

KUNGL. SKOGSHÖGSKOLANS SKRIFTER

BULLETIN OF THE ROYAL SCHOOL OF FORESTRY
STOCKHOLM, SWEDEN

Nr 31

Redaktör: Professor LENNART NORDSTRÖM

1958

SÖNDERDELINGSPROCESSER

I SUR HUMUS

*Formation of Carbon dioxide in
Raw Humus Samples.*

Av

E. OKSBJERG



STOCKHOLM 1958
EMIL KIHLESTRÖMS TRYCKERI AB

Handwritten text at the top of the page, possibly a header or title, which is mostly illegible due to fading.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.



Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or footer.

Indledning.

I nærværende arbejde fremlægges det *målemateriale*, der er grundlaget for flg. afsnit i et tidligere udkommet arbejde (17: kapitlerne 2 bb, 2 bc, 2 bd, og 2 be, altså siderne 191—196 incl.). Endvidere gives en *diskussion*, som supplerer siderne 197—201 incl. i nævnte arbejde.

Det organiske materiale, hvis CO₂-dannelse her omtales, betegnes i almindelig svensk marklærenomenklatur råhumus- eller mårlager. Min terminologi er omtalt i ovennævnte arbejde, side 135, 2. stk. Heraf vil fremgå, at jeg har valgt ordet *granmor* for granens humusdække in situ, og ordet *grantørv* for lagets »døde» materiale, d. v. s. for dele af humusdækket, hvis kontakt med den bevoksning, som har dannet dem, er suspenderet eller afbrudt.

Iøvrigt findes de af mig anvendte definitioner og termer i ovennævnte arbejde, siderne 136—149 incl., hvor de er diskuteret i lys af *Hesselmans* nomenklatur.

Af de der givne beskrivelser ses det, at *grantørv* ikke alene består af organiske stoffer af forskellig dispersitetsgrad (fra fineste kolloider til meget grovdisperse elementer), men også i højeste grad af levende væv: *en stor del af stoffet er rødder, dræbt ved prøvens udtagelse.*

Dette forhold afspejler sig på flere måder i materialets kemisk-fysiske egenskaber og indvirker sikkert afgørende på de processer og fænomener, der er beskrevet i følgende undersøgelser.

Forsøgsmotivet.

Ved basisk titrering af *grantørv* forekommer ofte stærke, sure stødpudevirkninger.

Under mit arbejde på Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles kemiske laboratorium i senhøsten 1951 kunde jeg vise, at fænomenet for en meget stor del kan forklares ved en kraftig dannelse af karbonat under basens indvirkning på de sure humusstoffer, altså en CO₂-afgivning fra disse stoffer.

Senere har jeg søgt at sætte den in vitro forekommende CO₂-fraspaltning i forbindelse med nogle iagttagelser over humusdækkets fuldstændige sønderdeling ved solbrand (17, side 230). Specielt under sydvendte skovbryn forekommer en sådan total mineralisering af jordens øvre lag på steder,

hvor overfladetemperaturen periodisk stiger til 50°—65°C samtidig med at der råder udpræget tørketilstand.

Det er da naturligt at spørge, om CO₂-dannelse, som er så karakteristisk for mikrobiologiske processer, i »tilfældet solbrand» forårsages af

- 1) særligt tørke- og varmeresistente mikroorganismer
- 2) varrestabile enzymer
- 3) rent kemiske processer

Forinden forsøgsmetoder og yderligere måleresultater fremlægges vil jeg meddele nogle data fra et af de først udførte forsøg, som forhåbentlig kan virke som en god introduktion til forsøgsplanen.

Et foreløbigt forsøg.

Principielt adskiller dette forsøg sig kun lidt fra de såkaldte, af Waks-manskolen udførte, åndingsforsøg.

CO₂-afgivelsen fra let fugtede humusprøver, som lagredes i lufttæt slut-tende henkogningsglas, måltet efter absorption i base ved titrering af denne. I nedenstående gennemgang af forsøgsmetoder er denne betegnet diffu-sionsmetode.

Skema 1. Lagring af prøve af grantørv à 40 g tørvægt i 6 døgn under tilsætning af næringsopløsning og kalk (Diffussionsmetoden).

Grantørv nr. IV <i>Rawhumus type IV</i>	mg CO ₂ absorberet <i>mg CO₂, liberated</i>		pH målt efter opvarmn. <i>pH after heating</i>
	17°—22°	35°—46° C.	
grantørv, ubehandlet <i>untreated</i>	25	420	4.0
tilsat } 50 mg K ₂ HPO ₄ added } 50 mg NH ₄ NO ₃	35	340	5.1
tilsat { 500 mg CaCO ₃ added {	105	620	6.2
tilsat { 50 mg K ₂ HPO ₄ added { 50 mg NH ₄ NO ₃ { 500 mg CaCO ₃	100	490	6.9

Forsøget viser:

- 1) at tilsætning af næringsalte giver en svag forøgelse af kuldioksydudviklingen, dog kun ved lave temperaturer.
- 2) at tilsætning af CaCO₃ forøger kuldioksydudviklingen betydeligt.

3) at der ved de høje temperaturer forekommer langt kraftigere CO₂-dannelse end ved de lave. Også på de højere temperaturtrin forøger kalken kuldioksydudviklingen.

Da lagringen er foretaget i lufttætte kamre, lukkede henkogningsglas a ¼ liter, som indeholder ca. 0.05 liter atmosfærisk ilt, vilde en CO₂-dannelse, beroende på iltning af organisk stof med atmosfærisk ilt, højst kunne andrage 0.05 liter CO₂ eller mindre end 100 mg.

Da der imidlertid forekommer dannelse af mangedobbelte mængder af CO₂ har forsøget også vist:

4) at ikke al den dannede CO₂ beror på aerob oksydation.

Diskussion.

Resultaterne i skema 1 stemmer godt overens med en række andre forsøg af samme type, som dog ikke i detaljer skal refereres her. Konklusionerne 1—4 er udformet i overensstemmelse med dette større materiale.

ad 1. Eksempler på kun svage eller ingen virkninger af næringstilførsel ved åndingsmålinger på humusprøver findes f. eks. hos Waksman & Stevens (24, side 333, tabel 9). Disse forfattere har desværre ikke beskrevet eventuelle ændringer i humusprøvernes udseende og struktur. I mine forsøg med grantørv fremkaldte næringsopløsninger nogen strukturændring (prøven bleve mere »fedtet», d. v. s. mere opkvældet og noget mørkere).

Den korte forsøgstid (6 døgn) medførte, at eventuelle mere langtidige følger af næringstilførselen ikke blev konstateret.

ad 2. En stærk stigning af CO₂-dannelsen ved tilførsel af kalk til humusjorder synes at gælde almindeligt, d. v. s. for humustyper af vidt forskellig beskaffenhed.

Fra flere sider (f. eks. Waksmans) har det været hævdet, at denne kalkeffekt både kan være af biogen og rent kemogen natur. Stigende pH medfører som bekendt ændringer af mikropopulationens sammensætning og åndingsintensitet.

Den kemogene CO₂ skulde stamme fra humussyrernes reaktion med kalkens karbonat.

En sådan proces kan naturligtvis forekomme, men har næppe større betydning for CO₂-dannelsen. Dette kan let vises ved i åndingsforsøg i stedet for kalk som base at anvende karbonatfrie forbindelser som NaOH, NH₃ etc . . .

ad 3. Med de i forsøget anvendte temperaturintervaller synes man ikke at have nået et åndingsoptimum eller -maksimum. Man undres over, at mikrofloraen i granmor er særlig aktiv ved temperaturer så høje, som de sjældent forekommer i naturen.

ad 4. Aerob CO₂-dannelse kan skyldes gæring eller termoregulerede spaltningsprocesser i de organiske stoffer.

