosunek C kwasów huminowych do C fulwoksów.

Z tabeli 2 widać, że w badanych glebach gliniastych, których stopień nasycenia gleb zasadami wynosi 28—91%, brak byłoby, praktycznie biorąc, związków próchnicznych (kwasów huminowych) związanych z Ca (patrz tab. 2, A—B).

Prace Jegorowa i Łykowa (35) także wskazują na małą przydatność metody Kononowej i Bielczikowej do badań próchnicy gleb w obrębie typu glebowego. Mieszaniną roztworów 0,1m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,1n NaOH jak i 0,1n NaOH ekstrahowano jednakowe ilości związków próchnicznych. Co dziwniejsze, w długotrwałym doświadczeniu polowym, gdzie systematycznie co 6 lat dawano dolomitowy wapniak w ilości 4,5 t/ha, gleby nie zawierały związków próchnicznych związanych z Ca. Rola więc wapnia jako czynnika odgrywającego dużą rolę w stabilizacji próchnicy zostaje tu (wg danych Kononowej) całkowicie przekreślona.

Dodać jeszcze należy, że w powyższej metodzie stosuje się tylko jednorazową ekstrakcję tak mieszaniną 0,1m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,1n NaOH jak i samym roztworem ługu. Wprowadzany jest tu więc pewien czynnik dowolności. Z badań naszych wynika (84, 13), że jednorazową ekstrakcją nie można wydzielić z gleby związków próchnicznych rozpuszczalnych w danym roz-

puszczalniku, lecz należy stosować kilkakrotną wyczerpującą ekstrakcję. Również i dane literatury (56, 86, 76) mówią o konieczności stosowania kilkakrotnej ekstrakcji w celu wydzielenia z gleby połączeń próchnicznych rozpuszczalnych w określonym rozpuszczalniku. W świetle tych faktów, twierdzenie Kononowej i Biełczikowej (38, str. 81), że „przy zastosowaniu mieszaniny $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ maksymalna ilość związków próchnicznych wydziela się już przy jednorazowej obróbce gleby i powtórne ekstrakcje są zbyteczne”, jest zupełnie niezrozumiałe.

Jeśli idzie o zagadnienie gęstości optycznej, jej przydatności do określania natury próchnicy, to na ten temat nie ma jednolitego poglądu. Kononowa (38) ustaliła wartości współczynników gęstości optycznej ($E_4 : E_6$) dla kwasów huminowych różnych typów glebowych, które wynoszą dla gleb bielcowych około 5,0; czarnoziem — 3 do 3,5; gleb kasztanowych — 3,8 do 4,0; szaroziemu — 4 do 4,5; czerwonoziemów — około 5. Według zaś moich badań (82) gęstość optyczna ($E_4 : E_6$) kwasów huminowych gleb bielcowych (oznaczona wg metody Kononowej) wynosiła we wszystkich przypadkach około 3. Także i w badaniach Aleksandrowej (5) wielkość tego współczynnika dla kwasów huminowych gleb torfowych wynosiła 2,6—3,5. Opierając się na wskaźnikach gęstości optycznej należałoby sądzić, że związki próchniczne badanych gleb bielcowych i torfowych w naturze swej zbliżone są do próchnicy czarnoziemów.

Aleszin i Żupachina (6) badając absorpcję światła szczawianowych ($0,1n \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i alkalicznych ($0,1 \text{NaOH}$) wyciągów z gleb bielcowych, czarnoziem i szaroziemu stwierdzili, że właściwości optyczne związków próchnicznych są jednakowe i niezależne od typu glebowego. Autorzy ci uważają, że pomiar gęstości optycznej może być wykorzystany tylko dla ilościowego oznaczania związków próchnicznych.

Biełczikowa (11) badając naturę związków próchnicznych w różnych poziomach profili gleb bielcowych, czarnoziem, szaroziem, czerwonoziem wykazała, że współczynnik gęstości optycznej ($E_4 : E_6$) kwasów huminowych zwiększał się wraz z głębokością. Zjawisko to objaśnia „kondensacją (starzeniem się) kwasów huminowych w głębszych poziomach przy neutralnej reakcji, wywołanej obecnością wapnia” (11, str. 48). Z tego należałoby wnioskować, że w miarę jak posuwamy się w głąb profilu glebowego, związki próchniczne są bardziej skondensowane, odporniejsze na działanie elektrolitów, a stąd i ruchliwość ich jest mniejsza niż kwasów huminowych w górnych poziomach gleb. Rozumowanie takie jest niezbyt przekonujące. Zdaje sobie chyba z tego sprawę sama autorka, skoro w późniejszej pracy (10) pisze, że przyczyna zwiększania się gęstości optycznej kwasów huminowych wraz z głębokością profilu jest zupełnie niejasna.

