ELS ÀCIDS FÚLVICS AÏLLATS DELS ADOBS ORGÀNICS

J.M. Roqué
Doctor en Ciències
Departament de Química
Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Agrícola de Barcelona

RESUM

A diferència dels àcids fúlvics del sòl, el grau d'insaturació dels aïllats d'adobs orgànics és baix. També és característic llur contingut en grups carboxil. Els diagrames de relacions atómiques H/C i O/C són imprescindibles en l'estudi d'aquestes substàncies. El contingut alt de sofre en àcids fúlvics és generalment indicatiu de la presència de contaminats.

RESUMEN

A diferencia de los ácidos fúlvicos del suelo, el grado de insaturación de los aislados de abonos orgánicos es bajo. También es característico el bajo contenido en grupos carboxilo. Los diagramas de relaciones atómicas H/C frente a O/C son imprescindibles en el estudio de estas sustancias. El alto contenido en azufre en ácidos fúlvicos es indicativo generalmente de la presencia de contaminantes.

SUMMARY

The insaturation degree of fulvic acid isolated from organic wastes is low as compared to soil fulvic acids. A low carboxylic group content is characteristic, too. The diagram of atomic ratios H/C vs. O/C is indispensable for the investigation of these substances. A high sulphur content in fulvic acids often points out the presence of pollutants.

INTRODUCCIÓ

Hi ha una estreta relació entre el nivell de matèria orgànica en el sòl i la seva fertilitat. A causa de les limitades fonts d'adobs orgànics i a l'interès creixent per reciclar deixalles, l'ús de deixalles orgàniques d'origen domèstic i industrial com a adobs té potencialment interès per la necessitat d'augmentar la fertilitat i la producció agrícola i forestal, sempre i quan no continguin substàncies tòxiques.

L'interès dels àcids fúlvics, com a part de la matèria orgànica del sòl, radica entre altres raons[12] en llur participació en el moviment dels micronutrients cap a les arrels dels vegetals, perquè a causa de llur composició fàcilment complexen metalls. Les interaccions de substàncies húmiques amb pesticides, enzims o altres composts són de gran importància perquè intervenen en la inactivació dels enzims del sòl i en l'acumulació de productes artificials.

En aquesta investigació ens proposem esbrinar si hi ha diferències entre els àcids fúlvics (AF) del sòl i els aportats al sòl mitjançant adobs orgànics, en cas afirmatiu quines són i com es poden interpretar els resultats a la llum dels conceptes actualment acceptats sobre l'evolució de la matèria orgànica del sòl.

METODOLOGIA

Hom compara els AF mitjançant el càlcul del grau d'insaturació i el diagrama de relacions atòmiques H/C i O/C, semblantment a allò descrit[13] pels àcids fúlvics del sòl.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

L'examen dels valors mitjans de la composició elemental i funcional dels 14 AF de la Taula I procedents de deixalles orgàniques (fangs de depuradora, composts d'escombraries, entre altres) i de substrats contaminats (sediments propers a zones industrials)[3-6] demostra que tenen valors molt pròxims, per la qual cosa poden estudiar-se con-

juntament.

Mijançant el càlcul del grau d'insaturació hom ha pogut comprovar el caràcter alifàtic de la majoria dels AF de la Taula I. A causa de les composicions conegudes parcialment, l'interval d'insaturació d'alguns AF ha resultat ampli i aleshores el diagrama de relacions atòmiques H/C i O/C ha permès d'assignar el seu caràcter alifàtic (Figura 1). Només en tres AF (21% del total) de la Taula I hom ha pogut establir només el seu caràcter no aromàtic, restant el dubte de si es tracta d'AF alifàtics o intermedis[13].

Les rectes de la Figura 1 corresponen a les representacions límit (13) de la funció:

$$\frac{H}{C} = 1 + \frac{0.9}{b} - \frac{8\ a\ O}{7\ b\ C}$$

Hom observa l'homogeneïtat de les mostres representades quan als valors H/C, compresos entre 168 i 207; els valors d'O/C estan compresos entre 58 i 83 excepte en un AF aïllat d'un fang pel qual O/C = 127, valor pròxim als AF aïllats de productes cel·lulòsics[9]. L'homogeneïtat en els continguts de carboni i hidrògen en AF de deixalles ha estat comentada[11].

El baix grau d'insaturació d'aquests AF els diferencia clarament dels aïllats del sòl. Mentre que el grau d'insaturació mitjà dels AF del sòl és de 25-34 insaturacions per 100 carbonis, que correspon a un AF de caràcter intermedi segons la Figura 1, el grau d'insaturació resultant dels AF de la Taula I és de 0-16 insaturacions, corresponent a un AF alifàtic.