De fleste målinger er udførte i et primitivt udrustet, privat laboratorium, og mange af metoderne vil derfor forekomme grove i forhold til nuværende teknik.

I overensstemmelse med *Morks* fremgangsmåde (15, side 205) er tørven efter udtagelse henlagt i en kølig kælder en månedstid inden forsøgenes be-

gyndelse. *Mork* fremhæver, at prøvernes udtagelse og bearbejdning medfører forbigående øgelse af CO₂-frigørelsen.

Prøvernes vandindhold.

Kun i de første forsøg er tørvægt for de enkelte prøver bestemt. Senere er prøverne afvejet i »stuetør tilstand», d. v. s. efter nogle dages henliggen i et ca 15° varmt, godt tørt laboratorium. Tørvens vandindhold viste sig da at være 40—60 %. Tørv, der var lagret en månedstid i en uopvarmet, men tør kælder, havde et vandindhold på godt 100 %. De var i alle tilfælde udtaget i høst eller vinter, altså meget fugtige i frisk tilstand.

Hvor der ikke er andet nævnt, er forsøgene udført med »stuetørt» materiale. I skema 1 er der tilsat vand eller næringsopløsning til en fugtprocent af ca. 200 er nået.

Forsøgsplan.

Undersøgelserne tilsigter at belyse de i teksten til skema 1 berørte forhold mellem CO₂-dannelse og 1) basetilsætning, 2) forsøgstemperatur og 3) biologiske omstændigheder (ilttryk, tilsætning af mikrobegifte, letale temperaturer og hydroksylationkoncentrationer).

Nedenstående forsøgsplan er ikke i overensstemmelse med arbejdets kronologiske udvikling, men mere en post festum udviklet dispositionsplan til fremlæggelse af nogle vigtigere forsøgsresultater. En mere virkelighedsnær forsøgsrapport er indleveret samtidig med nærværende manuskript.

1. *Basetilsætning* kan finde sted ved indblanding af alkalisk pulver i det stuetørre, organiske materiale (som i forsøgene, skema 1) eller ved at opslemme den afvejede materialprøve i en basisk vædske, f. eks. NaOH-opløsning.

2. *Forsøgstemperaturen* er aflæst på termometre. Temperaturer over stuetemperatur er frembragt i en simpel trækasse med en kultrådslampe installeret i hver ende. Forskellige temperaturniveauer og -gradienter kan blive prøverne til del alt efter deres placering i kassen og efter tænding af kun den ene eller begge glødelamper. Udlagte max.-min.-termometre angiver temperaturvariationer i rum og tid.

3. *Total eller partiel sterilisation* er gennemført ved tilsætning af stærke gifte eller antibiotica.

Målingen af kuldioksyd er foretaget ved diffusionsmetoder, ved gennemluftning i en kredsløbsanordning og ved måling af den afgivne kuldioksyds rumfang. I alle tre metoder er fremgangsmåden ulig for tørre prøver og for sådanne, der forekommer som opslemninger.

a. *Diffusion (modifieret Conwaymetode)*. Prøven anbringes sammen med en lille baseskål i et lukket kammer. Den i prøven dannede kuldioksyd diffunderer ud i kamret og absorberes successivt af basen. Mængden af absorberet CO₂ bestemmes (ved titrering) som differensen mellem basens styrke før og efter forsøget.

Metoden kan umiddelbart anvendes på »stuetørre» prøver, der er tilstrækkeligt porøse til, at hurtigt diffusion kan påregnes. Fugtigt materiale, f. eks. prøver

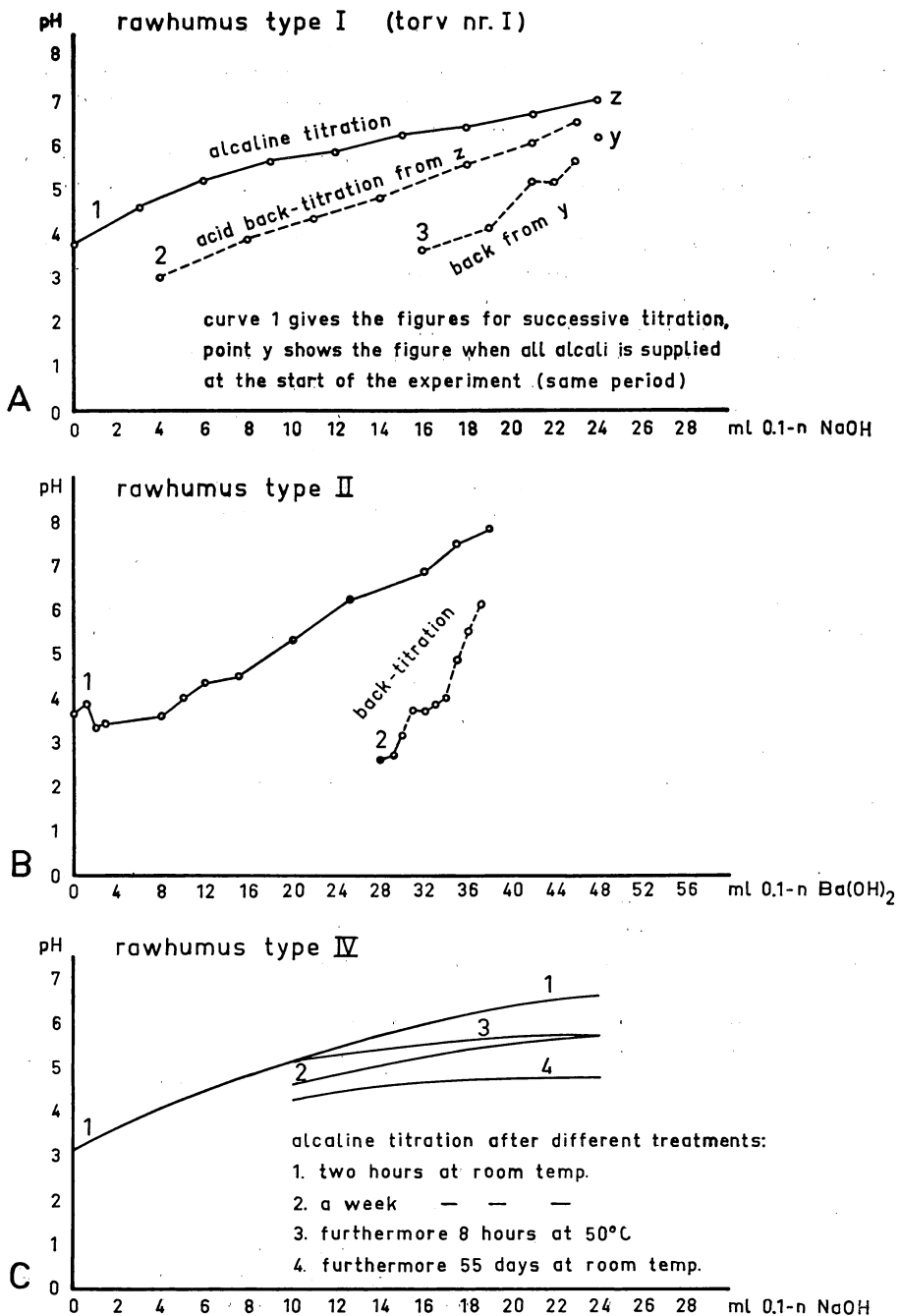


Fig. 1. Titrering i lukkede glas.
Titration in closed vessels.

opslemmede i base, tilbageholder den dannede CO_2 , dels på grund af manglende porøsitet (kvældning), dels på grund af karbonatdannelse med basen. Fra sådanne prøver må kuldioksyden *fortrænges*, inden den kan diffundere ud og måles i absorptionsbasen. Fortrængningen udføres ved til prøven at sætte overskud af syre og sørge for en hurtig lukning af diffusionskammeret.

