

SZEMLE

A nafténsavak agrokémiai jelentősége

SZÉKELY ÁKOS és di GLÉRIA JÁNOS

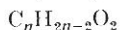
Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet
és MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

Az 1963–64. évben végzett kísérleteink meggyőzték bennünket arról, hogy a nafténsavaknak erős hatásuk van az élő sejtekre, konkrétan a növény növekedésére.

Kísérleteink alkalmazott része, a mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Kertészeti Tanszékén, Nagy György irányításával, valamint az OMMI Mikrobiológiai Laboratóriumában Kerpely Antal vezetésével folytak le. Az alkalmazott kutatási eredményekről, azaz a biológiai és mikrobiológiai hatásokról részletesen, más helyeken kívánunk beszámolni. Jelen helyen csupán a nafténsavak agrokémiai hatásait foglaljuk röviden össze, valamint a nafténsavakhoz vezető kémiai kísérleteket.

A nafténsavak előfordulása és előállítása

A nafténsavak a kőolajban előforduló azon szerves savak, melyek összképlete:



A nafténsavak az ásványolaj ciklo-alifás karbonsavai. A nafténsavak különösen előállításukat illetően rokonságot mutatnak a huminsavakkal [3, 11].

A huminsavakat talajból, tőzegeből, szénből megfelelő előkészítés után lúgos oldás, majd savas kicsapással állítják elő [3, 12]. A nafténsavak előállítására több szabadalmi eljárás ismeretes [11]. Az eljárások alapelve azonban azonos: lúgos elszappanosítás után, savas kicsapással szabadítják fel a nafténsavakat.

Az egyik alapvető nafténsav előállítási szabadalom a BRANDSKY-féle *Standard Oil Co.* eljárás. A módszer a kőolaj elszappanosítását alkoholos szódaoldattal végzi, majd az alkoholos fűzés elválasztása után az alkoholmaradékot desztillálással távolítja el. A desztillálási maradék (nafténszappan) ásványi savval való megbontása után a nafténsavakat a vízgőz desztillációval nyeri ki.

Az ugyancsak *Standard-Oil-COLEMAN*-féle szabadalom már egyszerűsíti a kinyerést, a szóadás elszappanosítást azonnal

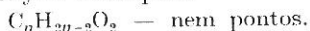
követi a savas kicsapás, az állás folytán kiváló nafténsavakat desztilláció útján nyeri.

A *Sum-Oil-MAITLAND*-féle eljárás először savval kezeli a nyersolajat, ennek hatására a nyersolajból ún. saviszap válik ki, melyben a nafténsavak feldúsulnak, és ahonnan vízes kimosással kinyerhetők.

STOCK szovjet szabadalma az elszappanosításhoz mésztejet használ, és kalcium-naftenáthból szabadítja fel kénsavval a nafténsavakat. Az eljárásokat laboratóriumi méretekben kipróbáltuk, különös tekintettel agrokémiai felhasználására.

A nafténsavak kémiája és a kémiai kísérleti rész

A nafténsavak azon elterjedt megfogalmazása, miszerint a nafténsavak az ásványolajban előforduló azon szerves savak, melyek összképlete



Állításunkat bizonyíthatjuk azzal, hogy az olajsavak homológ sora szintén $C_nH_{2n-2}O_2$ általános összképlettel jellemezhető. Az olajsavak nem azonosak a nafténsavakkal, az olajsavak telítetlen kötéssel rendelkeznek, míg a nafténsavak nem, tehát az olajsavak a nafténsavak izomerjei (1. táblázat).

A nafténsavak az ásványolaj ciklo-alifás karbonsavai, a meghatározás kiegészítése rávilágít a nafténsavak szerkezetére, valamint a hatásmechanizmusuk szempontjából is fontos (2. táblázat). A nafténsavak hatásalapja, az élő sejteket illetően, valószínűleg a ciklo-alifás mag [7].

A nafténsavak kimutatására az általunk módosított KARTSKOFF-reakció alkalmas, melynek alapja a réznaftenát benzinben való zöld színű oldódása. Semlegesített vízes nafténsav oldathoz, ha rézszulfátot adunk, oldhatatlan réznaftenát válik ki, mely benzinben vagy benzolban zöld színnel oldódik. A módszer mennyiségi kolorimetriás mérésekre is kidolgozható.