Badania Scheffera i Halftera (52) wskazują na wyraźną zależność gę-

stości optycznej od zawartości kationów w roztworze. Współczynnik ekstynkcji związków próchnicznych mierzony w wyciągach alkalicznych (0,5% NaOH) z dekalcytowanej gleby był kilka razy wyższy niż tych samych ekstraktów z gleby niedekalcytowanej. Z kationów zaś, jony Ca wywierały decydujący wpływ na gęstość optyczną (im większa zawartość jonów Ca w wyciągu, tym mniejsze wartości współczynnika ekstynkcji), podczas gdy jony Mg nie wykazywały żadnego działania.

Orłow i Zub (48), badając właściwości optyczne dializowanych fulw kwasów przy różnych wartościach pH środowiska, wskazują na konieczność prowadzenia pomiarów przy stałym pH, tj. w środowisku zbuforowanym. Jeśli te warunki nie zostaną zachowane, to „rezultaty badania optycznych właściwości fulw kwasów są między sobą nieporównywalne” (48, str. 187).

Tak więc zagadnienie, czy gęstość optyczna może być wskaźnikiem skondensowania siatki aromatycznego węgla związków próchnicznych, wymaga przeprowadzenia ścisłych badań metodycznych w tym kierunku. Wprowadzenie więc wskaźnika gęstości optycznej jako części składowej w metodzie Kononowej i Biełczikowej wydaje się być przedwczesne.

Należy wspomnieć jeszcze kilka słów o mikrometodzie Antipowa-Karatajewa i Kellerman (8), nazwanej przez autorów „metodą anatomicznego preparowania agregatów glebowych”. Odpowiednio przygotowany agregat glebowy umieszcza się na szkiełku zegarkowym i zadaje kolejno: 1) buforowym roztworem 0,1 n NaOH + 0,1n Na₂C₂O₄ (1 : 4); 2) odczynnikiem Tamma w celu usunięcia półtoratlenków; 3) buforowym roztworem jak w p. 1; 4) podbrominem sodu. Przy każdej obróbce gleby stosuje się wyczerpującą ekstrakcję danym roztworem (po kilkanaście razy) i ściąga mikropipetką rozpuszczone związki próchniczne. Zawartość C w „wyciągach” oznacza się kolorymetrycznie. Po każdym wyekstrahowaniu związków próchnicznych danym rozpuszczalnikiem, agregat badany jest pod mikroskopem. Z ilości wyekstrahowanych związków próchnicznych i ze stanu agregatu oglądanego pod mikroskopem wnioskuje się o stopniu związania połączeń próchnicznych z mineralną częścią gleby. Metoda niezwykle pracochłonna, która nie wyszła poza pracownię autorów, może być brana pod uwagę tylko przy glebach strukturalnych, dla gleb lekkich w ogóle nieprzydatna².

Rozpatrzone tu metody oznaczania składu próchnicy są metodami grubymi, pozwalającymi jedynie na scharakteryzowanie substancji organicznej różnych typów glebowych. Próby zastosowania ich, jak np. me-

² Nie omawiamy tu metody Stadnikowa (Chimia torfa. Gos. Izd. Moskwa, 1930. Leningrad), która stosowana jest przy charakterystyce związków próchnicznych gleb organogenicznych. W pracy niniejszej rozpatrywane są metody najczęściej używane w analizie frakcyjnej próchnicy gleb mineralnych.

tody Tiurina, do analizy próchnicy gleb o różnym stanie kultury czy sposobie użytkowania — jak wykazały nasze badania (12, 82) nie dały spodziewanych wyników. Przypuszczając, że przyczyna braku różnic w zmianach jakościowych substancji organicznej tkwi w drastyczności tych metod (posługujących się tylko ługami), podjęto badania nad wprowadzeniem do analizy frakcyjnej próchnicy — obok roztworów ługów, rozpuszczalników o łagodniejszym działaniu.

Badania metodyczne nad zastosowaniem roztworów kompleksujących do wydzielania z gleby połączeń organicznych i nowa metoda analizy frakcyjnej próchnicy

Wychodząc z założenia, że w glebie wskutek ciągłego procesu rozkładu i syntezy część związków próchnicznych występuje w stanie wolnym lub bardzo słabo związana jest z gliniastą częścią gleby, należało najpierw rozstrzygnąć sprawę wyboru właściwego odczynnika (rozpuszczalnika) dla ekstrakcji tych połączeń.

Do wydzielania z gleby związków próchnicznych stosowane są najrozmaitsze rozpuszczalniki, począwszy od kwasów HCl-HF, EDTA (58, 86), poprzez sole alkaliów a skończywszy na ługach mniej lub bardziej stężonych, powszechnie stosowanych. Na szczególną uwagę zasługują tu roztwory soli alkaliów o łagodnym działaniu, gdyż te jedynie mogą wchodzić w grę przy wydzielaniu z gleby labilnych połączeń próchnicznych.

Rozpuszczające działanie łagodnych roztworów, np. fluorku sodowego bądź szczawianu sodowego, polega na ich zdolności do kompleksowania, tj. tworzenia z Ca, Fe, Al i innymi wielowartościowymi kationami nierozpuszczalnych połączeń bądź rozpuszczalnych kompleksów. Uwolniona od tych kationów substancja organiczna staje się wówczas rozpuszczalna i przechodzi do roztworu. Efektywność takiego roztworu jest tym większa, im większą odznacza się on zdolnością do kompleksowania (22, 21, 86, 28, 84, 76, 15).

