

Humuszanyagok vizsgálata DTA görbék alapján

STEFANOVITS PÁL

MTA Agrokémiai Kutató Intézet, Talajtani Osztály, Budapest

A humuszanyagok minőségének és mennyiségének meghatározására már többen megkísérelték a DTA görbék (Differenciális Termikus Analízis) felhasználását. Grim és Rowland a humuszanyagok elégését elsősorban mint az agyagásvány-meghatározást zavaró tényezőt kísérték figyelemmel. Widell főzög humuszanyagait vizsgálta és úgy találta, hogy a DTA görbék kettős csúcsot mutatnak, amely két anyag keverékének jele. Véleménye szerint az egyik a gyorsabban elégő és kevésbé humifikált, míg a magasabb hőfokon elégő az átalakult szervesanyag. Felfigyelt a humuszanyagok görbéinek jellegzetességeire Soveri [3] is, azonban ezek magyarázatába mélyebbre nem hatolt.

Hasonlóképpen agyagásványvizsgálatoknál, illetve talajminták agyagásványvizsgálatainál kerültünk szembe a humuszanyagok elégeése által előidézett exoterm és endoterm reakciókkal. Az eredeti talajok DTA görbéin 500°C alatt több reakció nyomait észleltük, melyek a szervesanyag-tartalmuktól származtak. Eredeti talajmintákon a szervesanyag hatását nem tudtuk különválasztani az ásványi rész reakcióitól, ezért áttértünk a kivont huminsavak vizsgálatára. Az ezeken megfigyelt törvényszerűségek magyarázatára pedig modellanyagokon és ismert körülmények közt előállított preparátumokon végeztünk DTA meghatározásokat.

Módszer

A DTA görbék meghatározását Földváryné-Kliburszky [1] rendszerű készüléken végeztük. A felfűtés $100^{\circ}\text{C}/8$ min. sebességgel történt és a vizsgálatot 700°C -nál befejeztük.

A vizsgálathoz 0,4 g-ot mértünk be olyan keverékből, melyben a szervesanyag-tartalmat általánosan 5%-ra hígítottuk Al_2O_3 -al. A huminsavak előállítását a Tyurin-féle fracionált peptizációs módszer szerint végeztük. Talajmintáknál meghatároztuk az eredeti anyag, a mésztelenítés utáni lúgos oldással elválasztott I-ső huminsav frakció, a hideg kénsavas hidrolízis után kioldott II-ik huminsav frakció, valamint az oldás után visszamaradó szervesanyag DTA görbéit.

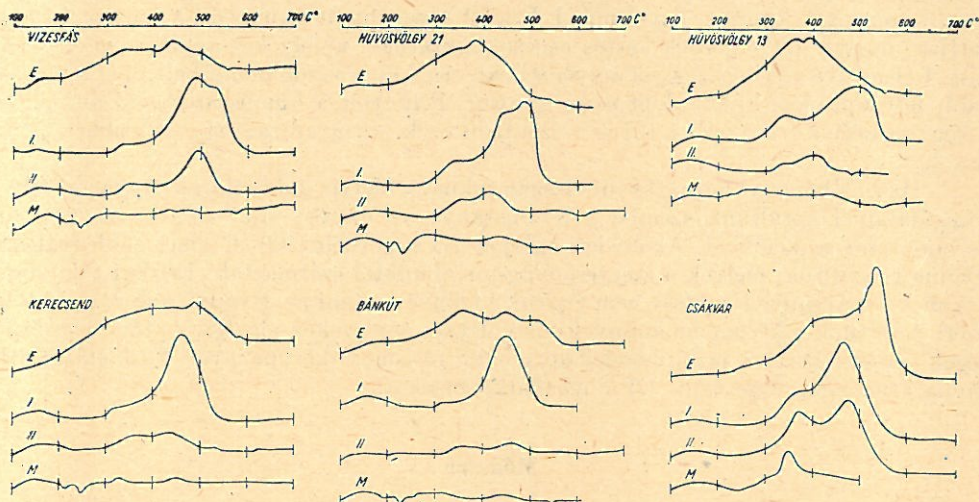
A különböző módon kezelt szalmából a huminsavat, illetve a lignin anyagokat szintén lúgos oldással nyertük ki, majd közvetlen savba cseppentve csaptuk ki.