Diffusion og absorption fremskyndes ved 1. kort diffusionsvej, 2. stærk absorptionsbase, 3. høj temperatur og 4. ensidig opvarmning af kamret, der skaber luftcirkulation i dette.

Som absorptionsbase kan ikke anvendes Ba- eller CaOH, idet de her dannede karbonater lægger sig som en hinde over basen og hindrer yderligere absorption.

Som absorptionsbase er anvendt NaOH.

Når titrering skal udføres, åbnes kammeret (mens det endnu er varmt for at undgå en efter afkøling meget stærk ind sugning i det delvis evakuerede kammer). Titrering foretages med mikroburette (Brandt Rehberg) efter at karbonat er fældet ved tilsætning af BaCl_2 . Som indikator er anvendt fenolphthalein.

En mækv. base svarer til 44,2 mg CO_2 . (milliækvivalent = mek.)

Som diffusionskamre er anvendt petriskåle, tættet med gummiringe, Conway-skåle med slebet låg, tættet med vaselin og almindelige henkogningsglas, tættet med gummiringe og klembøjler, som kendt fra husholdningskonservering. Deres egnethed til formålet er omtalt nedenstående.

b. Gennemluftning. (Tovborg Jensens kredsløbsapparat). Prøven anbringes i et cylinderglas, der kan indskydes i et kredsløbsapparat. Med en gummibold drives luften rundt i kredsløbet, hvorved prøven gennemluftes og den dannede kuldioksyd absorberes i apparatets basebeholder.

Metoden kan anvendes umiddelbart til æstuetærreæ, porøse prøver. Findes prøven som en opslemning, skal kuldioksyden fortrænges som oven nævnt ved tilsætning af syreoverskud. Dette udføres let ved i kredsløbet, foran prøven, at indskyde en beholder, hvis indhold af stærk syre trækkes over i suspensionen ved gummiboldens pumpning.

c. Volumenmåling (Scheibler-apparat). Metoden kan kun anvendes til måling af i basiske suspensioner dannet karbonat. Med denne metode er opnået udmærket overensstemmelse med forannævnte metoders resultat.

Uanset målemetode er der en principiell forskel på forsøg med »stuetørre» prøver og opslemmede prøver. I de første kan CO_2 -dannelsen måles successivt, idet forsøget blot suspenderes medens titrering foregår. Derefter fortsætter forsøget med samme prøve. Måling af dene i opslemmede prøver dannede kuldioksyd forudsætter en stærk syrning, og forsøget kan ikke fortsætte med samme prøve.

Sammenligning af metoder.

Baseopslemmede tørveprøver.

Der fremstilledes 4×6 identiske baseopslemninger i tilproppede cylinderglas. Prøverne var taget af en tørv, nr. IV, og henstod 1 døgn ved 35° Celsius. Udover prøverne målttes 4×4 blindværdier. Som det fremgår af nedenstående oversigt målttes kuldioksydfra spaltningen både ved diffusion og ved gennemluftning. Den sidste foregik naturligtvis ved stuetemperatur, den første ved 50°C i varmekassen, og det sås til, at diffusionen var løbet til ende inden målingen.

	CO ₂ frigjort fra suspensionen efter syrning, pr. g lufttørt materiale	
	mækv. (= mek.)	
	tørveprøve	tørveprøve
Diffusionsmetode:		
i petriskåle	0,09	0,03
i Conwayskåle	0,10	0,003
i henkogningsglas	0,11	0,01
Gennemluftning	0,16	0,03

Spredningen om de angivne gennemsnitstal for prøver og også for blindprøver var størst for petriskålene, mindst for gennemluftningsmetoden. Denne sidste fremgangsmåde giver altså det mest fuldstændige billede af CO₂-dannelsen. Den har en høj, men ret konstant blindværdi.

Analyseværdier efter diffusionsmetoder bliver endnu mindre ved diffusion ved lavere temperaturer.

Stuetørre prøver.

Også for stuetørre prøver gav diffusion i petriskåle slet reproducerbare resultater. Conwayskålene er for små til at prøver af passende størrelse kan anvendes. De i det følgende anførte forsøgsresultater stammer derfor udelukkende fra diffusion med henkogningsglas som kammer eller fra gennemluftningsmålinger.

Petriskålenes gummilukke kunde åbenbart ikke bringes til at slutte fuldstændigt.

Karbonatdannelse i basiske suspensioner af grantørv.

Nedenstående forsøg har som formål at måle den CO₂-mængde, der dannes i grantørv under basisk påvirkning og at jævnføre denne størrelse med den pH-ændring, der foregår i suspensionen under lagringen.

Titrekurver.

Fremgangsmåder og de almindelige fænomener i forbindelse med elektrometrisk titrering af grantørv er beskrevet i mit tidligere arbejde (17, side 188—191).

Tørvematerialet fra forskellige mortyper har hver sin titrekurve. Til forsøgene i fig. 1 er anvendt tørvne, nr. I, II og IV i forsøgene henholdsvis 1 a, 1 b og 1 c.

Titrerbasen er, som det ses af figuren, 0.1 normal.

I fig. 1 a betegner punkterne z og y reaktionstal for en opslemning af 5 g lufttørt materiale af tørv nr. I efter at 2.4 mek NaOH er tilsat på to måder, nemlig (z) ved succesiv tildrypning af portioner på 0.3 mek. base og hen-

stand til konstant pH-værdi og (y) ved tilsætning på en gang af 2.4 mek. base og henstand indtil forsøg z er afsluttet. Ved begge titrermåder var glassene tilproppede under lagringen.

Kurverne 1 og 2 angiver pH-målingen efter syretilsætning med udgangspunkt i henholdsvis z og y. Det ses, at kurverne for frem- og tilbagetitrering ikke falder sammen. Fænomenet kaldes her hysteresese. Hysteresesen er kraftigst for behandling y.

CO₂-dannelsen er bestemt ved gennemluftning og er størst for behandling y.

I alle reproducerbare eksperimenter med NaOH som base svarede 1) en større baseneutralisering til 2) en større hysteresese og 3) til en større CO₂-dannelse.

I fig. 1 b ses et eksempel på, at stærk hysteresese også kan fremkaldes af andre forhold end CO₂-dannelse. Til titrering er anvendt 0.1 n BaOH med en svag tilsætning af BaCl₂. Kurven for fremtitrering er uregelmæssig og hysteresesen særlig kraftig. Værdierne gælder 5 g lufttørt materiale af tørv nr. II, som for titrering med NaOH og BaOH, bortset fra sidstnævntes uregelmæssigheder ved små basetilsætninger, viste samme fremtitreringskurve og samme CO₂-dannelse. Jeg har ikke søgt at give nogen forklaring på baryumjonens virkning. (Kan skyldes opløselighedsforhold).

I fig. 1 c er pH-måling foretaget i prøver a 5 g lufttørt materiale af tørv nr. IV efter at de anførte basemængder er tilsat og opslemningerne har henstået i lukkede beholdere:

kurve 1: et par timer ved stuetemperatur

kurve 2: en uge ved stuetemperatur

kurve 3: yderligere 8 timer ved 50°C, og

kurve 4: herudover 55 døgn ved stuetemperatur.

