

KOAGULACJA I PEPTYZACJA SUBSTANCJI PRÓCHNICZNYCH

WŁODZIMIERZ ŁOGINOW

Badania nad własnościami koloidalnymi substancji próchnicznych są niezbędnym elementem dla poznania ich roli i zachowania się w warunkach glebowych. Mają one duże znaczenie dla gleb lekkich gdzie szczególnie chodzi o utrzymanie wysokiej sprawności koloidów glebowych ze względu na ich małą ilość. Badania te napotykają jednak na szereg trudności metodycznych. Trudno jest określić w jakim stopniu zabiegi stosowane przy otrzymywaniu preparatów próchnicznych wpływają na zmianę ich charakteru koloidalnego. Chodzi tu szczególnie o wpływ oddzielenia substancji próchnicznej od towarzyszących jej i w określony sposób z nią związanych koloidów mineralnych. Wyizolowane z gleby lub innych materiałów substancje próchniczne mają charakter ciągłej mieszaniny. Ich rozfrakcjonowanie nie prowadzi do otrzymania substancji jednorodnych w sensie koloidochemicznym — a dotychczas stosowane metody frakcjonowania budzą wiele zastrzeżeń.

Próba częściowego usunięcia ostatniej grupy trudności w zakresie badań nad koagulacją substancji próchnicznych jest opracowana w Zakładzie Doświadczalnym IUNG w Baborówku metoda wyznaczania tzw. krzywych koagulacji. Przedstawia się ona w zarysie następująco:

Po wstępnym wyznaczeniu progu całkowitej koagulacji roztworu próchnicznego przygotowuje się szereg próbek z równą ilością substancji próchnicznej i rosnącym stężeniem czynnika koagulującego. Tam gdzie stężenie czynnika koagulującego jest dostatecznie duże następuje wytrącenie osadu którego ilość wzrasta w kolejnych próbkach aż do osiągnięcia maksimum przy stężeniu odpowiadającym progowi całkowitej koagulacji. Po 24 godzinach pobiera się ostrożnie pipetą próby roztworu tak by nie zmacić osadu i roztwór, gdy jest to potrzebne, dodatkowo odwirowuje. Następnie dokonuje się w standartowych warunkach pomiaru ekstynkcji przy użyciu fotokolorymetru. Większej ilości osadu odpowiada niższa ekstynkcja roztworu. Wyniki nanosi się na wykres wy-

rażający zależność ekstynkcji roztworów od stężenia czynnika koagulującego.

Taki sposób postępowania ma w stosunku do mało przydatnego w zastosowaniu do substancji próchnicznych oznaczenia progu koagulacji szereg zalet.

Pozwala on nie tylko wyznaczyć początek koagulacji i próg pełnej koagulacji ale uwidacznia też cały jej przebieg wewnątrz zakreślonego tymi wielkościami podziału stężeń. Jest to ważne zarówno przy porównaniu różnych substancji próchnicznych jak i różnych czynników koagulujących.

W krzywych koagulacji może znaleźć swoje odbicie skład frakcyjny substancji próchnicznych.

Wyznaczanie krzywych koagulacji jest wygodną metodą śledzenia wpływu różnych niekoagulujących substancji na przebieg koagulacji.

Uzyskuje się możliwość badania tzw. wstępnego okresu koagulacji w którym nie następuje jeszcze wytrącenie osadu a zachodzą już zmiany optycznych własności roztworu.

Dla przykładu podaję szereg zagadnień w których rozwiązaniu zastosowano z powodzeniem metodę krzywych koagulacji.

1. Potwierdzenie ciągłego charakteru mieszanin substancji próchnicznych

Istnienie wyraźnych frakcji powinno znaleźć odbicie w krzywych koagulacji szczególnie tymi jonami dla których następuje ona stopniowo (Ca^{2+} , H^+). Mimo licznych prób takich granic nie stwierdzono co skłania do przyjęcia dla naturalnych substancji próchnicznych charakteru mieszaniny ciągłej.

2. Ustalenie wpływu kationu humianu na przebieg koagulacji

Porównano krzywe dla humianu potasu, amonu i sodu przy koagulacji różnymi kationami wielowartościowymi. Stwierdzono, że przebieg koagulacji dla potasu i amonu jest niemal zbieżny — natomiast humian sodu koaguluje nieco trudniej.