A huminsav preparátumokat infravörös lámpával szárítottuk legfeljebb 40°C hőmérsékleten.

A végzett vizsgálatok

Különböző talajtípusok humuszszintjének mintáján elvégeztük a Tyurin-féle humuszfracionálást. Az így kioldott huminsavakat kicsapva, valamint az eredeti és a maradék szervesanyagot tartalmazó mintákból meghatároztuk a DTA görbéket. Ezeket az 1. ábrán közöljük.

Az eredeti talajok, valamint az ezekből előállított humuszfrakciók termikus görbéin (1. ábra), több exoterm és endoterm reakció fellépését figyelhettük meg. Megállapíthattuk, hogy a talaj szervesanyag égése ritkán egyenletes folyamat, mely adott esetben szabályos, egy maximumot adó görbe alakjában jelentkeznek. A kisebb exoterm és endoterm hatások mellett általánosan megfigyelhető volt egy 400° körül fellépő endoterm reakció. Ennek megállapítására, hogy az endoterm reakció hatására kettős csúcsot mutató görbék két különböző tulajdonságú anyag égéséből származnak-e, mint azt Widell és Soveri feltételezik, vagy pedig egy anyag tulajdonságait mutatják-e, fölvtettük néhány modellanyag görbéit is. A 2. ábrán bemutatott formalin, tirozin, palmitinsav, rezorcin, pirokatechin, glükóz, répacukor és oxálsav DTA görbéken csak a 200° körül jelentkező olvadási és karamelizációs folyamatok kisebb energia átalakulással jelentkező reakcióinak nyomait láthatjuk. A maleinsav, különösen pedig



1. ábra

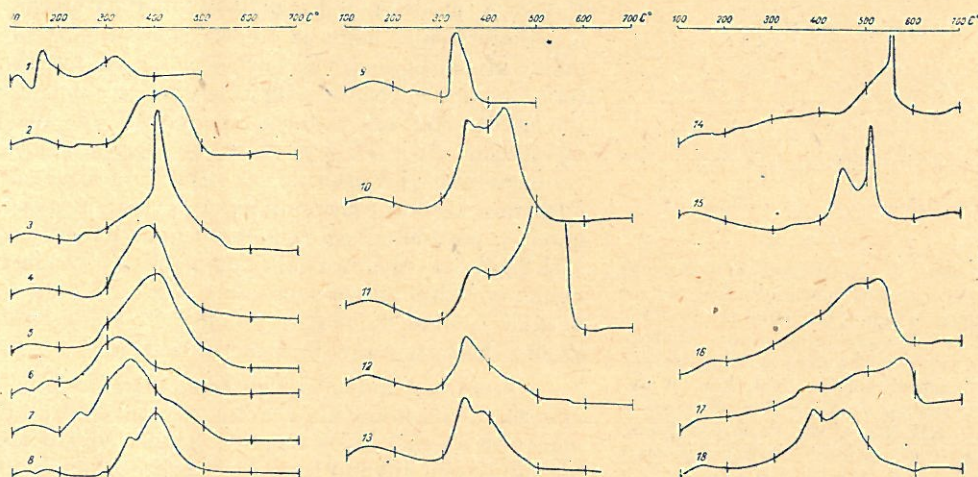
Különböző talajtípusok szervesanyagából Tyurin-féle frakcionált peptizációs módszerrel előállított frakciók differenciál termál analízisének vizsgálati adatai. Vizesfás: réti talaj, Hűvösvölgy 21: fakó erdőtalaj, Hűvösvölgy 13: barna erdőtalaj, Kerecsend: Mátra—Bükkaljai talaj, Bánkút: mezősegi talaj. Csákvár: rendzina (5% szervesanyagtartalmú Al_2O_3 -os keverékek). E = eredeti talaj. I = Tyurin-féle első huminsav frakció. II = Tyurin-féle második huminsav frakció. M = a kioldás után visszamaradó anyag ($250^{\circ}C$ körül jelentkező reakciók itt a nátriumsulfát szennyezéstől származnak)

a szalicilsav és benzoésav görbéin már megtaláljuk a keresett 400° körüli endoterm reakció jeleit. Ha e szerves savak szerkezetét hasonlítjuk össze, úgy azt találjuk, hogy azokon egyrészt a benzolgyűrűn $-OH$ és $-COOH$ csoportok találhatóak, másrészt nyíltlancú vegyület esetén több $-OH$ csoport van a láncon.