Do takich roztworów kompleksujących — z grupy związków organicznych, należą sole sodowe kwasów organicznych, jak szczawowego, maleinowego, fumarowego, bursztynowego, cytrynowego, mrówkowego (15, 84, 28, 34, 75, 23), wersenian sodu (58) i wiele jeszcze innych. Wszystkie one mają tę ujemną stronę, że będąc związkami organicznymi, stanowią mieszaninę z połączeniami próchnicznymi (w czasie ekstrakcji) i nie mogą być miarą ilości rozpuszczalnej w nich materii organicznej. Z tego względu organiczne kompleksujące roztwory nie znalazły szerszego zastosowania.

Do najczęściej stosowanych w praktyce roztworów kompleksujących należą fluorek sodu, fluorek amonu, pirofosforan sodu. Na ten ostatni

odczynnik zwraca się dziś większą uwagę jako na jeden z najbardziej efektywnych kompleksujących roztworów przy wydzielaniu z gleby połączeń próchnicznych (63, 23, 70, 38, 84, 15).

Dla wybrania najbardziej odpowiedniego rozpuszczalnika w celu wyodrębnienia z gleby ruchomych połączeń organicznych, przeprowadzono badania z roztworami kompleksującymi NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ przy różnych ich stężeniach. W wyniku badań stwierdzono, że z porównywanych roztworów, fluorek sodu i pirofosforan sodu mogą być jednako przydatne do tych celów. Jednakże w praktyce laboratoryjnej wygodniej jest posługiwać się pirofosforanem, gdyż daje on najbardziej klarowne wyciągi i operowanie nim nie nastęrcza większych trudności. Natomiast fluorek sodu jako środek silnie dyspergujący powoduje trudności w uzyskaniu na normalnej drodze (sączenie przez bibułę, wirowanie) klarownych wyciągów. Przy stosowaniu roztworu 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — pH = 7, ilości substancji organicznej przechodzącej do roztworu są takie same jak przy fluorku sodowym przy glebach lekkich, zaś przy glebach cięższych nieco wyższe. Dla zilustrowania tego zagadnienia w tab. 3 podano tylko niektóre wyniki naszych badań (84, 13).

Tabela 3

Ilości związków próchnicznych wydzielone z gleb kompleksującymi roztworami (13) w procentach C ogółem

Gleby	1,5% NaF	1,5% $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$	0,1 n	0,1 m
			$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
			pH = 7,0	
Lekkie (piaski gliniaste)				
1. $C_{\text{og.}} = 0,62\%$	16,9	11,9	18,0	19,2
2. $C_{\text{og.}} = 0,57\%$	14,7	11,7	15,7	21,0
Cięższe wytworzone z utworów lessowych				
4a. $C_{\text{og.}} = 2,69$	21,9	17,7	26,4	31,5
6. $C_{\text{og.}} = 1,48$	17,2	11,8	17,4	26,5

Pozostałe roztwory, tj. fluorek amonu i szczawian sodu, wydają się być mało przydatne przy analizie próchnicy. Pierwszy z nich odznacza się właściwościami żrącymi i z tego powodu wykluczany jest raczej od szerszego zastosowania. Szczawian sodu utrudnia lub uniemożliwia oznaczenie C organicznego w wyciągach próchnicznych.

Nasunęło się pytanie, czy w jednorazowej ekstrakcji wydzielone zostają wszystkie związki próchniczne mogące przejść do danego roztworu-rozpuszczalnika. Przeprowadzone przeze mnie badania w tym kierunku wykazały, że dla wyekstrahowania z gleby związków próchnicznych rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku nie wystarczy jedno-

razowe potraktowanie gleby tym roztworem, lecz należy stosować kilkakrotną ekstrakcję (84, 15). Ilustruje to tabela 4 na przykładzie kilku gleb.

Tabela 4

Ilości związków próchnicznych wydzielone z gleby w kolejnych ekstrakcjach różnymi roztworami (84) w procentach C ogólnego (5 g gleby + 30 ml roztworu, czas — 18 godz.)

Gleby lekkie (piaski gliniaste)	0,1n NaF			0,1n Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 7)			0,1n NaOH		
	I*	II	III	I	II	III	I	II	III
1, C _{og.} = 0,79	12,9	3,6	1,9	15,5	6,3	2,1	32,7	8,1	3,9
2, C _{og.} = 0,54	15,3	5,2	2,6	24,3	7,9	3,3	42,4	7,7	3,9
3, C _{og.} = 0,48	14,8	5,8	2,9	22,7	8,0	3,3	39,0	8,6	3,7
4, C _{og.} = 0,51	10,5	3,0	1,8	18,0	5,3	3,2	32,0	8,5	4,1

* I, II, III = kolejne ekstrakcje.