3. Porównanie zdolności koagulacyjnej różnych kationów

Kationy wg zdolności koagulacyjnej układają się dla substancji próchnicznych gleb w szereg $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+$. Charakter krzywych koagulacji dla poszczególnych kationów jest różny. Dla glinu i żelaza koagulacja następuje raptownie a w jej wstępnym okresie występuje silny

wzrost ekstynkcji świadczący o powstawaniu aglomeratów glinowo-huminowych wzgl. żelazowo-huminowych. Dla wapnia wstępny wzrost ekstynkcji jest znacznie słabszy a następujący spadek krzywej ekstynkcji jest łagodny, co świadczy o dużej odporności niektórych frakcji huminowych na wytrącanie wapieni. Dla jonów H^+ krzywa ekstynkcji wykazuje dwa spadki — jeden związany ze zmianą barwy roztworu w miarę jego zakwaszenia — a drugi związany z wytrącaniem osadu. Łagodny charakter drugiego spadku świadczy o różnicach w rozpuszczalności różnych frakcji kwasów huminowych.

4. Ustalenie wpływu pH na koagulację chlorkami wapnia, żelaza i glinu

Stwierdzono, że wpływ pH na koagulację chlorkiem wapnia jest niewielki. Natomiast chlorki żelaza i glinu koagulują tym łatwiej im niższe jest pH roztworu, co dobrze wiąże się z zależnością stężenia aktywnych jonów Fe^{+++} i Al^{+++} od pH.

5. Powstawanie połączeń żelazowo-huminowych

Porównywanie krzywych koagulacji chlorkiem żelazowym w różnym pH narzuca myśl o powstawaniu względnie odpornych na koagulację połączeń żelazowo-huminowych. Potwierdziły to badania nad koagulacją substancji próchnicznych koloidalnym tlenkiem żelaza oraz porównania krzywych koagulacji substancji próchnicznych jonami Ca^{++} w obecności koloidalnego tlenku żelaza i bez niego. Stwierdzono ponadto, że obecność substancji próchnicznych zapobiega wytrącaniu wodorotlenku żelaza w wyższych pH. Badania elektroforetyczne wykazały, że połączenia huminowo-żelazowe nie ulegają rozbiciu w polu elektrycznym i noszą ładunek ujemny.

6. Wpływ anionów na koagulację

Stwierdzono, że obecność azotanów i chlorków (w stężeniach nie mogących spowodować wysolenia) nie wpływa na koagulację kationami wielowartościowymi. Siarczany nieco hamują koagulację prawdopodobnie ze względu na dezaktywację części koagulujących kationów przez tworzenie z nimi trudniej dysocjujących soli. Natomiast fosforany hamują koagulację wybitnie, przy czym mechanizm tego zjawiska jest bardzo złożony i jak wykazano wiąże się on przynajmniej dla jonów Ca^{++} z powstawaniem połączeń próchniczno-fosforowych. Fosforany działają także silnie peptyzująco na wytrącane huminy glinu i żelaza — a szczególnie wapnia.

7. Wpływ składników hydrolizujących kwasów próchnicznych na ich koagulację

Wykazano, że substancje próchniczne pozbawione składników hydrolizujących koagulują znacznie łatwiej. Tym samym obecność tych składników jest nieodzowna dla egzystencji zolu próchnicznego w warunkach glebowych.

8. Porównanie substancji próchnicznych różnego pochodzenia

Porównywano krzywe koagulacji substancji próchnicznych uzyskanych z gleb, kompostów i obornika. Wykazano, że tzw. substancje próchniczne uzyskane z obornika mają zupełnie odmienny charakter koloidalny, gdyż koagulują pod wpływem jonów H^+ łatwiej niż uzyskane z gleb natomiast pod wpływem jonów Ca^{++} koagulują bardzo trudno. Ulegają one bardzo łatwo peptyzacji. Wiąże się to dobrze z ich małą odpornością na mineralizację i potwierdza wątpliwości co do zakwalifikowania ich do substancji próchnicznych w ścisłym sensie. Próchnica kompostów zajmuje w zależności od materiałów wyjściowych i sposobu ich przygotowania pośrednie stanowisko między obornikiem i glebami.

Uzupełnieniem badań nad koagulacją są doświadczenia z peptyzacją skoagulowanych kwasów próchnicznych. Załączona tabela przedstawia wyniki jednego z takich doświadczeń. Humiany glinu żelaza i wapnia stosowano w postaci świeżych żeli otrzymanych z określonej ilości kwasów huminowych. Wytrząsano je z roztworami peptyzującymi przez 12 godzin a pomiaru ekstynkcji roztworów nad osadem dokonywano po 3 dobach i po miesiącu.