A Kartschoff-reakciót az olajsavak zavarják. Az olajsavak zavaró hatása kikü-

1. táblázat

Nafténsavak és olajsavak
Összegképlet: $C_n H_{2n-2} O_2$

Képlet	Nafténsav	Olajsav
$C_4H_6O_2$	Butánnaf-ténsav Ciklopropánkarbonsav	Krotonsav $CH_3CH = CH.COOH$
$C_5H_8O_2$	Pentánnaf-ténsav Ciklobutánkarbonsav	Allilecetsav
$C_6H_{10}O_2$	Hexánnaf-ténsav Ciklopentánkarbonsav	Hexánsav
$C_7H_{12}O_2$	Heptánnaf-ténsav Ciklohexánkarbonsav	Heptánsav
$C_8H_{14}O_2$	Oktánnaf-ténsav Cikloheptánkarbonsav	Oktánsav
$C_{18}H_{34}O_2$	Okadekán-nafténsav Cikloheptadekankarbonsav	Olajsav

szöbölhető lúgos káliumpermanganáttal, ennek hatására a telítetlen olajsavak benzin oldhatatlan csapadékot adnak, míg a telített nafténsavakra a lúgos oxidáció nem hat.

A meghatározás az alábbi módon végezhető: 1 g nafténsavat 2 ml tömény káliólúg és 50 ml vízzel emulgeálunk, majd vízzel 100 ml-re töltjük fel. Ezután hozzáöntünk 100 ml 1,5%-os káliumpermanganátot. Az oldatot, mely egy idő múlva zöld, majd sötétbarna lesz, kevergetés közben 1 órán át állni hagyjuk. Ezalatt a káliumpermanganát elbomlik, és a mangáncsapadék leülepedik. A tiszta részből 10 ml-t kivéve, összerázzuk 5 ml 10%-os rézsulfát oldattal, ezután az egészet 20 ml benzinnel kirázzuk.

Meghatároztuk néhány hazai ásványolajtípus semlegesítési számát (mg NaOH/1

g olaj): az értékek 0,03–2,5 között ingadoztak.

A Csepeli Ásványolajfinomítótól kapott ásványolajon (semlegesítési szám 1,0) ki-próbáltuk a leírt négy nafténsav előállítási módot laboratóriumi méretekben (3. tábl.).

Az előállításokból sok következtetni-váló vonható le. Az egyik következtetés, hogy az optimális nafténsav mennyiség a semlegesítési számból közelítőleg számítható.

$$\text{Nafténsav}\% = \frac{\text{semlegesítési szám}}{2}$$

A BRANDSKY-eljárás adta a legtisztább terméket, viszont a kitermelési százaléka nagyon alacsony, és az eljárás nehézkes.

A legnagyobb kihasználási értéket MAITLAND-eljárással kaptuk, viszont a termék tisztasága a legrosszabb volt. A terméket agrokémiai szempontból használni nem tudtuk, mert a kapott nafténsav ásványi savakkal annyira szennyezett volt, hogy a növényzetet tönkretette.

COLEMAN szerint a desztillálás gyakorlatilag nem hajtható végre, ha pedig fázis-elválás alapján választjuk el a naftenátot, annak nátriumtartalma olyan magas volt, hogy károsította a növényzetet.

Meghatároztuk a COLEMAN-eljárás alapján kapott termék alkáli tartalmát, ami 15,50% Na_2O -nak adódott, ami rávilágít a termék agrokémiai hibájára.

A legjobban bevált agrokémiai szempontból a STOCK-eljárás. A keletkező kalciumnaftenát fázis-elválás alapján el-különíthető. A kalciumnaftenát agrokémiai szempontból nem káros.

Agrokémiai kísérleti rész

A naftenátsavak agrokémiai hatásának kiterjedt irodalma van, főleg: ABDUL-LAEVA [1], ALEKPEROV és LEBEDEVA [2], EDIGAROVA [3], HRISZTEVA [6], GUSZEJ-NOV [5] és PETERBURGSKIJ [10] foglalkoztak a kérdéssel.

1963-ban az Agrártudományi Egyetem Tangazdaságában Gödöllőn próbáltuk ki kukoricán az általunk előállított nafténsav hatását, $15 \times 10 \text{ m}^2 = 150 \text{ m}^2$ -es parcellákon. 100 m^2 -re 1 g nafténsavat adtunk, azaz 150 m^2 -re 1,5 g-ot bentonit szuszpenzióban, ugyanakkor alkalmaztunk hasonló fel-tételek mellett NPK variánst is.

A kontrollal szemben, NPK + naftén-sav alkalmazásával 84,40%-os kukoricacsó terméstöbblet-hozadékhoz jutottunk. Az NPK + nafténsav az NPK variánssal szemben 13,8% csőterméstöbbletet adott (10 mg/m^2 , azaz 1 kh-ra számítva 57,54 g nafténsav hatása).