Następnym zagadnieniem jest kwestia wykonywania analiz, w próbkach glebowych świeżych (mokrych), czy też powietrznie suchych. Suszenie gleby na powietrzu — wskutek procesów dehydratacji, mogłoby ewentualnie prowadzić do zmian w substancji organicznej, co szczególnie ważne jest przy określaniu w glebie ruchomych, wolnych połączeń próchnicznych. Przypuszczenia takie wydają się być mało prawdopodobne. Wykonane przez nas badania nad wpływem czasu przechowywania próbek glebowych (próbki świeże — mokre zaraz po pobraniu, świeżo wysuszone na powietrzu lub przechowywane przez kilka tygodni) nie wykazały różnic w ilościach poszczególnych frakcji próchnicy (81, 12). Dwumiesięczny zaś okres, w czasie którego analizowano próbki glebowe, jest w zupełności wystarczający dla przeprowadzenia analizy frakcyjnej próchnicy. Dla zilustrowania tego zagadnienia w tabeli 5 podano tylko niektóre wyniki tych badań (81, 12).

Tabela 5

Zawartość C kwasów huminowych i C nie hydrolizującego w glebach przy różnym stanie próbek glebowych (81) w procentach C ogólnego

Gleby lekkie (piaski gliniaste)	Kwasy huminowe wydzielone (0,1n NaOH) z gleby:			C nie hydrolizujący oznaczony po ekstrakcji gleby		
	mokrej	powietrznie suchej	2 mies. przech.	mokrej	powietrznie suchej	2 mies. przech.
A, C _{og.} = 0,62	16,5	16,1	16,8	52,2	51,5	50,9
D, C _{og.} = 0,67	17,8	18,2	18,1	51,9	51,0	48,2
F, C _{og.} = 0,71	19,7	21,0	21,4	49,9	45,2	47,4
H, C _{og.} = 0,62	17,3	17,8	18,4	52,0	48,3	48,5

Wcześniejsze nasze badania wykazały, że chcąc uzyskać właściwe dane liczbowe co do zawartości poszczególnych frakcji próchnicznych w glebie, analizę należy prowadzić na próbkach glebowych odbituminowanych. Jeśli związki bitumiczne nie zostaną usunięte z gleby, to w dalszej analizie frakcyjnej przypadają one na frakcję kwasów huminowych i fulwowych, dając fałszywy obraz o rzekomych ich ilościach (81). W badaniach własnych analizę frakcyjną próchnicy prowadziłem zawsze na glebach odbituminowanych.

Przy określaniu charakteru związków próchnicznych, ich stopnia związania z mineralną częścią gleby, posługiwałem się roztworami kompleksującymi NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ przy różnych ich stężeniach i rozcieńczonymi roztworami ługu sodowego (84, 15, 13). Badania przeprowadzono na kilku typach glebowych, względnie na glebach o różnym stanie kultury czy sposobie użytkowania (15). W celach porównawczych oznaczono także skład frakcyjny próchnicy klasyczną metodą Tiurina (12), skróconą metodą Tiurina (80, 14), oraz przy użyciu tylko ługów (17, 18, 19).

