

SZEMLE

Tőzeg huminsavak mennyiségi meghatározása

A huminanyagok megismerésének mind az agrokémia, mind a szénkémia szempontjából igen nagy jelentősége van. Ezért újabb időben mind többen foglalkoznak humuszkutatással; köztük oly közismert nevekkel is találkozunk, mint Bergius, Fischer, Schrader, Potonier, Stadnikoff, Sven Oden, Wachsmann, Souci, Ostwald, Buzágh, Tyurin stb. Annak ellenére azonban, hogy a mezőgazdaságban a talaj humusztartalmát akarjuk megővni, a szénkémiaiban humusz-szenekről beszélünk, stb., a humuszanyagok mibenléte legnagyobb részét még ismeretlen. Nem ismerjük a humuszalkatrészek kémiai szerkezetét, keletkezését, lebontását, nem tudjuk az alkatrészeket megbízható módon szétválasztani, ismeretlen az egyes alkatrészek kémiailag hatásos vegyületcsoportjainak mibenléte stb.

A különböző humuszkutatók különböző elnevezéseket használnak, ezért az elnevezések terén is nagy zavar mutatkozik. A humuszanyagok legfontosabb részének, a huminsavaknak mennyiségi meghatározására is különféle módszereket dolgoztak ki, de az ezek által kapott eredmények nem hozhatók közös nevezőre. A huminsav legnagyobb természetes előfordulása a tőzegeben van. A tőzeghuminsavkutatás első lépéseként egy megfelelő mennyiségi meghatározást tűztem ki célul; jelen beszámolómban az erre vonatkozó eredményeket foglalom össze.

Az összes humusz mennyiségi meghatározására régebben [6] az analízis folyamán megállapított széntartalmat szorozták egy empirikus faktorról, 1,724-el. Az így kapott számot egyenlőnek vették az összes humusz mennyiségével. Mind a szén, mind a tőzeg esetében azonban nyilvánvaló, hogy az így kapott érték megközelítőleg sem lehet azonos a huminsav-tartalommal.

A huminsav mennyiségi meghatározására az újabb irodalomban a következő módszereket találjuk: 1. Gravimetrikus meghatározás [3, 5]. 2. Térfogatoss meghatározások, [2, 5, 7]. 3. Kolorimetrikus meghatározás [5].

1. Gravimetrikus módszerek

Ezen eljárásoknál [3, 5] a huminsavakat oldószerrel extraháljuk, majd az oldatból ásványi savakkal kicsapjuk. A csapadékot 105 °C-on szárítjuk és mérjük.

Az extrahálásra az irodalomban [1, 5] sokféle oldószer alkalmazását találjuk. Történhet az extrakció lúgos közegben, ez esetben használhatunk nátriumhidroxidot vagy káliumhidroxidot, nátriumkarbonátot, ammoniumhidroxidot, nátriumacetátot, piridint, stb. Extrahálnak közel semleges közegben nátrium- vagy káliumoxaláttal, nátriumfluoriddal stb. Az extrahálást egyes eljárások szobahőfokon, mások melegítés közben végzik.

Rétlápi tőzegeknél — amilyenek a magyar tőzegek is — az extrahálás előtt a humátokból a szabad huminsavakat fel kell szabadítani. A huminsavak főleg kalciumhumát alakban vannak lekötve. Ezt a felszabadítást 2%-os sósavval való kezeléssel végeztem. Utána szűrőn át dekantálva, a kimosott anyagot a megfelelő oldószerrel extraháltam.

A kísérletekhez nádasladányi érett tőzeget használtam; egyik sorozat hamutartalma szárazanyagra számítva 15,03%, a másiké 19,16% volt. A frissen kitermelt anyagot homogenizálva, szárítás nélkül dolgoztam fel. Nedvességtartalma kezdetben 64,6% volt, mely a kísérlet-sorozat végére 44,4%-ra csökkent. Egy-egy meghatározáshoz kb. 1 g szárazanyagot tartalmazó tőzeget mértem le; minden meghatározást párhuzamos elemzéssel végeztem.

A meghatározások folyamán:

a) sósavas előkezelés nélkül vizsgáltam a különböző oldószerek felhasználhatóságát és igyekeztem megállapítani a szükséges koncentrációt, valamint az extrahálás körülményeit.

b) Megállapítottam, hogy sósavas előkezelés mellett az előbbiekkal szemben milyen eredmények mutatkoznak.

a) *Extrahálás sósavas előkezelés nélkül.* Első lépésként igyekeztem megállapítani, hogy az irodalomban [4, 5] szereplő koncentrációk közül melyik ad teljes eredményt és melyek az extrahálás körülményei.