Kurve 1 omfatter basetilsætning fra 0 till 2.4 mek., kurverne 2, 3 og 4 basetilsætninger fra 1.0 til 2.4 mek.

Fig. 1 c viser meget smukt, at tørvens baseneutralisering er afhængig af reaktionstid og -temperatur.

CO₂-dannelsen i de behandlede prøver, 8 stk. med basetilsætninger fra 10 til 24 ml 0.1 n NaOH var fra 0.65 til 0.85 mek. pr. g. lufttørt materiale, stigende med stigende basetilsætning, jfr. nedenstående skema 1, forsøg nr. 5.

Basisk lagring ved højere temperaturer.

Disse forsøg adskiller sig fra titreringerne kun derved, at de tilproppede opslemninger er lagret ved varmpåvirkning.

Skema 2. CO₂-dannelse og baseneutralisering i prøver af tørv nr. IV.

forsøg nr. experiment no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Til suspensionen er anvendt mækv. NaOH ... <i>suspended in mek NaOH</i>	1.2	2.4	4.8	8.0	2.4	8.0	2.4	2.4	2.4	2.4
stofprøve g <i>g airdry matter</i>	5	5	5	5	5	10	2	2	2	2
Reaktionstid <i>reactions period</i>	24 h	24 h	24 h	24 h	§)	15 m	2 h	5 h	10 h	10 h
Reaktionstemp. <i>storage temperature</i>	35°	35°	35°	35°	§)	20—100°	65°	65°	65°	65°
CO ₂ frigjort ved syring: mækv. <i>mek CO₂ produced</i>	1.12	2.05	2.2	2.9	4.3	7.9	0.6	0.6	0.6	0.5
pH ved forsøgets afslutning <i>pH at the termin. of the experim.</i>	5.2	5.8	9.2	11.2	4.8	6.9	7.9	7.8	ikke målt	not meas.

§ i forsøg 5 er prøverne lagret ca. 70 dage ved stuetemperatur og yærligere 8 timer ved 50° C.

I skema 2 er forsøg 5 identisk med det i fig. 1 c beskrevne. Forsøg 6 blev udført i en destillationskolbe (jfr. 17, side 208—209). Forsøg 10 udførtes for at kontrollere de lave værdier i forsøgene 7, 8 og 9. Forsøg 10 udførtes med Scheiblerapparat, de sidstnævnte ved gennemluftning.

Bortset fra forsøgene 6 og 10 er altså alle CO₂-målingerne udført ved gennemluftning.

Sammen med fig. 1 c viser skema 2, at CO₂-dannelsen ved basisk lagring af grantørv afhænger af 1) basetilførslen, 2) lagringstemperatur og 3) lagringstid og at store CO₂-dannelser følges med kraftig neutralisering af basen. Derimod siger de udførte forsøg kun lidt kvantitativt om sammenhængen mellem disse størrelser.

Udover forsøgene med grantørv nr. IV er der udført målinger af ovennævnte relationer i tørvne nr. I, II og III, som viser at der er meget stor forskel mellem tørvnes kemiske egenskaber.

For tørv nr. IV foreligger der en del målinger udover de i skema 2 anførte. CO₂-dannelse pr. g lufttørt materiale andrager fra 0.15 til 0.85 mek. alt efter forsøgsomstændighederne.

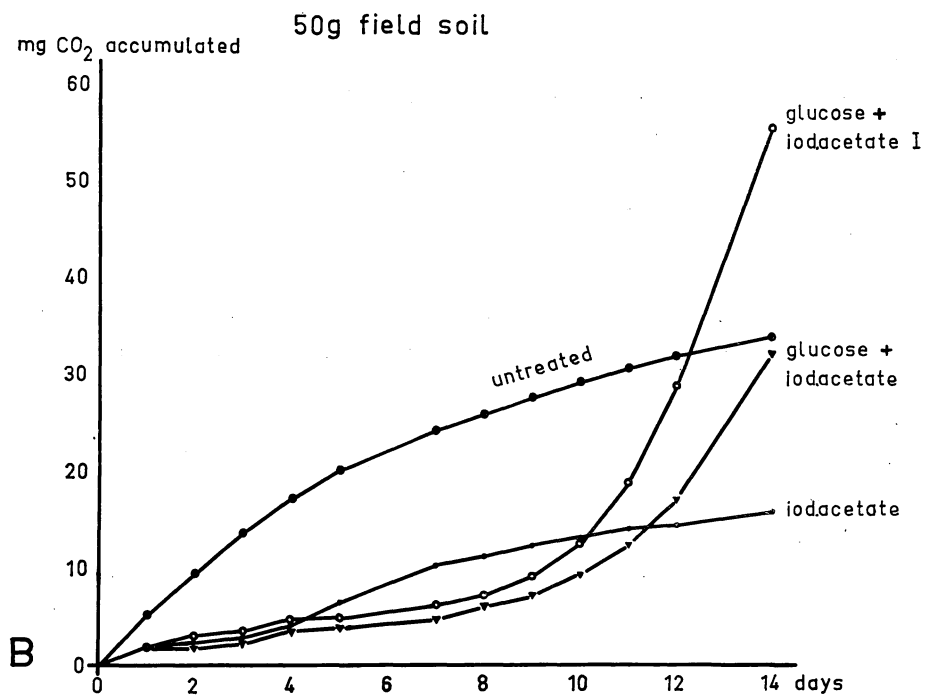
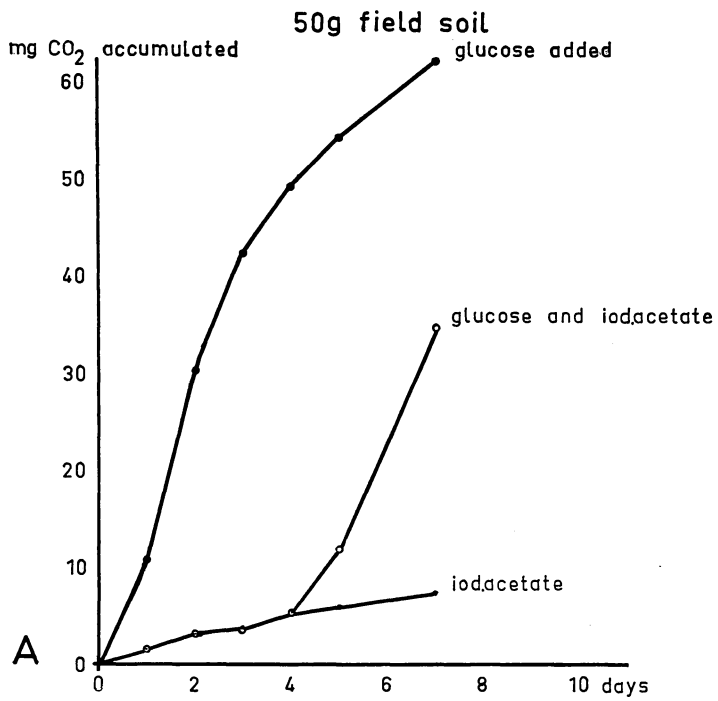


Fig. 2. Forklaring i teksten.

CO₂-dannelse i grantørv uden basisk påvirkning.

Formålet med disse forsøg var at belyse kuldioksyddannelsens afhængighed af 1) temperatur, 2) prøvens fugtighed og 3) mikrobiel virksomhed. Sidstnævnte undersøgtes ved at sterilisere visse prøver.