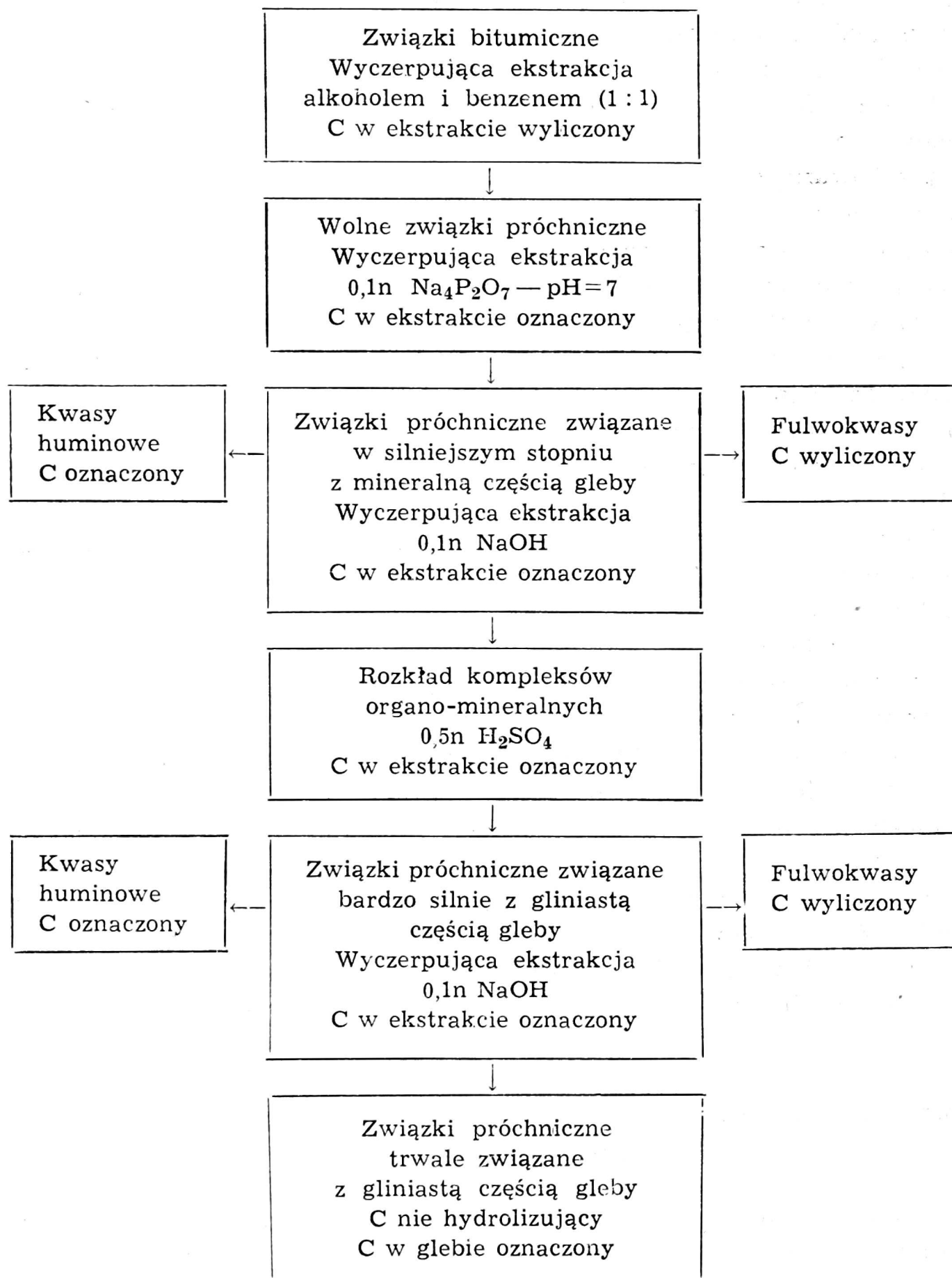
W wyniku tych wieloletnich badań wyłoniono nową metodę oznaczania składu próchnicy glebowej, zasada której polega na ekstrahowaniu z gleby wolnych związków próchnicznych łagodnym roztworem pirofosforanu sodowego, a następnie wydzielanie związków próchnicznych związanych w różnym stopniu z gliniastą częścią gleby za pomocą rozcieńczonych roztworów ługu sodowego. Zaletą tej metody jest to, że pozwala nie tylko na scharakteryzowanie próchnicy różnych typów glebowych, ale także daje możliwość uchwycenia drobnych zmian we frakcjach próchnicy w glebach o różnym stanie kultury czy sposobie użytkowania, czego nie można było osiągnąć dotychczasowymi metodami³. Oprócz tego w metodzie tej przy wydzielaniu z gleby poszczególnych frakcji próchnicy stosuje się we wszystkich przypadkach wyczerpującą — kilkakrotną ekstrakcję danym roztworem, przez co usuwa się czynnik dowolności (jednorazowa ekstrakcja). Schemat tej metody na str. 54.

Związki próchniczne w glebach o różnym stanie kultury i przy różnym użytkowaniu rolniczym

Na stan kultury gleby wpływa wiele czynników, wśród których zmianowanie, uprawa i nawożenie wydają się być najważniejsze. Rola czynnika antropogenicznego jest tutaj silnie podkreślona. Właściwe gospodarowanie na roli, oparte na przyrodniczo-naukowych podstawach,

³ W dalszych pracach zamierzam zbadać przydatność tej metody do charakterystyki próchnicy gleb węglanowych i zasolonych, co dotychczas nie zostało wykonane.

SCHEMAT (16)
(obejmuje grupy związków organicznych)



Posługując się przytoczonym schematem przeprowadzono badania nad zmianami próchnicy w glebach w zależności od użytkowania rolniczego i od stanu kultury gleby.

sprawia, że gleby w kulturze cechuje na ogół korzystniejszy układ stosunków wodno-powietrznych, wyższa jest w nich zawartość składników mineralnych itp. Ogólnie mówiąc, właściwości bio-fizyko-chemiczne takich gleb są znacznie lepsze niż gleb, na których prowadzona jest przypadkowa gospodarka. Ostatecznym jednak kryterium stanu kultury gleby jest plonowanie roślin. Przykładem takich gleb w kulturze mogą być pola Zakładu Doświadczalnego IUNG Mochełek k/Bydgoszczy. Zastosowane na tych glebach (piaski gliniaste) właściwe zmianowanie roślin, uprawa i nawożenie sprawiły, że plony uprawianych roślin znacznie są wyższe niż plony roślin na glebach w niskiej kulturze, leżących obok pól Zakładu.

Wpływ właściwego gospodarowania na roli uwidacznia się nie tylko w plonowaniu roślin, lecz także znajduje swoje odzwierciedlenie i w składzie jakościowym próchnicy. Wykonana przez nas analiza frakcyjna próchnicy tych gleb (wg podanego schematu, gdzie ograniczono się tylko do ekstrakcji pirofosforanem i ługiem), której niektóre wyniki podaje tabela 6, pokazuje że gleby o dobrym stanie kultury — 1, 2, 3 zawierają mniejsze ilości ruchomych labilnych połączeń organicznych (rozpuszczalnych w 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), niż gleby o niskiej kulturze — 1a, 2a, 3a; stosunek zaś kwasów huminowych do fulwowych w wyciągu alkalicznym (0,1n NaOH) jest wyższy a suma wyekstrahowanego węgla niższa jest o około 15%.