Munkamenet: 100 ml-es főzőpohárban 1 g szárazanyagot megfelelő mennyiségű nedves tőzeget mértem be. Hozzáadtam 15 ml 1%-os nátriumhidroxidot s evvel vízfürdőn 5 óra hosszat melegítettem. Az oldat bepárlódásának megfelelően időnként deszt. vízzel utána töltöttem. Ezután az oldatot szűrtem és 1%-os NaOH-val addig mostam, míg a lecspegegő oldat már csak gyengén sárgás színű volt.

A szüredékhez 5—5 ml conc. sósavat adva, a huminsavat kicsaptam. A csapadékot ülepités után jéni G 4-es szűrőn szűrtem, sósavval savanyított vízzel mostam, majd 105 C°-on szárítottam és mértem. Az eredményt végül hamu és nedvességmentes tözrege számítottam át. Ugyanezt ismételttem 30 ml oldószerral vízfürdön melegítve, majd megismételttem a kísérletet azzal a különbséggel, hogy vízfürdön való melegítés helyett az oldószeres anyagot 48 órán át szobahőfokon tartottam. Ugyanezt elvégeztem $\text{NH}_4(\text{OH})$, Na_2CO_3 és $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldószerekkel is (1. táblázat).

1. táblázat

A tözeg huminsav kioldása sósavas előkezelés nélkül

Oldószerek	Huminsav %			
	Melegen extrahálva		Hidegen extrahálva	
	15	30	15	30
	ml/g oldószerral extrahálva			
1%-os NaOH	43,3	44,3	19,0	22,9
5%-os NaOH	43,7	45,1	25,0	25,7
1%-os Na_2CO_3 ...		31,3		9,5
5%-os Na_2CO_3 ...		33,9		10,6
1%-os $\text{NH}_4(\text{OH})$..		6,4		5,2
5%-os $\text{NH}_4(\text{OH})$..		17,3		6,1
1%-os $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$...		17,2		9,7
5%-os $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$...		16,3		10,7

Az eredményekből megállapítható, hogy legjobb oldószerek a nátriumhidroxid. Az extrahálást melegen kell folytatni, hideg extrahálás nem oldja teljesen a huminsavat. Érdekes jelenség, hogy a nátriumkarbonátnál és a nátriumoxalátnál a koncentráció növelése nem okoz nagyobb különbséget, továbbá, hogy hidegen ez a két oldószerek egyforma mennyiségben oldja ki a huminsavat. Lehetséges, hogy itt egy bizonyos huminsav frakció különül el; ezt a további vizsgálatok lesznek hivatva eldönteni. Megemlítenédek tartom még, hogy a vizsgált oldószerek közül a nátriumoxalátos extraktum szűrhető legjobban. Az 5%-os nátriumhidroxiddal való oldás után a szűrés igen nehéz, a visszamaradó anyag igen elkoconyásodik. Ezért a további kísérletsorozatban 1%-os nátriumhidroxiddal dolgoztam s a kísérletsorozat

végére tűztem ki annak tisztázását, melyik a legkedvezőbb koncentráció.

b) *Extrahálás sósavas előkezelés nélkül.* Következő lépésként azt igyekeztem eldönteni, hogy szükséges-e a huminsav teljes kinyeréséhez a humátok megbontására az előzetes sósavas kezelés. A magyar tözegek ugyanis majdnem kivétel nélkül nem szabad huminsavat, hanem kalciumhumátot tartalmaznak s a Na—Ca ioncsere nem megy teljesen végbe. Ezért a tözeget előzetesen 2%-os sósavval kezeltem, mind szobahőfokon mind melegítés közben. Utóbbi azért szükséges, mert el kellett dönteni, hogy a sósavas kezelés közben nem lép-e fel nagyobb mérvű hidrolizáció. Egyszersmind azt is kipróbáltam, hogy a harmincszoros mennyiségű oldószerek nem kevés-e. A sósavas oldatot szűrtem, desztillált vízzel mostam a kalciumklorid teljes eltávolítása végett és a visszamaradó anyagot kezeltem 1%-os nátriumhidroxiddal. (2. táblázat).