További vizsgálatainkat annak eldöntésére végeztük, hogy a kettős csúcs előállítható-e két egycsúcsú görbét mutató anyag keverékéből. Ezért oxálsav és pirokatechin keveréket készítettünk el, amikor külön-külön égetve az oxálsav csúcsa 330° -on, a pirokatechiné pedig 410° -on jelentkezik. A keverék égésekor egycsúcsú görbét kaptunk, melynek maximuma 350° körül jelentkezett. Ugyancsak elkészítettük egy egycsúcsú (oxálsav) és egy kétescsúcsú (szalicilsav) görbe által jellemzett szervesanyag keverékét és ennek égésekor olyan kétescsúcsú görbét kaptunk, amelyen az első csúcs a másodiknál

magasabb volt, vagyis az oxálsav hatására az első csúcs erőteljesebbé vált, míg a tiszta szalicilsav esetében a második csúcs az erősebb.

A kétes csúcsú görbék által jellemezhető szervesanyagok égése közben lejátszódó folyamatok jellegének tisztázása érdekében meghatároztuk még a Na-oxalát és a Na-benzoát görbéit is. Feltehető volt ugyanis, hogy a kezdetben meginduló égés során a vegyületek —OH és —COOH csoportjai vizet adnak le és ennek eltávozásakor jelentkezik az endoterm hőszínezet. Abban az esetben, ha az endoterm reakció a karboxil és hidroxil gyökökből való vízkilépés hatására állott volna elő, a Na-benzoát görbéin endoterm völgynek nem lett volna szabad fellépni. Vizsgálataink szerint azonban a fenti savak Na-sói a savakhoz hasonló jellegű görbéket adtak. A fentiek alapján azt tételezhetjük fel, hogy az endoterm-völgyek az oxidáltság fokától — vagyis a karboxil és hidroxil csoportok jelenlététől függően jelentkeznek, a különböző szerves-



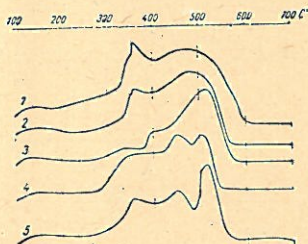
2. ábra

Különböző modellanyagok differenciál termikus elemzésének vizsgálati adatai. (5% szervesanyag-tartalmú, Al_2O_3 -al hígított anyagok.) 1. Formalin. 2. Tirozin. 3. Palmitinsav. 4. Rezorcín. 5. Pirokatechin. 6. Glükóz. 7. Répacukor. 8. Maleinsav. 9. Oxálsav. 10. szalicilsav. 11. Benzoéssav. 12. Oxálsav és pirokatechin 1—1 arányú keveréke. 13. Oxálsav és szalicilsav 1—1 arányú keveréke. 14. Nátriumoxalát. 15. Nátriumbenzoát. 16. Eredeti Dopplerit. 17. Hidrogénperoxiddal enyhén oxidált Dopplerit. 18. Hidrogénperoxiddal erősen oxidált Dopplerit

anyagok DTA görbéin. Elgondolásunk igazolására egy negyedkori lignittelepről származó Dopplerit görbéit vizsgáltuk, és pedig oly módon, hogy az eredeti anyag mellett Na-hidroxidos oldatban H_2O_2 -vel oxidált, majd savval ismét kicsapott oxidált Dopplerit termékeket állítottunk elő. Vizsgálataink szerint az oxidálás idejétől és erősségétől függően 400° -nál endoterm-völgy jelentkezett, mint az a 2. ábrán látható. Ebből most már azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a humuszanyagok DTA görbéinél 400° körül jelentkező endoterm-völgyek az anyag oxidáltságának mértékével állnak párhuzamban. Ugyanezt a jelenséget megfigyelhetjük Soveri [3] közleményében ábrázolt szervesanyag-tartalmú harmadkori anyagok görbéin is, mely anyagokat előzetesen H_2O_2 -vel különböző módon kezelték, a szervesanyag elroncsolása céljából. A jelenség magyarázatára azonban a szerző nem tért ki.