2. táblázat

Nafténsavak szerkezeti felépítése

Név	Összegképlet	Szerkezet (cikloalifás magok)
Butánnafténsav Ciklopropankarbonsav	$C_4 H_6 O_2$	
Pentánnafténsav Ciklobutánkarbonsav	$C_5 H_8 O_2$	
Hexánnafténsav Ciklopentánkarbonsav	$C_6 H_{10} O_2$	
Heptánnafténsav Ciklohexánkarbonsav Hexahidrobenezoesav	$C_7 H_{12} O_2$	
Oktánnafténsav Cikloheptánkarbonsav	$C_8 H_{14} O_2$	

3. táblázat

Nafténsav előállítások
kihasználási százaléakai
a kiinduló nyersolaj százalékában

a) Szabadalmak	Brand-sky	Cole-man	Mait-land	Stock
b) Kitermelés	0,05	0,20	0,45	0,35

Az általunk előállított nafténsav hatását, magcsíráztatás serkentésére, petrezselyem esetében a mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Kertészeti Tanszékén NAGY tanszékvezető irányításával próbálták ki [8].

A nafténsav 0,03%-os vizes oldatában való 34 órás áztatás hatására, a magvak 47%-a csírázott ki, a kontroll 25%-os csírázásával szemben. A többtényezős kísérlet variációs elemzési adatai szerint a kezeléseknél $P=1\%$ -os valószínűségi szinten van szignifikáns különbség.

Ugyancsak a fenti Intézet vizsgálta 0,05%-os nafténsav hatását a petrezselyem csírázási erélyére [9].

A magvak 34 órás áztatása 47,3%-os csírázást adott, a kontroll 12,8%-os eredményével szemben!

1965. évben tenyészedény kísérletekkel megvizsgáltuk a nafténsavas, valamint a nafténsavas + komplex mikroelemes magkezelés hatását a paradicsom termésére. Az alábbi kezeléseket alkalmaztuk:

1. NPK (tenyészedényenként 7 kg 1 : 1 arányú talaj + homok keverékéhez 5 g pétisót + 8 g szuperfoszfátot + 3 g 40%-os kálisót adtunk).

2. NPK + komplex mikroelemes magcsávázás (az 1000 mag felületére felvitt mikroelem keverékben levő mikroelemek mennyisége 0,064 mg, DI GLÉRIA [4]).

3. NPK + nafténsavas magcsávázás (az 1000 mag felületére felvitt nafténsav mennyisége 0,13 mg).

4. NPK + komplex mikroelemes + nafténsavas magcsávázás.

A kísérleteket kilencszeres ismétléses véletlen blokkrendezéssel állítottuk be. A terméseredményeket a 4. táblázat tünteti fel. A táblázat adataiból látható, hogy a nafténsavas, továbbá a nafténsav + mikroelemes magkezelés hatására a paradicsom termése szignifikáns mértékben növekedett. A mikroelemes magkezelés hatására nem volt szignifikáns termésnövekedés megállapítható, de a termésnövekedés erősen megközelítette a szignifikáns termésnövekedés mértékét. A legnagyobb termés a nafténsav + mikroelemes magkezelés hatására keletkezett, de a termésnövekedés sem a nafténsavas, sem a mikroelemes kezeléshez viszonyítva nem volt szignifikáns.

4. táblázat

A nafténsavas és a komplex mikroelemes magkezelés hatása a paradicsom termésére

(1) Kezelés	(2) Termés	
	kg/tenyész-edény	relatív
Kezeletlen (NPK).....	0,698	100,0
NPK + mikroelemes magkezelés	0,743	106,3
NPK + nafténsavas magkezelés	0,755	108,1
NPK + mikroelemes + nafténsavas magkezelés.....	0,782	112,0
SzD ₅ %	0,047	6,7

A kísérlet folyamán megfigyeltük, hogy a nafténsavas, továbbá a nafténsav + mikroelemes kezelés hatására a paradicsombogyók átlagos súlya nagyobb volt a többi kezelésekre hatására termelt bogyók átlagsúlyánál, ezért variancia analízissel értékeltük a bogyók átlagsúlyának a különböző kezelésekre hatására bekövetkező változását. A számítás eredményeit az 5. táblázat tünteti fel.