I et forsøg målt ved gennemluftning CO₂-dannelsen i tørveprøver, der i cylinderglas var opslemmet i stærk sublimatopløsning:

prøver: 2 g lufttørt materiale

temperatur: 50°C.

prøven tilsat:

		mek. CO ₂ dannet ialt efter			
		timer:	4	26	48
10 ml vand					
10 ml mættet			0.13	0.32	
HgCl ₂ -opløsning				0.51	
intet (tør lagring)			0.15	0.31	0.59

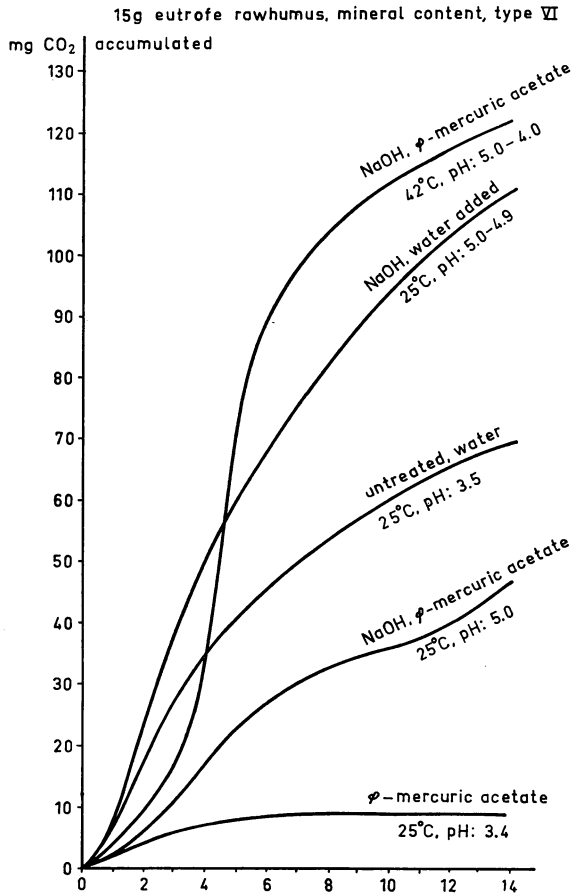
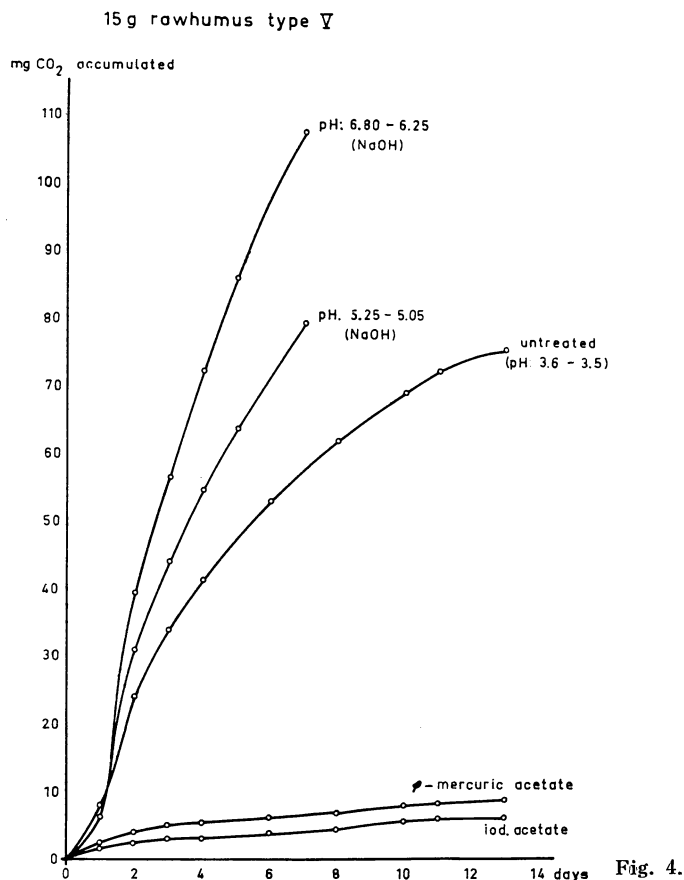


Fig. 3.



Det ses, at der i en sterilt lagret tørveprøve forekommer en meget stærk kuldioksyddannelse, som ikke skyldes tilført fugtighed, idet der ikke var forskel på værdierne i den fugtede og den tørre prøve.

Den større værdi i sublimatepslemningen kan tænkes til dels at skyldes den med saltet fremkaldte pH-sænkning i tørveopslemningen. pH i den vandige opslemning var 4.0, i sublimatepslemningen 3.6. En syring af den vandige opslemning gav en lidt højere værdi omkring 0.40 for pH på 3.5.

Med henblik på anlæg af nogle diffusionsforsøg undersøgtes kuldioksyddannelsen ved stuetemperatur fra tørre og fugtige prøver (diffusionskammer: henkogningsglas):

temp. 21°C.

fugtige (120 % vand)	1.1	mek	CO ₂	pr.	uge
tørre (50 % vand)	0.8	»	»	»	»

Prøverne var 5 g lufttørt materiale og har pr. g dannet omkring 0.2 mek CO₂ pr. uge ved stuetemperatur, omtrent samme mængde som i ovenstående forsøg er dannet på et døgn ved 50°C. Forsøget tyder på, at tilsætning af fugtighed øger CO₂-dannelsen ved stuetemperatur, men næppe ved højere varmegrader.

I nedenstående skema 3 er angivet kuldioksydmålinger ved diffusion i henkogningsglas. Glassene var placeret i varmekasse og var udsat for en temperatur af 50—65°C. Glassene er åbnet og baseskålene udtaget til titrering fire gange. Ved disse lejligheder er glassenes placering i varmekassen ændret, således at alle glas har fået omtrent samme varmepåvirkning.

Skema 3. Lagring af 5 g grantørv under forskellige forhold.

Lagringsperiode <i>Periods of measurement</i>				I			II		III		IV	
prøvens tilstand nr. <i>state of sample no.</i>	Tilsat ml <i>ml added</i>		CO ₂ fri- gjort, mækv. mek CO ₂ pro- duced	lag- rings- timer <i>stor- age hours</i>	CO ₂ pr. tm CO ₂ /h	CO ₂ frigjort <i>mek CO₂</i>		CO ₂ frigjort <i>mek CO₂</i>		CO ₂ frigjort <i>mek CO₂</i>		
	H ₂ O	HgCl ₂ <i>satur. sol.</i>				ialt mækv. <i>total</i>	pr. tm mækv. <i>pr. hour</i>	ialt mækv. <i>total</i>	pr. tm mækv. <i>pr. hour</i>	ialt mækv. <i>total</i>	pr. tm mækv. <i>pr. hour</i>	
tør <i>dry</i>	1	0	2.95	14	0.21	1.89	0.21	1.35	0.16	1.20	0.05	
	2	0	1.54	6	0.26	1.90	0.12					
	3	0	2.14	13	0.16	misslykket <i>failed</i>						
våd <i>humide</i>	4	10	2.10	13	0.16	misslykket <i>failed</i>						
	5	10	misslykket <i>failed</i>			2.90	0.20	1.55	0.18	0.80	0.03	
	6	10	3.31	13	0.25	1.17	0.12					
steril <i>sterile</i>	7	0	3.32	13	0.26	misslykket <i>failed</i>						
	8	0	3.20	13	0.25	1.77	0.18	1.30	0.15	0.20	0.01	
	9	0	misslykket <i>failed</i>			3.80	0.27					
blind <i>blanks</i>	10	0	0.20	13	0.02	0.36	0.04					
	11	0	0.00	14	0.00	0.05	0.01					
	12	0	0.11	6	0.02	0.04	0.0					

De høje blindvordier kan skyldes dekomponering af gummipakninger.