A talajokból előállított huminsav preparátumok DTA görbéin még egy endoterm folyamat jele észlelhető, és pedig $480-500^\circ C$ körül. Ennek magyarázatát annak a kísér-

leti anyagnak vizsgálatánál kaptuk meg, melyet Szolnoki János volt szíves átengedni, amiért ezúttal is köszönetet mondok. Ezek az anyagok eredeti, valamint nitrogénnel és anélkül, aerob, illetve anaerob viszonyok közt erjesztett búzaszalmából származnak. Ezeket az anyagokat 0,5%-os NaOH-val vonták ki, majd az oldatból a lignint és a humuszanyagokat savval csapták ki. Az így előállított preparátumok DTA görbéit a 3. ábrán tüntettük fel. A bemutatott görbék közül elsősorban az 500° körüli endoterm csúcs jellegére kapunk magyarázatot, mert ez a jelenség kizárólag az aerob viszonyok közt erjesztett szalmából kivont anyagokon figyelhető meg, és pedig mind a nitrogénnel, mind pedig az anélkül érlelt minták esetében. Keletkezését tehát olyan szerkezeti változás idézheti elő, mely az oxidációs viszonyok között lép fel, vagy olyan szervesanyag jelenléte következtében áll elő, mely a kérdéses hőfokon bomlik, hőfelvétel kíséretében.



3. ábra

Eredeti és különböző körülmények közt erjesztett búzaszalmából kivont lignin és humuszanyagok DTA görbéi. (5% szervesanyagtartalmú Al_2O_3 -os keverékek.) 1. Kezeletlen búzaszalma, 2. Anaerob körülmények közt erjesztett szalma, 3. Anaerob körülmények közt NH_4NO_3 -al 20 : 1 arányra beállított C/N viszony mellett erjesztett szalma, 4. Aerob körülmények közt NH_4NO_3 -al 20 : 1 arányban beállított C/N viszony mellett erjesztett szalma

Még magasabb és még élesebb a második csúcs az anaerob, nitrogénnel érlelt szalma huminsavánál. Itt a kezdeti csúcs egészen beleolvad az 500°-on hegyesen tetéző, közel szimmetrikus görbébe. Hasonló jelleget mutatnának az aerob viszonyok közt erjesztett minták humuszanyagainak DTA görbéi is, de az aerob bakteriális bontás hatására fellépő 480°-os endoterm reakció megbontja az exoterm csúcsot.

Az első és második csúcs nagyságából, valamint alakjából jól következtethetünk a lignin és a humifikált anyag arányára. Tovább következtetve a görbék közül megállapíthatjuk, hogy a nitrogén tartalmú anyag erjedése jobban humifikált terméket eredményez, mint a tiszta szalma erjesztésénél keletkezetté. A nitrogénes erjesztés humuszanyaga hasonló görbéket ad, mint a mezősi talajokból előállított szürke huminsav, amiből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kiindulási anyag C : N aránya jelentős mértékben befolyásolja a humifikáció menetét. A nitrogén nélkül erjesztett szalma humuszanyagai viszont inkább a barna huminsavakra emlékeztető görbéket adnak.

A modellanyagok, valamint a különböző módon erjesztett szalmából előállított huminsav preparátumok DTA görbéi értékelésének tapasztalatait felhasználtuk a talajokból kivont huminsavak görbéinek magyarázatánál. Az 1. ábrán bemutatott

Ezen túlmenően azonban további következtetéseket is vonhatunk le a szalmaerjesztési adatokból. Egyik, a módszer felhasználását illetően értékes megállapításunk, hogy az eredeti, kezeletlen szalmából kivont ligninanyag görbéje eltér az erjesztett anyagok görbéitől. Míg az eredeti szalma lignin anyaga 350°-nál hirtelen meggyullad, és ennek következtében a DTA görbén egy hegyes, magas exoterm-csúcs jelentkezik, az erjesztett anyagok görbéin a kezdeti csúcs mindinkább veszt nagyságából és egyeseknél egészen el is tűnik. Különbösg észlelhető az égés további menetében is, mert amint nő a humifikáció mértéke, úgy erősödik a kezdeti csúcsot követő, az endoterm völgy által különválasztott második exoterm reakció.