A táblázat adataiból látható, hogy a nafténsavas, ill. a nafténsavas magkezelés hatására a bogyók átlagsúlya $P = 1\%$ -os valószínűségi szinten szignifikánsan növekedik a kontroll tenyészedenyekben termelt bogyók átlagsúlyához viszonyítva. Láthatjuk azt is, hogy a nafténsavas kezelés hatására a mikroelemes kezeléshez viszonyítva $P = 5\%$ szinten a bogyók átlagsúlya szintén növekedett. A bogyók átlagsúlya növekedésének a gyakorlati

5. táblázat

A nafténsavas és mikroelemes magkezelés hatása a paradicsombogyók átlagsúlyára

(1) Kezelés	(2) Bogyó átlagsúlya	
	g/bogyó	relatív
Kezeletlen NPK)	32,0	100,0
NPK + mikroelemes magkezelés	36,1	113,0
NPK + nafténsavas magkezelés	42,7	133,0
NPK + mikroelemes + nafténsavas magkezelés.....	40,7	127,0
SzD ₅ %	5,3	16,6
SzD ₁ %	7,2	22,5

jelentősége abban van, hogy nagyobb átlagsúlynál az első osztályú termés mennyisége is növekszik.

Gazdaságosság és technológia

A nafténsav egyik legnagyobb előnye az auxin és indolecetsav-származékokkal szemben — a rendkívüli olcsóság.

Míg az auxinok és indolecetsav származékok a legdrágább vegyszerek közé tartoznak, az általunk kidolgozott nafténsav kinyerési módszer mellett a termék ára olcsó. További előnyük a nafténsavaknak a fenti anyagokkal szemben, hogy oldatuk nem bomlékony, a hatásos és a mérgező határ egymástól távol van.

Összefoglalás

Szerzők egyike (SZÉKELY Á.) kőolajból nafténsavat állított elő. Megvizsgáltuk a kapott termék tulajdonságait és annak a magvak csírázására, valamint a kukorica fejlődésére és a termés mennyiségére gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy a nafténsav szignifikáns mértékben növeli a kukorica termését és különböző magvak csírázó képességét.

Tenyészedenyiskísérletekben megvizsgáltuk a nafténsavas, továbbá a nafténsavas + mikroelemes magkezelés hatását a paradicsom termésére és a bogyók átlagsúlyára. Megállapítottuk, hogy mindkét kezelés hatására a termés mennyisége és a bogyók átlagsúlya szignifikánsan növekszik.

Irodalom

- [1] ABDULLAEVA, K. H.: Fiziologieseszkoe obosnovenie effektivnoszti rosztovogo vsesesztva nefjanogo proizhozszenija. A.N.Azerb. SSR. Baku. 81—85. 1960.
- [2] ALEKPEROV, Sz. A. & LEBEDEVA, I. P.: Vlijanie rosztovogo vsesesztva nefjanogo proizhozszenija na aktivnoszt okoszitel novoszsztanovitel nüh fermentov v lisztjah nektorüh drevesznüh prod v uszlövijah zaszozenija. Baku. 53—55. 1960.
- [3] EDIGAROVA, N. N.: Opticeszkie szvojsztva vsesesztv tipa guminovüh kizsolt nefjanogo proizhozszenija). DAN Azerb. SSR, 13. (8). 120—128. 1957.
- [4] DI GLERIA, J.: A biológiai hatások mikroelemek együttes alkalmazásának eredménye a növények termésére. I. MTA. Agr. Tud. Oszt. Közl. 20. 321—326. 1962.
- [5] GUSZEJNOV, D. M. & EDIGAROVA N. N.: Sztimulirujessee dejsztvie organiceszkogo vsesesztva nefjanogo proizhozszenija na rosztt i razvitie rasztienij. II. k. DAN Azerb. SSR. 12. 25—30. 1955.
- [6] HRISZTEVA, A. A.: Vlijanie bitumov i vitaminov na zszizne dojatelnoszt vüszsli rasztienij. Guminovüe udobrenija teorija i praktika ih primenenija, cs. II. Gosz. izd. sz/h lit. Ukr. SSR Kiev. 3. 12—20. 1962.
- [7] HEYDE, K. A. et. al.: Potential anticancer agents. Journal Medic. Pharm. Chem. 5. (12) 1—4. 1962.
- [8] NAGY, Gy.: Humuszsav és nafténsav hatása a petrezselyemmag csírázására. Mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Közleményei. Megjelenés alatt. 1965.
- [9] NAGY, Gy.: A petrezselyemmag csírázási erélyének vizsgálata, serkentőszerekkel. Mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Közleményei, Mosonmagyaróvár. 1965.
- [10] PETERBURGSZKIJ A. V.: O vlijanii na uroszaj rasztienij guminovüh kizsolt, peregnaja i nektorüh drugih organiceszkij vsesesztv v ponizsemmüh dozah. Monografija „Guminovüe udobreni. Izd. Harkov univ. 1957.
- [11] Szabadalmak nafténsav előállításra:
a) BRANDSKY. Standard Oil Co. Amerikai szabadalom. 1.681.657. b) COLEMAN. Standard Oil Co. Amerikai szabadalom. 1.720.821. c) COLEMAN. Standard Oil Co. Amerikai szabadalom. 1.886.647. d) MAITLAND. Sun. Oil Co. Amerikai szabadalom. 1.425.882—85. e) STOCK. Szovjet szabadalom. 20239.
- [12] SZÉKELY, Á.: Humin és nafténsavak (kőolajeredetű serkentők) rokonsága és keláthatásai. OMMI Intézet Évi Beszámoló. 111—114. 1963.
- [14] SZÉKELY, Á.: Főrnávizsgálatok fényabszorpciós módszerrel. Mezőgazdasági Akadémia Közleményei Keszthely 1956.
Érkezett: 1965. június 15.