Humian	Al		Fe		Ca		Ca	
	1,25		1,25		1,25		2,50	
	3 doby	Miesiąc	3 doby	Miesiąc	3 doby	Miesiąc	3 doby	Miesiąc
Stężenie humianu g/l								
Czas								
Roztwór								
Woda	0	0	0	0	17	55	27	56
0,1 n KCl	0	0	0	0	<u>81</u>	<u>80</u>	89	(176)
0,1 n KNO ₃	0	0	0	0	<u>83</u>	<u>83</u>	108	(150)
0,1 n K ₂ SO ₄	0	3	0	5	<u>82</u>	<u>81</u>	125	(172)
0,1 n fosforan pH = 6	18	21	48	89	<u>80</u>	<u>79</u>	94	(192)
0,1 n fosforan pH = 7	50	55	<u>105</u>	<u>110</u>	<u>82</u>	<u>88</u>	125	(200)

Objaśnienie: Liczby podają ekstynkcje $\times 100$, liczby w nawiasach podają ekstynkcje mierzona w rozcieńczeniu 1:1 i pomnożoną przez 2×100 — całkowite rozpuszczenie humianu — — — (podkreślenie przerywane) prawie całkowite rozpuszczenie humianu.

Najsilniejsze działanie peptyzujące wykazały fosforany. Humiany żelaza i glinu peptyzują silnie wyłącznie pod wpływem fosforanów — a jedynie nieznacznie pod wpływem siarczanów. Natomiast humian wapnia peptyzuje w ogóle łatwo nawet pod wpływem wody. Z doświadczenia można wysunąć wniosek o zależności stanu koloidalnego próchnicy glebowej od zaopatrzenia gleby w fosforany.

Metodę wyznaczania krzywych koagulacji stosuje się nadal w różnych pracach, w których w grę wchodzi badanie przemian próchnicy w nawozach organicznych lub w glebie.

КОАГУЛЯЦИЯ И ПЕПТИЗАЦИЯ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Резюме

В опытной станции Института Агротехники, Удобрений и Почвоведения в Баборувко был разработан метод определения т. наз. кривых коагуляции. Этот метод не только делает возможным определение начала и пределов коагуляции, но и наглядно показывает ее полный ход в рамках определенного этими величинами сферы распределения концентрации. В кривых коагуляций может находить отражение фракционный состав гумусовых веществ. Вышеназванный метод делает возможными наблюдения за влиянием разных некоагулирующих веществ на ход коагуляции. Представляется возможным изучение т. наз. начальной стадии коагуляции, в которой еще не происходит осаждение осадка, но уже наблюдаются изменения оптических свойств раствора.

Метод кривых коагуляции применялся с успехом при разрешении таких вопросов, как: подтверждение постоянного характера смесей перегнойных соединений, установление влияния катиона гумата на ход процесса коагуляции, влияния рН на коагуляцию хлоридов Са, Fe и Al, сравнение коагуляционных способностей разных катионов, образование железо-гуминовых связей, влияние анионов на коагуляцию, влияние гидролизующих элементов гуминовых кислот на их коагуляцию, сравнение перегнойных веществ разного происхождения.

Исследования по коагуляции были пополнены опытами с пептизацией коагулированных гуминовых кислот. Применялись пептизаторы разного рода. Самое сильное пептизирующее действие оказывали фосфаты, что приводит к выводу о зависимости коллоидного состояния гумуса от обеспечения почвы фосфатами.

W. Loginow

KOAGULATION UND PEPTISATION

Zusammenfassung

In der Versuchsstation des Instituts für Ackerbau, Düngung und Bodenkunde (IUNG) in Baborówko wurde eine Methode der Bestimmung von sogenannten Koagulationskurven bearbeitet. Diese Methode erlaubt nicht nur den Beginn und die Grenzen der Koagulation zu bestimmen, sondern auch gänzlichen Verlauf derselben innerhalb der mit diesen Grenzen bestimmten Einteilung der Konzentrationen zu verfolgen. Es wird eine Möglichkeit der Bestimmung sogenannten Einleitungsstadiums der Konzentration erzielt, in welchem noch keine Niederschlagsfällung stattfindet, während schon die Veränderungen optischer Eigenschaften der Lösung beobachtet werden können.

Die Methode der Koagulationskurven wurde mit Erfolg bei Lösung solcher Fragen, wie: Bestätigung des dauernden Charakters der Humusstoffmischungen, Feststellung des Einflusses vom Humatkation auf den Koagulationsverlauf, sowie des Einflusses des pH auf Koagulation mit Ca-Fe- und Al-Chloriden, Vergleich der Koagulationsfähigkeit verschiedenen Kationen, Entstehung der Eisen-Humusverbindungen, Einfluss der Anione auf Koagulation, Einfluss hydrolisierender Bestandteile von Humussäuren auf Koagulation derselben, Vergleich der Humusstoffe von verschiedener Herkunft. In Ergänzung der Untersuchungen über Koagulation wurden Versuche mit der Peptisation von koagulierten Humussäuren durchgeführt, mit Anwendung verschiedener Peptisatoren.

Stärkste peptisierende Wirkung wiesen die Phosphaten auf, was zur Schlussfolgerung führt, dass kolloider Humuszustand von Versorgung des Bodens mit Phosphaten abhängt.