A szalma égésénél jelentkező második csúcs nemcsak magasságában, azaz az égés hevességében marad el az első csúcs mögött, hanem sokkal laposabb is, ami állandó lassú égést jelez. Az anaerob körülmények közt erjesztett szalmából előállított humuszanyag már kiemelkedőbb csúcsot ad 500° körül, melynek magassága felülmúlja az első csúcsét.

talajtípusok görbéit most már nemcsak megkülönböztetjük egymástól, hanem a különbségek magyarázatát is módunkban van megadni.

A különböző talajtípusok összehasonlítására a Vizesfás-i réti talaj, a Hűvösvölgy 20. jelzésű fakó erdőtalaj, a Hűvösvölgy 13. jelzésű barna erdőtalaj, a Kerecsend-i Mátra-Bükkalja-i talaj, a Bánkút-i mezőségi talaj, valamint a Csákvár-i rendzina talaj, már egyéb szempontokból részletesen vizsgált talajszelvények feltalajából származó mintákat vizsgáltuk [4]. Minden egyes mintából elvégeztük a termikus analízist nemcsak az eredeti talajból, hanem a Tyurin-féle frakcionált peptizációs elemzés első és második frakciójából, valamint a kioldások útján visszamaradó „maradékból” is. Miután ezekből Al_2O_3 -al mind 5% szervesanyagtartalmú keveréket készítettünk, nemcsak a különböző hőszínezetű reakciók fellépésének helyéből, hanem a reakciók erősségéből is következtetést vonhatunk le. Azt tapasztaltuk, hogy általában az első frakcióba tartozó huminsavak égéshője nagyobb, mint a második frakció huminsaváé, vagy a maradék szervesanyagáé. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a maradék szervesanyagának felépítése áll legközelebb a grafit szerkezethez, mert ennek az égése csak 700° fölött kezdődik.

Az exoterm csúcsok a réti talaj esetében tetőznek a legmagasabb hőfokon, mert mind az első, mind a második frakciónál 500° -on mutatnak maximumot. Az első frakció DTA görbéi a Vizesfás és a Hűvösvölgy 21-es szelvényben, ill. a Kerecsend és a Bánkút szelvényben mutatnak hasonlóságot. A két első esetben a görbe felszálló ágán 400° körül enyhe, lapos völgy mutatható ki, míg a görbék felső szakaszán 500° körül kis endoterm völgyek jelentkeznek. Míg az első endoterm reakció az oxidáció jele, mint azt a Dopplerit oxidáció és a modellanyagok igazolják, a második magyarázatát a szalma-erjesztés folyamán észlelt jelenségekből meríthetjük, és a lignin aerob bomlása jeleként tekintjük. A humifikáció mértékét illetően a Hűvösvölgy 21. és 13. jelzésű erdőtalajok I. frakciójának görbéjén kedvezőtlen C : N arány mellett végbement, kisebb mértékű humifikáció jelei észlelhetők, és e görbék a barna huminsavak jellegzetességeit mutatják. Eltér a réti- és erdőtalajtípus azonban egymástól a második frakciót illetően. Itt ugyanis a réti talaj esetében nagyobb égéshőjű szervesanyag található, melynek maximuma ugyanúgy, mint az első frakció esetében 500° körül van. A Hűvösvölgy 21-es talaj második huminsav frakciója kisebb exoterm reakciót mutat és az oxidációs endoterm völgy viszonylag fejlettebb, mint az exoterm csúcsok. Hasonló jelleget mutat a Hűvösvölgy 13. jelzésű barna erdőtalaj II. huminsavfrakciója is.