Jeszcze wyraźniejsze różnice w składzie jakościowym próchnicy uwidaczniają się przy badaniu gleb cięższych. W miarę jak gleba osiąga coraz wyższy stopień kultury, zawartość ruchomych połączeń organicznych (rozpuszczalnych w 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) stopniowo zmniejsza się, a we frakcji próchnicy wydzielonej 0,1n NaOH wzrasta coraz bardziej ilość kwasów huminowych. W glebach o wyższym stanie kultury związki próchniczne stają się bardziej utrwalone (82). Ilustruje to tabela 7.

Wnioski

1. Dla wyekstrahowania z gleby związków próchnicznych rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku nie wystarczy jednorazowe potraktowanie gleby danym roztworem, lecz należy stosować wyczerpującą ekstrakcję (tab. 4).

2. Z porównywanych kompleksujących roztworów, tak fluorek sodu jak i pirofosforan sodu mogą być przydatne do wydzielania z gleby wolnych, ruchomych połączeń próchnicznych (tab. 3).

3. Suszenie gleby na powietrzu i przechowywanie jej przez kilka tygodni nie wpływało na zmiany we frakcjach próchnicy (tab. 5).

4. Oznaczenie poszczególnych frakcji lub grup połączeń próchnicznych należy prowadzić w glebach uprzednio odbituminowanych. Jeśli związki

Tabela 6

Skład frakcyjny próchnicy w glebach lekkich (piaski gliniaste)
o różnym stanie kultury (16) w procentach C ogólnego

Nr gleby	Głębokość pobrania próbki w cm	Gleby orne w kulturze	C* ogółem	C wydzielony 0,1n Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 7)	0,1n NaOH				Suma C wydz.	C nie hydrol. oznacz.
					C wydzielony	C k. h.	C fulw.	C k. h. / C fulw.		
1		dobrej	0,62	18,0	33,0	18,7	14,3	1,3	51,0	49,0
1a	z	niskiej	0,52	28,6	32,0	16,0	16,0	1,0	60,6	39,4
2	warstwy	dobrej	0,57	15,7	28,4	17,0	11,4	1,5	44,1	55,9
2a	ornej	niskiej	0,48	31,3	38,8	18,4	20,4	0,9	70,1	29,9
3	0—25 cm	dobrej	0,59	23,4	27,0	14,7	12,3	1,2	50,4	49,6
3a		niskiej	0,49	25,6	28,0	16,9	21,1	0,8	63,6	36,4

* C — oznaczony w glebie odbituminowanej.

Tabela 7

Skład frakcyjny próchnicy gleb darniowo-bielicowych
w różnym stanie kultury (82) w procentach C ogólnego

Nr gleby	Głębokość pobrania próbki w cm	Gleby orne w kulturze	C ogółem	C bitumin	C wydz. 0,1n Na ₄ P ₂ O ₇ (pH = 7)	0,1n NaOH				Suma C wydz.	C nie hydrol. oznacz.
						C wydz.	C k. h.	C fulw.	C k. h. / C fulw.		
7	5—10	las	1,01	3,9	32,7	29,7	8,9	20,8	0,4	66,3	32,4
6	0—20	słabej	1,18	4,6	19,5	33,0	10,2	22,8	0,4	57,1	42,0
5	0—20	średniej	1,61	4,5	16,1	32,0	14,3	17,9	0,8	52,6	48,1
8	0—20	dobrej	1,97	4,4	14,2	29,4	13,7	15,7	0,9	48,0	51,1

bitumiczne nie zostaną z gleby usunięte, to w dalszej analizie frakcyjnej przypadają na frakcję kwasów huminowych i fulwowych, dając fałszywy obraz rzekomej ich zawartości.

5. Podano schemat nowej metody, przy pomocy której badano zmiany w składzie jakościowym próchnicy w glebach o różnym użytkowaniu rolniczym, bądź przy różnym stanie kultury gleby. Zasada metody polega na ekstrahowaniu z gleby (uprzednio odbituminowanej) wolnych, ruchomych połączeń organicznych $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$ i kolejnym wydzielaniu z gleby rozcieńczonymi roztworami ługu sodowego ($0,1n \text{ NaOH}$) związków próchnicznych w różnym stopniu związanych z gliniastą częścią gleby (patrz schemat str. 54).

6. Gleby o dobrym stanie kultury wykazują mniejszą zawartość wolnych, ruchomych połączeń organicznych (rozpuszczalnych w $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$), większą zawartość frakcji próchnicznej związanej z gliniastą częścią gleby (rozpuszczalnej w $0,1n \text{ NaOH}$) z przewagą kwasów huminowych nad fulwowymi, w porównaniu z glebami o niskiej kulturze (tabele 6 i 7).