En la Taula II hom compara la composició elemental i funcional parcial dels AF de la Taula I i els del sòl. Hom ha afirmat[6], basant-se en un petit nombre de mostres, que la principal diferència entre els AF de fonts contaminades i els del sòl és el contingut elevat en mitjana dels primers en hidrògen, nitrògen i sofre i el contingut inferior en grups carboxils.

Quant al contingut en hidrògen, constatem que és el valor típic d'AF alifàtics del sòl. Hom coneix AF alifàtics procedents de dues fraccions d'un Brunizem[10], de Terra Rossa i d'un Sòl Bru[2], de Gleys[1-15], d'un Vertisòl[1], d'un sòl neutre, d'un Solod i un Solonetz[7] i de diverses fraccions d'un Podzol[14]. La diversitat d'orígens d'aquests sòls descarta la possibilitat que es tracti d'AF contaminats i per tant no ès un contingut alt en hidrogen, per si sol, indicatiu de contaminació.

Quant al contingut mitjà en nitrogen, el 14.5% dels AF del sòl en tenen en percentatges superiors al 4%. Tal és el cas d'una Sorra Bruna[2], d'un Argaquoll càlcic[3], un Andosòl, d'un humus enterrat, d'un Chernozem i d'un Criosòl[9], de Gleys[1-15] i d'un Vertisòl[1], i també de diversos Podzols[8-9]. Entre aquests AF del sòl n'hi ha de tots graus d'insaturació, des de totalment alifàtics a fortament aromàtics.

Quant al contingut en sofre hom ha descrit pocs AF del sòl amb percentatges superiors al 4%; dels referenciats fins ací només els aïllats d'un Sòl Bru i d'un Sorra Bruna[2] a Israel.

El contingut en grups carboxils dels AF aïllats de sediments és quasi el valor mitjà del corresponent als AF del sòl. Entre aquests darrers són coneguts valors compresos entre 2.3 i 4.0 meq/g, tal és el cas d'un Xerochrept[12] i de diverses mostres de Terra Rossa i Sòl Bru[2]. El valor mitjà en els AF de deixalles orgàniques és sensiblement inferior i podria ésser indicatiu dels AF d'aquest origen. Cal observar que no totes les anàlisis s'han dut a terme mitjançant el mateix mètode[4-5], la qual cosa condueix a valors que no poden interpretar-se amb el mateix criteri.

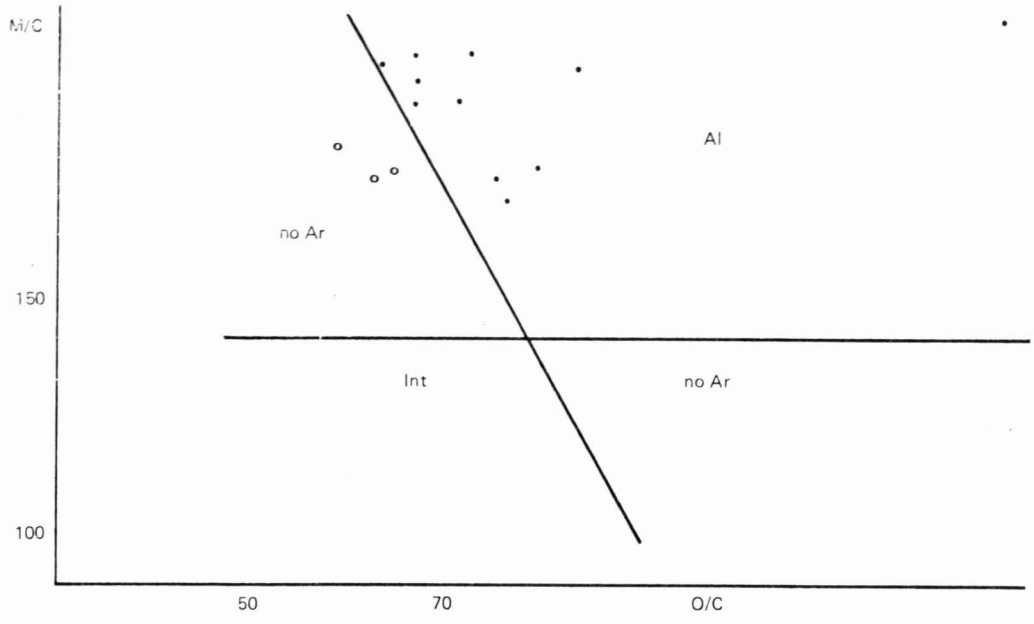


Figura 1.— **Comprovació del baix grau d'insaturació dels àcids fúlvics de la Taula I.**

TAULA I

Grau d'insaturació en àcids fúlvics de deixalles orgàniques i substrats contaminats