A Kerecsend és Bánkút jelzésű talajok, mind az első, mind a második huminsav frakciójukat illetően igen hasonló képet mutatnak és ezzel alátámasztják azt a morfológiai megfigyelést, hogy a Mátra és Bükkalja talajai vastag humuszrétegű, nagy humusztartalmuk alapján a mezőségi talajokhoz állnak közel. Ezt igazolja a DTA görbék sötét huminsavéhoz hasonló jellege, valamint a kedvező C : N arány mellett végbement humifikáció jele is. Az így keletkezett huminsavak kevésbé hajlamosak az oxidációra, mint azt S a r k a d i [2] megállapította. Ennek következtében a 400° -nál fellépő endoterm völgy nem jelenik meg, hanem az erőteljes humifikáció jeleként az égésgörbe egy erőteljes, szimmetrikus hullámot ad. A kisebb molekulatömegű és oxidációra hajlamos barna huminsav termikus görbéje a jelentős endoterm völgy által kettéosztott és két, közel egyforma tompa csúccsal jellemezhető. Ezt a képet mutatja a két hűvösvölgyi erdőtalaj II. frakció huminsava, valamint a 13. jelzésű I. frakciója is. Teljesen eltérő viszonyokat találunk a Csákvár-i rendzina talaj DTA görbéin, mert itt a mezőségi jellegű első frakció mellett egy igen nagy oxidációs fokot mutató második frakció görbéit látjuk, melynek egyben az égéshője is nagyobb, mint az az összes eddig vizsgált talajtípus esetében tapasztalható volt.

Összefoglalás

Vizsgálataink szerint a talajok szervesanyagának a frakcionált peptizációs módszerrel végzett szétválasztása, valamint az elkülönített frakciók DTA görbéinek vizsgálata olyan módszert ad kezünkbe, melynek segítségével nemcsak az egyes talajtípusok különböztethetők meg egymástól szervesanyagaik alapján, hanem a szervesanyagok égéshőjének nagyságából, oxidáltságának mértékéből, valamint C : N arányából a DTA görbék segítségével a keletkezési körülményekre további következtetéseket vonhatunk le. Tapasztalataink szerint a módszer a humifikáció folyamatának vizsgálatára is alkalmas és ebből következően az istállótrágyák minőségének megállapítására is.

Érkezett: 1957. június 14.

Irodalom

- [1] *Földváryné Vogl, M. & Klíburszky, B.*: Acta Geologica Hung. 2. 215. 1954.
- [2] *Sarkadi, J.*: Adatok a talaj szervesanyaga és termőképessége közötti összefüggés megvilágításához. Kandidátusi disszertáció. Budapest, 1957.
- [3] *Soveri, U.*: An. Acad. Sci. Fenn. Ser. A. III. Geol-Geograph. 23. 103. 1950.
- [4] *Stefanovits, P.*: Magyarország talajai. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1956.

ИЗУЧЕНИЕ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМАЛЬНОГО АНАЛИЗА

П. Штефанович

Научно-Исследовательский Институт Агротехники Академии Наук Венгрии, Будапешт

Резюме

Термограммы, полученные при дифференциально-термальном анализе (Д. Т. А.) дают возможность оценить качество органического вещества, подверженного гумификации. Исходное вещество было перемешано с окисью алюминия в нужных количествах обычно до содержания 5% органического вещества. Нагревание аппарата проводилось со скоростью 100° за восемь минут. По предварительным наблюдениям для оценки термограмм достаточен промежуток от 100° до 700°.

Органическое вещество почвы было разделено методом дробной пептизации на гумусовые кислоты первой фракции, на гуминовые кислоты второй фракции, а также на остаточное органическое вещество. Исследования проводили на шести почвенных типах и термограммы, разделенных фракций органического вещества были определены отдельно. Эндотермические и экзотермические реакции органических веществ, извлеченных из почвы, объяснялись путем сравнения термограмм эталонов и различных препаратов.