Som ved tidligere forsøg viste kuldioksyddannelsen sig uafhængig af sterilisationen, når lagring sker ved temperaturer, der er høje i forhold til de i naturen forekommende. Forsøgene giver et indtryk af kuldioksydafspaltningen forløb: I de første timer er den ved ca. 60°C ca 0.04 mek/time, for

efter 30—35 timers forløb og efter en produktion af ca. 1.2 mek at falde til meget små værdier, af blindanalysernes størrelsesorden.

Forsøget i skema 1 viste, at ikke al den dannede CO_2 er en følge af kulstofforbindelsers iltning med »atmosfærisk ilt». Også forsøgene i skema 5 er foretaget i $\frac{1}{4}$ liters glas, hvor iltindholdet er 0.05 liter og den dertil svarende, højst mulige CO_2 -dannelse som følge af aerob iltning er 0.05 liter CO_2 , der ved stuetemperatur svarer til $\frac{1}{500}$ mol eller ca 90 mg.

Angivet i milliækvivalenter er den øvre grænse for aerob CO_2 -dannelse ca. 4, og en sådan CO_2 -dannelse er ikke forekommet i forsøget, skema 5.

Dette spørgsmål er derfor undersøgt ved at anbringe 40 g materiale i et halvliters henkogningsglas og sætte 3 baseskåle med ialt 24 mækv. base ned ved prøven. Ved opvarmning til 65°C gav prøven i 6 timer 11.3 mækv. CO_2 og en tilsvarende prøve ved samme temperatur i 10 timer gav 15.2 mækv. CO_2 .

Det blev ikke undersøgt, om glassenes iltindhold var formindsket. Tidligere forsøg, som ikke nærmere er omtalt her, viste større CO_2 -dannelse i lukkede beholdere, hvor iltrykket var øget ved tilsætning af brintoverilte og brunsten, som ikke rørte ved humusprøverne, end i beholdere, hvor iltindholdet var normalt.

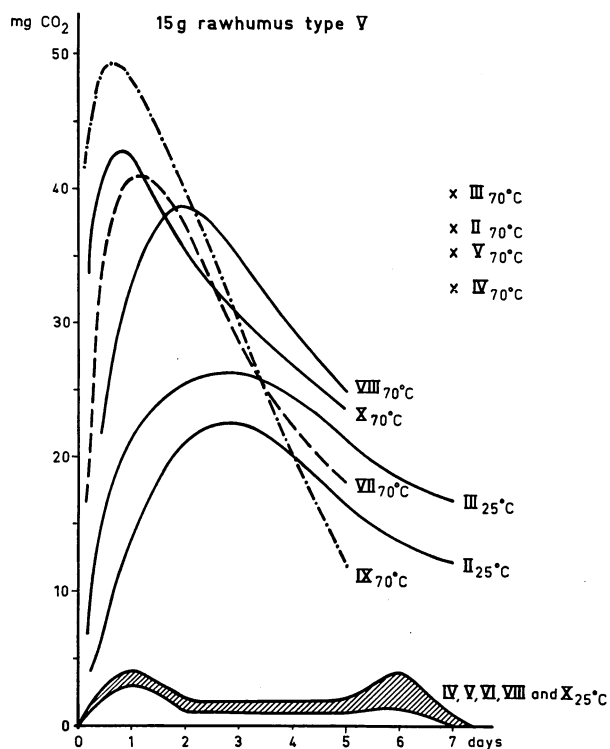


Fig. 5.

I de her omtalte forsøg er CO₂-dannelse ved opvarmning af tørre prøver (skema 5) fortsat indtil processens ophør med en samlet dannelse af ca. 1.2 mækv. Derimod er det ikke undersøgt, om opvarmning af suspensioner (i vand eller base) medfører, at CO₂-dannelsen aftager under lagringen således at der også ved denne behandling forekommer en grænse for kuldioksyddannelse pr g. De højeste resultater for basisk opslemning er 0.8 mækv. for råhumus IV, og dersom dette er den højst opnåelige kuldioksyddannelse i råhumussuspensioner, kan merproduktionen af CO₂ ved tør opvarmning skyldes den bedre ilttilgang.

CO₂-måling i respirationskolber.

Respirationskolbernes indretning og målemetoden er beskrevet af PETERSEN 1926 (18). Metoden hviler på diffusionsprincippet.

Som *forforsøg* udførtes sammenlignende målinger af CO₂-dannelsen i lufttørre prøver blandet med CaCO₃ og prøver opslemmede i ækvivalente mængder kalkvand, Ca (OH)₂ og NaOH, førstnævnte målt ved diffusion i respirationskolber, sidstnævnte to behandlinger ved gennemluftning.

Værdierne efter 2 døgn og efter 14 døgn ved stuetemperatur var størst i de basiske opslemninger. Efter 14 døgn ved stuetemperatur blev prøverne opvarmet i 3 × 10 timer til 60°C.

Herefter var den samlede CO₂-produktion omtrent lige stor ved alle tre basebehandlinger, nemlig ca. 0.9 mek.

Følgende forsøg (fig. 2—5) er alle udført i *respirationskolber* og havde som formål at undersøge CO₂-dannelsens afhængighed af temperatur, base-tilsætning og sterilisation. De angivne værdier er gennemsnit af 2—4 prøver. I fig. 2—4 er kurverne udtryk for en successiv akkumulering af målt CO₂, i fig. 5 angiver kurverne CO₂-produktion pr. døgn.

I fig. 2 a er prøven 50 g *agerjord* (Virumgård), som er fugtet med glucose og/eller jodeddikesyreopløsning så indholdet af disse stoffer blev:

0.01 % jodeddikesyre
eller glucose + jodeddikesyre i nævnte koncentrationer

Glukoseprøven har en meget stærk CO₂-dannelse (angående ubehandlet kontrolprøve se fig. 2 b), giftprøven en meget lav kuldioksyd dannelse, hvilket tyder på, at den beskrevne proces er af enzymatisk natur. Den prøve, der både har fået mikrobenering og mikrobegift, viser de første 4 døgn en stærk åndingsdepression, men senere synes jodacetatets giftvirkning at være ophævet.

I fig. 2 b er forsøget med *agerjord* gentaget, dog således at der i stedet for den rene glucoseprøve er undersøgt en ubehandlet prøve, naturligtvis fugtet

med lige så meget vand, som de øvrige prøver har fået ved tilsætning af de respektive gift- og næringsopløsninger.

Også her formår mikrobegiften stærkt at reducere CO₂-dannelsen i ubehandlede og glukoseberigede prøver. I sidstnævnte standser dog giftvirkningen efter 7—8 døgn.

Af fig. 3 fremgår, at giftstofferne jodacetat og fenymerkuriacetat i hele forsøgsperioden lammer CO₂-dannelsen i *prøver af grantørv V*, medens tilsætning af NaOH meget stærkt fremmer processen. De basebehandlede prøver viste stærk, hvidlig svampevegetation. Prøvernes start- og slut-pH er anført.

Fig. 4 omfatter en kombination af faktorerne 1) basetilførsel, 2) temperatur og 3) sterilisation for *prøver af grantørv VI*, en bedre mor med nogen opblanding fra mineraljorden.