Origen	**%C**	**N/C × 100**	**Insaturació**	**Caràcter**
Fang	45.2	5.81	0- 7	Alifàtic
Fang	30.3	5.00	0	Alifàtic
Fang	43.8	11.7	0- 8	Alifàtic
Fang	44.54	12.1	5-23	No aromàtic
Gallinaça	44.59	4.81	5-16	No aromàtic
Compost	45.71	12.2	5-25	No aromàtic
Mesquita	44.21	9.52	6-20	Alifàtic
Fems	44.33	6.71	8-20	Alifàtic
Palla	43.94	1.58	0- 3	Alifàtic
Sediment	43.3	10.7	0	Alifàtic
Sediment	42.9	7.99	0	Alifàtic
Sediment	45.4	8.31	0	Alifàtic
Sediment	44.2	9.70	0- 4	Alifàtic
Sediment	45.8	10.7	0-13	Alifàtic

TAULA II

Composició mitjana dels àcids fúlvics del sòl comparats amb els aïllats d'altres substrats

	Sòl	Altres substrats
C	47.6	43.5
H	4.8	6.8
N	2.6	4.3
S	1.7	5.1
0	43.3	40.3
CO_2H	6.8	2.8

Elements en tant per cent
Grup funcional en meq/g.

CONCLUSIONS

Cal disposar d'un nombre més gran d'AF amb les composicions elementals i funcionals completes. No obstant això, a partir de les dades disponibles hom pot afirmar que destaquen com a característiques dels àcids fúlvics de deixalles orgàniques llur caràcter alifàtic, el contingut alt en sofre i baix contingut en grups carboxil. El fet que tots procedeixen de substrats en diferents graus de maduresa[11] i que la composició dels àcids fúlvics sigui molt homogènia indica que «les coses passen com si» (Newton) la fracció de la matèria orgànica corresponent als àcids fúlvics no evolucionés, o dit altrament en qualsevol moment de llur evolució orgànica poden aillar-se àcids fúlvics de composició mitjana marcadament constant, corresponent a compostos alifàtics.

BIBLIOGRAFIA

1. BOGDANOVIĆ, M.; TANĆIĆ, N.— *Prilog proučа vauju prirode fulvo kiselina iz humusa nekish naših zemljišta,* Arch. poljopriv. nauke, 1984, 361-373.
2. CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M.— *Chemical and physical characteristics of humic and fulvic acids extracted from soils of the Mediterranean region,* Geoderma, 1978, 20, 87-104.
3. GOH, K.M.; STEVENSON, F.J.— *Infrared Spectra of humic acids and related substances,* Soil Sci., 1971, 112, 392-400.
4. HOLTZCLAW, K.M.; SPOSITO, G.— *Analytical properties of the soluble, metalcomplexing fractions in sludge-soil mixtures: III. Unaltered anionic surfactants in fulvic acid,* Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 607-611.
5. HOLTZCLAW, K.M.; SPOSITO, G.— *Analytical properties of the soluble, metalcomplexing fractions in sludge-soil mixtures: IV. Determination of carboxyl groups in fulvic acids,* Soil Sci. Soc. Am.J., 1979, 43, 318-323.
6. KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M.— *Humic and fulvic acids as indicators of soil and water pollution,* Water Air Soil Poll., 1979, 12, 319-329.
7. KHAN, S.U.; SCHNITZER, M.— *Permanganate oxidation of humic acids, fulvic acids and humins extracted from Ah Horizons of a Black Chernozem, a Black So-*

lod and a Black Solonetz Soil, Can. J. Soil Sci., 1972, 52, 43-51.

8. KONONOVA, M.M.— *Soil Organic Matter,* Pergamon, Nova York, 1961.

9. KUMADA, K.— *Elementary composition and absorption spectra of humic and fulvic acids,* Soil Sci. Plant Nutr., 1985, 31, 437-448.

10. ORTIZ DE SERRA, M.I.; SCHNITZER, M.— *The Chemistry of humic and fulvic acids extracted from Argentine soils,* Soil Biol. Biochem., 1973, 5, 281-86.

11. RIFFALDI, R.; LEVI-MINZI, R.; SAVIOZZI, A.— *Humic fractions of organic wastes,* Agr. Ecosyst. Environ., 1983, 10, 353-359.

12. ROQUÉ, J.M.— *La química dels àcids fúlvics aplicada a l'aprofitament dels residus urbans,* Butll. Soc. Cat. Cièn., 1986, en premsa.

13. ROQUÉ, J.M.— *La insaturación en los ácidos fúlvicos del suelo,* Afinidad, 1987, en premsa.

14. SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M.— *Free radicals in soil humic compounds,* Soil Sci., 1971, 112, 392-400.

15. TANĆIĆ, N.— *Sastav i priroda humusa ritskih crnica Srbije,* Arch. poljopriv. nauke, 1976, 31-83.