A sósavval való előzetes kezelés tehát szükséges. A melegítés hidrolizációs veszteséget okoz, a kezelést tehát szobahőfokon kell végezni. Az oldószerek mennyisége 1%-os NaOH-nál a lemezt szárazanyag ötvenszerese legyen. Szobahőfokon extrahálva kevesebb huminsav oldódik ki, mint vízfürdőben.

Kísérletet végeztem végül 0,5, 1 és 5%-os nátriumhidroxid oldattal való extrahálásra. Mindhármat előzetesen 48 órán át 2%-os sósavval kezeltem (2. táblázat).

Meghatározva az 1%-os és az 5%-os NaOH-val extrahált huminsavak hamutartalmát, az első 3,82, a második 16,53%-nak találtam. Az első hamuja CaO , Fe_2O_3 és NaCl -ből állt, tehát adszorbeált szennyezésekből. A második hamujában igen sok a kavasav; az 5%-os NaOH tehát már az ásványi alkatrészek egy részét is oldatba viszi s így az eredmény bizonytalanná válik. Ezt bizonyítja, hogy midőn az ásványi anyagokat előzetes savazással nem bontottam meg, akkor 1%-os nátriumhidroxiddal 44,3% és 5%-os nátriumhidroxiddal pedig 45,1% huminsav eredményt kaptam. A kettő között oly kis különbség van, hogy ezek után szükségtelennek látszik a 2, 3 és 4%-os koncentrációkkal is kísérletezni, a legmegfelelőbbnek elfogadhatjuk az 1%-os töménységet.

A gravimetrikus módszerek közé tartozik az acetilbromidos extrakció is [5]. A módszer lényege, hogy előzetesen sósavval kezelt tözeget 4 napig 45°-os termosztátban tartunk acetilbromiddal. Utána szűrőtegelyben szűrünk, mosunk és szárítás után mérünk. Így a huminsavon kívül minden más oldatba megy s eredményképp a tiszta huminsavtartalmat kapjuk.

Ez a módszer azonban a huminsavtartalom meghatározására nem alkalmas, mert az acetilbromid a himatomelansavat is oldja. Másrészt az acetilbromiddal a munka elég körülményes. Rosszul záró üvegciszolat esetében az acetil-

bromid gőzök kiszabadulnak, a szárítószekrényt megtámadják. Az acetilbromid kezelése sem veszélytelen. A meghatározásnál az oldhatatlan maradék egy része a brómmal vegyül, a módszer előírása szerint ezért az eredményből 7%-ot le kell számítani. Ez az érték is bizonytalanságot visz a meghatározásba. Ha az anyag nincs kellőképp aprítva, az oldás nem megy teljesen végbe, így kísérleteim alatt 71,8% látszólagos humuszvartartalmat is kaptam.

2. táblázat

A tőzeg huminsav kioldása 2%-os sósavas előkezelés után

NaOH-os extrahálás módja	2%-os sósavval előkezelés	
	1 órán át vízfürdőben melegített	48 órán át szobahőfokon tartott
	anyagból kioldott huminsav %	
30 ml, 1%, 5 órán át vízfürdőben	51,7	
50 ml, 1%, 5 órán át vízfürdőben	52,7	57,6
50 ml, 1%, 48 órán át szobahőfokon	44,6	
50 ml, 0,5%, 5 órán át vízfürdőben		31,4
50 ml, 1%, 48 órán át szobahőfokon		28,8
50 ml, 1%, 5 órán át vízfürdőben		50,8
50 ml, 5%, 5 órán át vízfürdőben		68,7

Egyes szerzők [3, 5] szükségesnek tartják az extrahálás előtt a huminsavtartalmú anyag bitumentartalmának kioldását is. Hazai tőzegeink alacsony bitumentartalma folytán (3-4%) azonban a gravimetrikus eljárásoknál ez szükségtelen. Méréseimnél a bitumentől extrahált és a bitumentartalmú minták humuszvartartalmában nem találtam észrevehető különbséget.