LITERATURA

1. Aleksandrowa L. N.: Poczwow. 2, 1960, s. 90.
2. Aleksandrowa L. N.: Poczwow. 1, 1954, s. 14.
3. Aleksandrowa L. N.: Dokłady sowiets. poczwow. k VII Miežd. Kongr. w S. Sz. A. Izdat. AN SSSR, 1960, s. 130.
4. Aleksandrowa L. N., Nad M.: Poczwow. 10, 1958, s. 21.
5. Aleksandrowa L. N., Jefimow W. N., Najdienowa O. A.: Zapiski Leningr. Sielchoz. Institut. 90, 1, 1962, s. 3.
6. Aleszin S. N., Żupachina E. S.: Poczwow. 3, 1950, s. 158.
7. Anderson G.: Soil Sci. 91, 1961, s. 156.
8. Antipow - Karatajew J. W., Kellerman W. W.: O poczwiennom agriegacie i metodach jego issledowanija. Izdat. AN SSSR. Moskwa, 1948.
9. Beutelspacher H.: Z. Pfl. Düng. Bod. 69, 1955, s. 108.
10. Biełczikowa N. P.: Materiały k izuczeniju gumusa podzolistych i diernowo-podzolistych jestiestwiennych i oswojennych poczw jewropiejskoj czasti SSSR. Mikroorganizmy i organiczeskoje wieszczestwo poczw. Izdat. AN SSSR. Moskwa, 1961, s. 260.
11. Biełczikowa N. P.: Trudy Poczvw. Institut. Dokucz. 38, 1951, s. 33.
12. Boratyński K., Wilk K.: Roczn. Gleb. 11, 1962, s. 15.
13. Boratyński K., Wilk K.: Roczn. Gleb. 14, 1964, s. 3.
14. Boratyński K., Wilk K.: Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln. 21, 1959, s. 219.
15. Boratyński K., Wilk K.: Studies about Humus. Symposion Humus and Plant. Praha 1962, s. 27.
16. Boratyński K., Wilk K.: Zeszyty Probl. Post. Nauk Roln. 40a, 1963, s. 157.
17. Boratyński K., Wilk K.: Roczn. Gleb. 10, 1961, s. 645. Dodatek.
18. Boratyński K., Kowaliński St., Wilk K.: Roczn. Gleb. 12, 1962, s. 85.
19. Boratyński K., Kowaliński St., Szerszeń L., Wilk K.: Wstępne badania składu frakcyjnego próchnicy gleb Spitsbergenu. Komitet Obchodu Międz. Roku Geofiz. PAN — w druku.

20. Bremner J. M.: *J. Soil Sci.* 1, 1950, s. 198.
21. Bremner J. M.: *J. Agric. Sci.* 39, 3, 1949, s. 280.
22. Bremner J. M., Heintze S. G., Mann P. J. G., Lees H.: *Nature* 158, 1946, s. 790.
23. Bremner J. M., Lees H.: *J. Agric. Sci.* 39, 1949, s. 274.
24. Broadbent E., Ott J. B.: *Soil Sci.*, 83, 1957, s. 419.
25. Chan D., W.: *Poczwow.* 11, 1950, s. 673.
26. Coulson C. B., Davies R. J., Levis D. A.: *J. Soil Sci.* 11, 1960, s. 30.
27. Ensminger L. E., Gieseking J. E.: *Soil Sci.* 51, 1941, s. 125.
28. Evans L. T.: *J. Soil Sci.* 10, 1959, s. 110.
29. Flaig W.: *Die Chemie organischer Stoffe im Boden und deren physiologische Wirkung.* International Society of Soil Sci. 2, Hamburg, 1958, s. 11.
30. Flaig W., Beutelspacher H.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 52, 1951, s. 1.
31. Freytag H. E.: *Albrecht-Thäer Archiv* 9, 1961, s. 643.
32. Gapon E. N.: *Adsorpcja jonow i molekuł kolłoidnoy frakcji poczwuy i strojenije poczwiennykh kolłoidow. Poczwiennyj pogłoszcz. kompleks i woprosy ziemi.* Moskwa 1937, s. 35.
33. Gericke S.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 43, 1949, s. 55.
34. Hanny A., Leroy G.: *Ann. Agron.* 3, 1952, s. 939.
35. Jegorow W. E., Łykwow A. M.: *Izw. Tim. Sielchoz. Ak.* 3, 1963, s. 66.
36. Kohl R. A., Taylor-Sterling A.: *Soil Sci.* 91, 1961, s. 223.
37. Kononowa M. M.: *Organiczeskoje wieszczstwo poczwuy.* Izdat. Ak. Nauk, Moskwa 1963.
38. Kononowa M. M., Bielczikowa N. P.: *Poczwow.* 10, 1961, s. 75.
39. Kononowa M. M., Bielczikowa N. P., Aleksandrowa I. W.: *Poczwow.* 11, 1960, s. 110.
40. *Methodenbuch Bd. I. Die Untersuchung von Boden.* 1955, s. 51.
41. McLean E. D.: *Soil Sci. Soc. Proc. Am.* 16, 1952, s. 138.
42. Mortensen J. L.: *Physico-chemical properties of a soil polysaccharide.* Trans. Inter. Congr. Soil. 7-th Congr. Madison II, 1960, 98.
43. Mukerjee H.: *J. Indian Chem. Soc.* 33, 1956, s. 774.
44. Musierowicz A.: *Gleboznawstwa Ogólne.* PWRiL, Warszawa, 1956.
45. Musierowicz A., Brogowski A., Skorupska T.: *Poczwow.* 2, 1960, s. 89.
46. Myers H. E.: *Soil Sci.* 44, 1937, s. 331.
47. Oden Sven: *Kolloidchemische Beihefte* 11, 1919, s. 75.
48. Orłow D. S., Zub W. T.: *Naucz. Dokł. Wyższ. Szkoły, Biol. Nauki* 3, 1963, s. 182.
49. Paul L., Schmidt E. L.: *Soil Sci. Soc. Proc. Am.* 25, 1961, s. 359.
50. Ponomariewa W. W.: *Poczwow.* 11, 1949, s. 638.
51. Sarkadi J.: *Examination of the quality of soil humus from the point of view of soil fertility.* VI Congr. Inter. de la Sci. Soc. Com. IV—VI. Paris, 1956, s. 271.
52. Scheffer F., Halfter G.: *Bod. Pfl.* 15, 1939, s. 277.
53. Scheffer F., Ulrich B.: *Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde.* III. Humus und Humusdüngung. Stuttgart, 1960.
54. Scheffer F., Ulrich B., Hiestermann P.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 76, 1957, s. 146.
55. Scheffer F., Ulrich B., Hiestermann P.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 78, 1957, s. 168.