Эндотермическая остановка, наблюдаемая при 400° на термограмме гуминовых кислот наблюдалась так же на термограммах салициловой и бензойной кислот. Наши предположения, что такое явление связано со степенью окисления было экспериментально доказано. Доплерит окислялся перекисью водорода, после чего получили вещество дающее такую же эндотермическую реакцию. Изучая вещества, получаемые в ходе гумификации соломы, установили, что на термограмме гуминовых кислот образующихся в аэробных условиях, имеется еще одна эндотермическая остановка около 480°. Такое явление наблюдалось и на термограммах гуминовых кислот, полученных из почвы. В ходе этого же опыта также установили, что гуминовая кислота, полученная в условиях гумификации соломы в присутствии азотных удобрений, похожа на серую гуминовую кислоту, а при гумификации без азотных удобрений она похожа на бурую гуминовую кислоту. При помощи термограмм можно следить за ходом гумификации и изучая продукт ее можем судить об ее условиях.

В результате изучения различных почвенных типов, можно сделать такое заключение, что в двух лесных почвах превращение органического вещества проходило при неблагоприятном соотношении С : N степень гумификации является меньше, а термограммы показывают характерные признаки бурых гуминовых кислот. В то же время органическое вещество почв типа черноземов имеют признаки серых гуминовых кислот и степень гумификации здесь больше выражена. Такие различия можно видеть на термограммах не только гуминовых кислот первой фракции, но и второй фракции, а так же остаточного органического вещества.

По нашим исследованиям разделение органического вещества почвы методом дробной пептизации, а так же изучение этих разделенных фракций методом дифференциально-термального анализа, дает возможность не только для разделения отдельных почвенных типов на основании их органического вещества, но и для дальнейших выводов об условиях образования органического вещества при помощи определения температуры горения, степени окисления, определение соотношения С : N и их термограмм. По нашим наблюдениям этот метод пригоден и для изучения процессов гумификации и значит для оценки качества навоза.

Рис. 1. Результаты дифференциально-термального анализа фракций органического вещества различных почвенных типов, полученных методом дробной пептизации по Тюрину. Визешфаш : луговая почва, Хювешельд 21 : подзолистая лесная почва. Хювешельд 13 : бурая лесная почва, Кереченд : лесная почва из предгорья Матра-Бюкк, Банкут : черноземная почва, Чаквар : рендзина. (Смесь органического вещества с Al_2O_3 из расчета 5% органического вещества в навеске). Э = исходная почва. I = первая фракция гуминовой кислоты по Тюрину. II = вторая фракция гуминовой кислоты по Тюрину. M = остаток органического вещества после растворения. (Реакции при 250° объясняются с примесью сульфата натрия.)

Рис. 2. Результаты дифференциально-термального анализа различных эталонов. (Смесь органического вещества с Al_2O_3 из расчета 5% органического вещества в навеске.) 1 — формалин, 2 — тирозин, 3 — палметиновая кислота, 4 — резорцин, 5 — пирока-техин, 6 — глюкоза, 7 — тростниковый сахар, 8 — малиновая кислота, 9 — щавелевая кислота, 10 — салициловая кислота, 11 — бензойная кислота, 12 — смесь щавеливой кислоты и пирока-техина в соотношении 1 : 1; 13 — смесь щавеливой и салициловой кислот 1 : 1; 14 — оксалат натрия, 15 — бензоат натрия, 16 — оригинальный доплерит, 17 — доплерит слабоокисленный перекисью водорода, 18 — доплерит сильно окисленный перекисью водорода.

Рис. 3. Термограммы гумусовых веществ и лигнина, полученных из пшеничной соломы, поставленной в различные условия гумификации. (Смесь органического вещества с Al_2O_3 из расчета 5% органического вещества в навеске.) 1 — исходная пшеничная солома, 2 — солома при анаэробных условиях гумификации, 3 — солома при анаэробных условиях гумификации, соотношение С : N равно 20 : 1 после прибавления NH_4NO_3 , 4. — солома в аэробных условиях гумификации, соотношение С : N равно 20 : 1 после прибавления NH_4NO_3 .

Investigation of Humus Substances on the Basis of DTA Curves

P. STEFANOVITS

Institute of Agrochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The nature of the humified organic substances may be established by the use of the curves obtained at differential thermal analysis (DTA). Mixtures containing, in general, 5% of organic matter should be prepared, prior to analysis, by diluting the sample with aluminium oxide. The rate of heating of the apparatus was $100^\circ/8$ minutes. According to the experiences of the author, the section $100-700^\circ$ of the curves is satisfactory for evaluation.