2. Térfogatos meghatározási módszerek

E módszerek közül legismeretesebb a Kreulen-módszer [2]. Lényege, hogy alkalikus extrakcióval nyert oldatból káliumpermanganáttal titrálva határozza meg a huminsavat. A módszert az Európai Gazdasági Bizottság Szénbizottsága is használta [2]. Az előírás a következő:

Sósavval kezelt és bitumentől alkohol-benzol 1:1 arányú keverékével extrahált szárított anyagból 1 g-ot 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérünk, hozzáadunk 10 ml deszt. vizet és 20 ml

5%-os nátriumhidroxidot. A lombikot 6 cm átmérőjű nyílással ellátott azbesztlapon lángon melegítjük úgy, hogy a lombik tartalma 4,5-5 perc alatt forrjon. A forralást addig folytatjuk, míg összesen 8 percig érintkezett a lombik a lánggal. Ekkor lehűtjük és a lombik tartalmát centrifuga-csőbe öntjük. Centrifugálás után dekantálunk, a csőben maradt üledéket deszt. vízzel összerázzuk és újra centrifugáljuk. Összesen három deszt. vizes mosást adunk; a centrifugálás után az oldatot kalibrált lombikban gyűjtjük. Végül a lombikot jelig feltöltjük és összekeverjük.

Az így kapott törzsoldatból „y” millilitert (1-10 ml) 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba öntünk. Az aliquot rész anyagi legyen, hogy kb. 0,5-1 mg huminsavat tartalmazzon. Hozzáadunk 50-y ml deszt. vizet, 20 ml 33%-os kénsavat és 20 ml n/100 KMnO₄-et. A lombikot az előbbi azbesztlapon melegítjük úgy, hogy a lombik összesen 10 percig érintkezék a lánggal. Az oldatnak teljesen pirosnak kell lenni. Gyorsan lehűtjük 70 C hőfokú vízzel és hozzáadunk 20 ml n/100 oxálsavat. Végül n/100 KMnO₄-el titrálunk. 1 ml n/100 KMnO₄ = 0,10 mg huminsavval. Az eredményt a bitumentartalom figyelembevételével a száraz, hamumentes („tisztá”) tőzegre számítjuk át.

Az eljárás elég gyors, azonban a nagy hígítások miatti magas szorzószám a térfogatos meghatározásoknál elkerülhetetlen cepp különbséget száz-kétszázszorosára növeli. Ezenkívül a permanganátos titrálás az összes oldott szervesanyagot adja, tehát a huminsavon kívül egyszerűen az összes oldatba ment szervesanyagot (cukor, fulvósav, pektin stb.) is meghatározzuk. Üzemi sorozatos meghatározásnál, ha egyszer gravimetrikusan pontosan megállapítottuk a huminsav-fulvósav különbséget, úgy a módszer ugyanazon tőzefajtán belüli meghatározásokra — gyorsasága folytán — jól felhasználható. Hazai tőzegeinknél a bitumen előzetes meghatározására nincs szükség.

Kreulen módszere szerint végzett meghatározásnál a nátriumhidroxidos extrakcióval gravimetrikus módszerrel kapott 50,7% huminsavtartalom helyett 62,6%-ot, előzetes bitumenextrahálás esetén pedig 62,5%-ot találtam. Bitumentartalom 3,7% volt.

3. Kolorimetrikus meghatározási módszerek

A huminsavak alkalikus oldatai erősen barna színűek, így kézenfekvő az a gondolat, hogy a koncentrációt kolorimetrikusan határozzuk meg. Simon, Springer, Ostwald, Stadnikoff, Souci [5, 6] és sokan mások foglalkoztak a kérdéssel. Az első pillanatban alkalmasnak látszó módszernek azonban igen sok hátránya van.

Ha a lúg koncentrációt növeljük, a p_H változással változik a szín intenzitása is. Túl kell tehát az oldatot lúgosítani, hogy ez a változás ne következzen be. Ez esetben azonban, ha

ugyanazt az oldatot az idő függvényében vizsgáljuk, állandó változást találunk. A fényelnyelő képesség már percek múlva csökken s ez a csökkenés bizonyos idő után a 30—40%-ot is elérheti. Tehát csakis frissen készített oldatok azonnali vizsgálatát lehet végezni, túllúgosított kivonatban. A nagyobb lúgkoncentráció azonban a tőzegből idegen, nem huminanyagokat is vizs oldatba, melyek szintén színeződést adnak s így az eredményt meghamisítják. Ezért a kolorimetrikus vizsgálati módszert a tőzeg-huminsavak mennyiségi meghatározására általában használni nem lehet.