The Importance of Naphtenic Acids in Agricultural Chemistry

Á. SZÉKELY and J. DI GLERIA

National Institute of Agricultural Quality Testing
and Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences Budapest

Summary

One of the authors (Á. Székely) produced naphtenic acid from petroleum. The properties of the product obtained and its effect on the germination of seeds, development and amount of yield in maize were examined. It has been established that naphtenic acid significantly increases the crop yield of maize and the germinative faculty of various seeds.

The effect of seed treatment with naphtenic acid and with naphtenic acid + trace elements on the yield of tomato and on the average weight of berries was examined in pot experiments. It was found that as a result of both treatments the crop yield and the average weight of berries significantly increased.

Table 1. Naphtenic acids and oleic acids.

Table 2. Structural set-up of naphtenic acids.

Table 3. Utilization per cents of the production of naphtenic acid in per cent of the initial crude oil. a) Patents. b) Explication %.

Table 4. The yield of tomato as affected by treatment of the seeds with naphtenic acid and complex treatment with trace elements. (1) Treatment. (2) Yield kg/pot and relative yield.

Table 5. The average weight of the tomato berries as affected by naphtenic acid and trace element seed treatment. (1) Treatment. (2) Average weight of berry, g/berry and relative weight.

Die Bedeutung der Naphtensäuren in der Agrikulturchemie

Á. SZÉKELY und J. DI GLÉRIA

Landesinstitut für Landwirtschaftliche Qualitätprüfung und Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften Budapest

Zusammenfassung

Der eine der Verfasser (Á. Székely) hat aus Mineralöl Naphtensäure erzeugt. Die Eigenschaften des erhaltenen Produkts und dessen Einfluss auf die Keimung des Staatguts sowie auf die Entwicklung der Maispflanze und die Ertragsmenge wurden untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Naphtensäure den Maisertrag und die Keimfähigkeit von verschiedenen Sämereien signifikant erhöht.

In Vegetationsgefäßversuchen wurde die Wirkung der Behandlung mit Naphtensäure sowie mit Naphtensäure + Mikroelementen auf den Ertrag der Tomaten und das Durchschnittsgewicht der Beeren untersucht und festgestellt, dass unter dem Einfluss beider Behandlungen sowohl der Ernteertrag wie auch das Durchschnittsgewicht der Beeren sich signifikant erhöht.

Агрохимическое значение нафтенowych кислот

А. СЕКЕЙ и Я. ДИ-ГЛЕРИЯ

Государственный Институт по Контролю Качества с. х. Продукции и Научно-Исследовательский Институт Почвоведения и Агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

Резюме

Один из авторов (А. Секей) выделил из нефти нафтеную кислоту. Изучались свойства полученного продукта, его влияние на прорастание семян, на развитие кукурузы и на формирование урожая. Установили, что нафтенная кислота значительно повышает урожай кукурузы и способствует прорастанию различных семян.

В вегетационных опытах изучали влияние протравливания семян нафтенной кислотой и нафтенной кислотой плюс микроэлементы, на урожай помидор, а также на средний вес плодов помидора. Установили, что под влиянием обоих вариантов достоверно повышается и урожай и средний вес плодов.

Табл. 1. Нафтенные кислоты и оленовые кислоты.

Табл. 2. Структурная формула нафтенных кислот.

Табл. 3. Выход нафтенных кислот при их получении в % от исходной сырой нефти. а) патенты, в) процент выхода.

Табл. 4. Влияние протравливания семян нафтенной кислотой и комплекса микроэлементов на урожай помидор. (1) Варианты. (2) Урожай в кг/сосуд и относительный урожай.

Табл. 5. Влияние протравливания семян нафтенной кислотой и микроэлементами на средний вес плодов помидора. (1) Варианты. (2) Средний вес плодов, в гр/плод и относительные величины.