56. Schnitzer M., Wright J. R.: *Canad. J. Soil. Sci.* 37, 1957, s. 89.
57. Schnitzer M., Schearer D. A., Wright J. R.: *Soil Sci.* 87, 1959, s. 252.
58. Schitzer M., Wright J. R., Desjardings J. G.: *Canad. J. Soil Sci.* 38, 1958, s. 49.
59. Schwartz S. M., Varner J. E., Martin W. P.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 18, 1954, s. 177.
60. Sen B. C.: *J. Indian Chem. Soc.* 37, 1960, s. 793.
61. Sen B. C.: *Indian J. Appl. Chem.* 23, 1960, s. 145.
62. Siedleckij I. D., Tatarinowa L.: *Poczwow.* 9, 1941.
63. Simon K.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 14, 1929, s. 252.
64. Smith D. H., Clark F. E.: *Soil Sci.* 72, 1951, s. 353.
65. Sowden F. J., Deuel H.: *Soil Sci.* 91, 1961, s. 44.
66. Springer U.: *Bod. Pfl.* 32, 1943, s. 129.
67. Springer U.: *Bod. Pfl.* 6, 1938, s. 312.
68. Springer U.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 11, 1928, s. 313.
69. Springer U.: *Bod. Pfl.* 18, 1940, s. 129.
70. Springer U., Klee J.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 80, 1958, s. 109.
71. Springer U., Wagner A.: *Z. Pfl. Düng. Bod.* 86, 1959, s. 78.
72. Swindale L. D., Jackson M.: Genetic processes in some residual podzolized soil of New Zeland. *Trans. Inter. Congr. Soil Sci.* 6th Congr. Paris 6, 1956, s. 233.
73. Świętochowski B.: *Ogólna uprawa roślin.* PWRiL. Warszawa, 1963.
74. Terlikowski F. K.: *Prace wybrane z dziedziny gleboznawstwa, chemii rolnej i nawożenia.* PWRiL. Warszawa, 1958.
75. Tinsley J.: The extraction of organic matter from soil with formic acid. VI Congr. Inter. de la Sci. du Sol. Com. II. Paris, 1956.
76. Tinsley J., Salam A.: *J. Soil Sci.* 12, 1961, 259.
77. Tiurin I. W.: *Trudy Poczw. Institut. Dokucz.* 38, 1951, s. 5.
78. Tomaszewski J.: *Roczn. Gleb.* 6, 1957, s. 97.
79. Waksman S. A.: *Humus, origin, chemical composition, and importance in nature.* London, 1936.
80. Wilk K.: *Roczn. Gleb.* 7, 1958, s. 221. Dodatek.
81. Wilk K.: *Z. Nauk. WSR we Wrocławiu R.* 11, 32, 1960, s. 113.
82. Wilk K.: *Roczn. Gleb.* 13, 1963, s. 181. Dodatek.
83. Wilk K.: *Poczwow.* 12, 1962, s. 31.
84. Wilk K.: *Zeszyty Nauk. WSR we Wrocławiu R.* 14, 1961, s. 119.
85. Wilk K.: *Roczn. Gleb.* 14, 1964, s. 79.
86. Wright J. R., Schnitzer M., Levick R.: *Canad. J. Soil Sci.* 38, 1958, s. 14.