A tőzeg huminsav mennyiségi meghatározására javasolt módszer

Az előző fejezetekben tárgyaltak alapján a huminsav mennyiségi meghatározására tőzeg esetében véleményem szerint a gravimetrikus módszer felel meg legjobban. Az irodalomban ismertetett módszereket kipróbálva, saját kísérleteim alapján azokat kissé módosítva, a tőzeghuminsav mennyiségi meghatározására a következő módszert találtam legmegfelelőbbnek:

Kb. 1 g szárazanyagnak megfelelő, nem szárított tőzeget aprítunk és 300 ml-es főzőpohárban 40 ml deszt. víz és 10 ml 2%-os sósav keverékével 48 órán át szobahőfokon tartunk. Utána szűrőn át dekantáljuk és deszt. vízzel a sósavtól kimossuk. Mosás után a szűrőre került anyagot visszamoszuk a pohárba s az egészet vízfürdőn bepároljuk. A bepárlás addig tartson, míg a visszamaradó tőzeg még ép nedves. Ekkor hozzáadunk 50 ml 1%-os nátriumhidroxidot és 5 órán át vízfürdőn melegítjük. A poharat melegítés közben óraüveggel takarjuk le; az óraüveg hűtése végett arra kevés hideg vizet öntsünk. Az 50 ml beöntése után a folyadéknívót jelöljük meg, mivel az óraüveg nem zár teljesen, a kismértékben elpárolgó vizet a pohárban időnként pótoljuk.

Az extrahálás után szűrőpapíron át szűrünk, majd pár csepp 1%-os nátriumhidroxiddal lúgosított vízzel addig mossuk, míg a lecspepő oldat már csak gyengén sárgás színt mutat. Az összegyűlt szüredékhez 5 ml conc. sósavat adunk. A kiváló csapadékot ülepedni hagyjuk, majd előre lemerít centrifuga-csőben centrifugálunk. Centrifugálás után a csapadékot deszt. vízzel háromszor centrifugáljuk, 105 C°-on súlyállandóságig szárítjuk és mérünk. Az eredményt a tőzeg szárazanyagtartalmára vonatkoztatva adjuk meg.

Ha a huminsav mennyiségét a tőzeg érettségi fokának megállapítása végett határozzuk meg, úgy az eredményt, hamu- és nedvességmentes anyagra számítjuk át.

Ilyen módon meghatározva a tőzeg érettségi fokát, egyes főbb magyar tőzegterületen a következő átlagértékeket kapjuk:

Tőzegterület	Érettségi fok	Post-féle besült skálaérték
Hansági rostos tőzeg ...	32,3	3
Hansági vegyes tőzeg ...	45,1	4
Kisbalaton—sármelléki vegyes tőzeg	36,9	4
Keceli vegyes tőzeg	29,6	3
Nádasladányi vegyes tőzeg	43,1	4—5
Szigliget—tapolcai vegyes tőzeg	42,5	4—5
Kisbalaton ny. medence vegyes tőzeg	46,3	5
Marcalság vegyes tőzeg .	50,9	5
Lápföld	72,4	8

Az elemzési adatok tehát a nagy gyakorlatot kívánó és szubjektív megítélésen alapuló Post-skálával szemben jó, méréssel meghatározott eredményeket adnak.

Összefoglalás

Az irodalomban szereplő huminsav meghatározási módszerekkel összehasonlító kísérleteket végeztem. A kísérleti eredmények alapján a tőzeghuminsavak mennyiségi meghatározására a dolgozatban közölt gravimetrikus módszert javaslom. Hogy ez a módszer a szén- és talajhuminsavak mennyiségi meghatározására is változtatás nélkül alkalmas-e, azt további kísérletek fogják eldönteni.

A meghatározási mód alkalmas a tőzeg érettségi fokának megállapítására. Ajánlom a módszer kipróbálását a komposzt és az istállótrágyák érettségi fokának megállapítására is.

KABAR ZOLTÁN

Érkezett: 1956. május 20.

Irodalom

- [1] *Belcsikova, N. P.*: Rabotu po organiceszskomu veszesesztvu pocsvü. Akad. Nauk SSSR. Moszkva. 1951.
- [2] Európai Gazdasági Bizottság Szénbizottsága Osztályozási Munkacsoport. Documente Coal CWP. 77. 1954.
- [3] *Kadner, R.*: Chemische Technik. 2. (1) 1950.
- [4] *Puchner, H.*: Der Torf. F. Enke. Stuttgart. 1920.
- [5] *Souci W.*: Die Chemie des Moores, mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren. F. Enke. Stuttgart. 1938.
- [6] *Springer, U.*: Z. Pflernähr. Düng. A. 11. 313. 1928.
- [7] *Thun R., Hermann R. & A Knickmann, E.*: Methodenbuch. I. Neumann. Berlin. 1955.