Forsøget viser, at fenymerkuriacetat lammer CO₂-dannelsen i humusprøver, dersom disse ikke bliver tilført base eller udsættes for høj temperatur. I basiske prøver ved stuetemperatur reducerer giften kuldioksydfraspaltningen, hvilket viser, at processen også her for en stor del er af enzymatisk natur.

Det mest omfattende sterilisationsforsøg, her med *grantørv V* er oplagt grafisk i fig. 5. Kurverne giver CO₂-dannelse pr. døgn eller denne størrelse, beregnet som 24 gange målte timeværdier.

Forsøget omfattede flg. behandlinger:

- II. Tørv + vand
- III. Tørv + NaOH (til en start-pH af 7.0)
- IV. Tørv + fenymerkuriacetat
- V. Tørv + base + gift
- VI. Tørv + base + kombineret gift (fenymerkuriacetat + jodacetat)
- VII. Tørv + vand
- VIII. Tørv + mættet sublimatvand (HgCl₂ sat.)
- IX. Tørv + base
- X. Tørv + base + mættet sublimatvand.

En forsøgsrække med II, III, IV, V, VI, VIII og X løb i 7 døgn ved 25°C, målingerne ses i fig. 5. Af grupperne II, III, IV og V blev efter 6 døgn udtaget et glas, som stod ved 70°C under det syvende døgn. Disse varmede prøvers værdier er angivet som kryds i fig. 5.

En forsøgsrække med behandlingerne VII, VIII, IX og X løb ved 70°C i fem døgn. I løbet af første døgn foretoges 3 målinger som ligger til grund for tegningen af kurvernes forløb i fig. 5. Efter 5 døgn placering i varmeskab sættes prøverne et døgn ved 25°C. I dette sidste døgn var CO₂-fraspaltningen ikke målelig.

Når respirationskolberne skal sættes ved så høje, temperaturer som 70°C, må der dannes en ventilation ved propperne. Dette blev i de refererede forsøg gjort på forskellig måde med baseopløsning i »vandlåskonstruktioner». Blindprøverne blev i disse forsøg ret store, men da forsøgene er reproducerbare, tør kurveforløbet i fig. 5 i store træk accepteres som udtryk for de forskellige behandlings virkning.

I tørv af typisk hedegrøn, altså af næsten mineralfri mor, kan mikrobe-gifte næsten totalt lamme CO₂-fraspaltningen, selv ved tilsætning af base til pH 7, (her er naturligtvis tale om start-reaktionstallet, slutreaktionstallet blev ikke målt).

Uanset gifttilførsel foregår der imidlertid ved højere temperaturer en kraftig kuldioksyddannelse.

Til slut blev gennemført to forsøgsrækker med tilsætning af antibiotica og organiske gifte. Heraf fremgik det, at aureomycin og penicillin i blanding kunde udelukke CO₂-dannelse i 2—3 døgn, medens penicillin alene kun lammede åndingen i 1 døgn. Af disse forsøg fremgik det også, at pH-faldet i lagringsperioden efter basetilsætning blev mindre, når åndingen suspenderedes. Da nogle vigtige måledata er forlagt, kan jeg dog ikke dokumentere disse resultater. Det samme gælder en konstatering af CO₂-fraspaltning i merkuriforgiftede suspensioner af tørv med start-pH på ca. 10.5.

Resumé.

De fænomener, der kan iagttages i morprøver in vitro har formentlig ret ringe sammenhæng med det »levende» morlags livsytringer, idet bl. a. de mange dværgrødder, som er en betydelig del af morlagets materiale, er dræbt. Derimod kan de in vitro iagttagne processer ventes at stemme overens med grantørvens kemiske forhold efter at forbindelsen til granbevoksningen er suspenderet, f. eks. efter foryngelseshugst.

Stødet til nærværende undersøgelser blev givet af nogle iagttagelser over CO₂-dannelse ved basisk titrering af tørv og en formodning om, at denne CO₂-dannelse kan være en del af forklaringen på fuldstændig sønderdeling af grantørven ved solbrand (se indledningen).

I fig. 1 er gengivet nogle titrerkurver, som viser tørvens store sure stødpude samt en kraftig hysteres (se teksten).

Begge disse fænomener synes forbundet med CO₂-dannelse i den basiske tørveopslemning.

Af de i skemaerne 1, 2 og 3 anførte forsøgsresultater fremgår det, at CO₂-dannelse i tørveprøver i hovedsagen er undersøgt ved

1. prøvens opslemning i vand eller baseopløsning, hvor CO₂-dannelsen er målt ved gennemluftning, og

2. lufttørre eller letfugtede prøvers anbringelse i

a) henkogningsglas eller

b) respirationskolber efter PETERSEN (1926) som diffusionskamre.

Af de nævnte skemaer ses, at CO_2 -dannelsen fremmes af 1) basetilsætning, 2) temperaturøgelse og i visse tilfælde af 3) vandtilførsel. Da der i sluttede kamre kan dannes mere CO_2 end svarende til den tilstedeværende totale iltmængde, må kuldioksyddannelsen til dels bero på anaerobe processer. Disses tilstedeværelse er dog kun konstateret ved så høje temperaturer som 40—70°C.

Af skema 2 ses, at der består et simpelt forhold mellem CO_2 -dannelsen og baseneutraliseringen i suspensionen. Ved *korttidssforsøg* (alle forsøg undtagen nr. 5) er der intetsteds dannet flere ækvivalenter kudioksyd end de tilførte baseækvivalenter. Jo større kuldioksyddannelse des større baseneutralisering.

Den største kuldioksyddannelse, der forekommer er 1.2 mek. pr. g lufttørt tørvemateriale, d. v. s. pr. 0.7 g tørstof, svarende til et tørstofftab af 30 mg på 700 mg eller ca. 4 %.

Virkningen af *sterilisation* fremgår af skema 3 og figurerne 2—5.

Stærke mikrobegifte som sublimatvand, fenylmerkuriacetat og jodacetat reducerer eller udelukker kuldioksyddannelsen ved stuetemperatur, men synes virkningsløse ved høje temperaturer. I prøver af almindelig grantørv fra hedeblader kan disse giftes virkning ikke ophæves ved basetilsætning.

Til sammenligning er undersøgt forholdene i nogle agerjordsprøver og i en mere mineralholdig grantørv. Her ophæves virkning af acetatgiftene efter nogle døgn forløb, og deres virkning mindskedes stærkt ved basetilsætning og temperaturforøgelse.

Virkningen af antibiotica på tørveprøvers CO_2 -fraspaltning er ret kortvarig.

Konklusionen af ovenstående må være, at den ved stuetemperatur stedfindende kuldioksyddannelse for en stor del beror på såkaldte respirationsprocesser, og altså er af enzymatisk natur.

Figurerne 2—5 bekræfter formodningen om en øvre grænse for kudioksyddannelsen ved korttidssforsøg. Heller ikke her forekommer summatal højere end 1 mek eller 22 mg CO_2 pr. g lufttørt materiale. Sammen med skema 2 tyder fig. 5 på, at stærk forcering af CO_2 -fraspaltningen medfører hurtig aftagen af processen.

Diskussion.

Udover de af mig anvendte, ret simple målemetoder findes i litteraturen beskrivelser af langt elegantere (9, 10 og 14), som kunde have haft betyde-

ning for mine undersøgelser, medens anvendelse af andre (3) lå uden for min økonomiske mulighed. Med mine undersøgelser begyndelse i 1949 var jeg iøvrigt kun orienteret i den forstligt prægede jordbundslitteratur.

CO₂-dannelsens temperaturafhængighed.