Organic substances of soils were separated by fractionated peptisation to humic acids of fraction I, humic acids of fraction II and to residual organic substances. Investigations were carried out with six different soil types. The DTA curves of the separated fractions of organic substances were established separately for each fraction. The endothermic and exothermic reactions observed in organic substances extracted from soils can be interpreted by the use of the DTA curves of model substances and of preparations.

Of the model substances tested, salicylic and benzoic acids gave curves in which the endothermic valley appearing in the curves of humic acids at 400° could also be observed. This phenomenon is presumably correlated with the rate of oxidation. The presumption was confirmed by experiments in that the oxidation of dopplerite by hydrogen peroxide yielded a product showing a similar endothermic reaction. On examining the substances obtained at the fermentation experiments of straw it was found that another endothermic valley appears at about 480° in the curves of humic acids formed under aerobic conditions. This phenomenon was also observed with curves of humic acids prepared from soils. It was stated in the same experiment that the humic acid of straw fermented in the presence of nitrogen-containing fertilizers is similar to the grey humic acids whereas that fermented without N-fertilizers to the brown humic acids. With the use of the DTA curves the progress of humification may be followed and conclusions may be drawn referring to the conditions of fermentation.

The examination of various soil types led to the conclusion that organic substances were decomposed in both forest soils at an unfavourable proportion C/N, the rate of humification was lower and the curves indicate a nature resembling to brown humic acids. Soils of tchernozemic nature, in turn, showed the presence of organic substances resembling to grey humic acids, and an advanced progress of humification. The differences mentioned may be observed on the basis of the DTA curves of not only the humic acids of fraction I but also of fraction II and of the residual organic substances.

According to the investigations of the author, the separation of the organic substances of soils by fractionated peptisation, combined by the examination of the DTA curves of the separated fractions represent methods by the use of which not only soil types may be classified on the basis of the nature of the organic substances contained but also conclusions may be drawn on the conditions of soil formation, considering the values of specific heat and the rates of oxidation of organic substances, the quotients C/N and the DTA curves. Experiences of the authors confirmed the suitability of the method for the study of the process of humification, and, consequently, also for establishing the quality of stable manures.

Fig. 1. Data of the differential thermal analysis of fractions prepared from the organic substances of various soil types by the Tiurin method of fractionated peptisation. Vizesfás : meadow soil. Hűvösvölgy 21 : pale forest soil. Hűvösvölgy 13 : brown forest soil. Kerecsend : soil of Mátra-Bükkalja. Bánkút : steppe soil. Csákvár : rendzina soil. (Mixtures with aluminium oxide, adjusted to 5% content of organic substances). E = original soil. I = Humic acid fraction I according to Tyurin, II = Humic acid fraction II according to Tyurin. M = residue after extraction (reactions appearing at about 250° are here due to contamination by sodium sulphate).

Fig. 2. Data of the differential thermal analysis of various model substances (diluted with aluminium oxide to 5% content of organic substances). 1. Formaldehyde. 2. Tyrosin. 3. Palmitic acid. 4. Resorcinol. 5. Catechol. 6. Glucose. 7. Beet sugar. 8. Maleic acid. 9. Oxalic acid. 10. Salicylic acid. 11. Benzoic acid. 12. 1 : 1 mixture of oxalic acid and catechol. 13. 1 : 1 mixture of oxalic acid and salicylic acid. 14. Sodium oxalate. 15. Sodium benzoate. 16. Original dopplerite. 17. Dopplerite slightly oxidized by hydrogen peroxide. 18. Dopplerite vigorously oxidized by hydrogen peroxide.

Fig. 3. Differential thermal analysis curves of lignin and humus substances extracted from wheat straw fermented under various conditions and unfermented, respectively (mixtures diluted with aluminium oxide to 5% content of organic substances). 1. Unfermented wheat straw. 2. Straw fermented under anaerobic conditions. 3. Straw fermented under anaerobic conditions, at a quotient C/N adjusted by ammonium nitrate to 20 : 1. 4. Straw fermented under aerobic conditions at a quotient C/N adjusted by ammonium nitrate to 20 : 1.