Over det af MORK 1938 publicerede arbejde (15) har jeg samtidig med nærværende manuskript til Kungl. Skogshøgskolan indleveret en større bearbejdelse af forsøgsresultater for at søge en jævnføring med mine. Af denne oversigt skal jeg her blot omtale nogle hovedpunkter:

1. CO₂-dannelsen stiger stærkt med stigende temperaturer, navnlig i forsøgstidens første perioder.

2. Den løbende CO₂-dannelse falder med fremadskridende lagringstid. For mere oligotrofe humustyper er faldet stærkest ved høje lagringstemperaturer (undersøgelsesinterval 10°—30°C) og værdierne tyder på en fælles, endelig summaværdi af CO₂-afgivelse.

3. Iøvrigt er værdierne størst for eutrofe humustyper.

4. CO₂-dannelsen kan ikke opfattes som et eentydigt udtryk for »biologisk aktivitet». Ved høje temperaturer er der f. eks. ingen sammenhæng mellem CO₂-dannelse og N-frigivelse og specielt er der ingen relation til nitrifikation.

Koepf (10) viste, at CO₂-dannelsens temperaturafhængighed følger van't Hoff's lov, at altså Q₁₀ ligger mellem 2 og 3, dog svagt aftagende med stigende temperatur. Endnu ved 40°C, som var den højeste undersøgte temperatur, var kurven stærkt stigende med en Q₁₀ på over 2. Han konkluderer, at enhver termogen øgelse af CO₂-udskillelsen bevirker en senere mindskelse.

Andre undersøgelser (19, 25) tyder på, at der i henseende til et sådant tilbagefald i kuldioksydfraspaltning efter forekomsten af høje temperaturer må skelnes mellem korttids- og langtidsforsøg. Mine forsøg tyder på, at der også må gøres den reservation, at der ikke ved varmebehandlingen dannes nye labile kuldioksydkilder. (jfr. også 3)

Feltforsøg (4 og 6) er uegnede til at demonstrere åndingens temperaturafhængighed, idet effekten let »skjules» af den hæmmende virkning af *fugt*mangel eller af vandmættede jorders *ilt*mangel.

CO₂-dannelsens pH-afhængighed.

Schachtschabel (19) demonstrerer in vitro meget stærk virkning af tilførte baser, navnlig i forsøgstidens første tre måneder. Det synes som om basens virkning består i, at visse labile stoffer aktiveres og spaltes, *hvor* efter åndingen er ret uafhængig af pH. Shoreys og Bremners undersøgelse er tidligere refereret (17).

I feltforsøg (5) ses det, at kalkede parceller vel i det første af forsøgstidens tre år havde størst ånding, men at senere de største værdier fandtes i parceller med stadig lavere kalkningsgrad.

(Resumé). *Både temperatur- og basevirkning synes først og fremmest at bestå i en spaltning af visse labile kuldioksydkilder, hvis mængde er stærkt begrænset.*

Sammenhæng mellem en jords CO₂-dannelse og dens tritrercurve.

Bidrag til dette fænomens belysning har jeg i den af mig gennemgåede litteratur kun fundet i Mattsons arbejder (citerede i 17). Mattson søger forklaringen af titrerkurvernes form for humusstoffernes vedkommende i dannelse af »acidoider». For grantørvens vedkommende mener jeg, som det fremgår af foranstående forsøg, at have vist, at det som acidoid virkende stof for en stor del er H₂CO₃.

Er CO₂-dannelsen et godt udtryk for jordens biologiske aktivitet?

I nedenstående arbejder er processen sat i forhold til jordens 1) katalaseindhold, 2) livsytringer efter partiel sterilisation og 3) antibioticas virkning.

1. Saccharaseaktiviteten er (12, 13) størst i jorder med stort indhold af »næringshumus» (d. v. s. labilt humus). Seeger finder (22) en stærk pH-afhængighed for enzymatisk spaltning af kulhydrater til CO₂, men viser at enzymerne inaktiveres helt ved dampsterilisation. Han finder ingen sammenhæng mellem enzyemmængde og CO₂-dannelse. Samme hovedresultat fremgår af foranstående forsøg, at have vist, at det som »acidoid» virkende at jordens indhold af kulhydratnedbrydende enzymer er ret konstant gennem en vækstperiode, hvorimod CO₂-dannelsen varierer stærkt.

2. Efter dampning er (11) enzyforekomsten ringe og regenerationen foregår langsomt, hvorimod CO₂-dannelsen viser relativt høje værdier. Schmidt (21) viste, at dampningen frigør en del ammoniak, som imidlertid ikke nitrificeres og at »kogt jord» har en høj CO₂-fraspaltning, som imidlertid øger betydeligt, når den podes med ubehandlet mikroberig jord (høj mikrobeånding ved det høje indhold af labile humusstoffer ?).

3. Antibioticas virkning på jordprøvers ånding er som regel følelig, men kortvarig, (16). Inaktivering kan skyldes disse stoffers reaktion med tunge metaller og Mn (1) eller rigelige mængder af kolloider (26). Manganets interaktion er beskrevet af Bromfield (2). Grantørven indeholder ofte store mængder mangan (17, tabel 5), og naturligtvis mange kolloider. Humuskolloider indeholder vækststoffer af form som phenoksyeddikesyrer, hvis reaktion med antibiotica er beskrevet af Steenson (23).

En del af Antibioticas virkning synes at bestå i en lammelse af enzymer-

nes oksydative egenskaber. Inaktivering af antibiotica kan omvendt tilskrives redoksaktive uorganiske stoffer som tunge metalioner og Mn eller organiske stoffer som phenoksyeddikesyre eller hydrokinoner (8), der findes almindeligt netop i grantørv.

De under punkterne 1, 2 og 3 refererede iagttagelser kan forklares ved den antagelse, at CO₂-dannelsen i almindelighed reguleres ved enzymatisk oksydation af labile humusstoffer. Hvor disse af en eller anden grund (f. eks. dampning) er dannet i stor mængde kan en vis CO₂-dannelse forekomme også uden biogen katalyse, men den øges ved tilstedeværelse af sådan.

Oksydationsprocessen er endnu ikke tilstrækkelig belyst. I mit tidligere arbejde (17) har jeg henholdt mig først og fremmest til Mattsons teorier og også anført eksempler på dekarboksylationsprocesser. Denne sidste kan få forøget vægt, om den af Handley (7) antagne tilstedeværelse af store mængder »masked cellulose» i tørven viser sig at kunna bekræftes.

Nogle af humusoksydationens perspektiver.

For den *traditionelle, teoretiske humuskemi*, som i høj grad betjener sig af fraktionering ved basisk ekstraktion, medfører humusstoffernes alkalilabilitet en almen forvirring, idet en større del af prøvens tørstof forsvinder som CO₂ ved behandlingen og det hertil svarende kvælstofs reaktioner i den basiske suspension er ret uoverskuelig. Wittich har konstateret betydelige tørstof-tab ved oksydation af jordprøver under basisk behandling (27, side 62, 28 samt personlig meddelelse til forf.).

Humusstofferens labilitet har imidlertid langt interessantere *praktiske perspektiver*.

Iagttagelser som humusnedbrydning ved solbrand på jordoverfladen og kalkens virkning på grantørv har jeg allerede beskrevet (17).

Videre undersøgelser over sammenhæng mellem organiske stoffers kvældning og oksydation og disse processers pH-afhængighed må anses som værende af betydning for agrikulturelle og industrielle foranstaltninger vedrørende organiske materialer.

Selvantænding må tænkes at bero på oksydation, først af enzymatisk natur, senere ved højere temperaturer af kemogen natur. Det er rimeligt at antage, at processen hæmmes af syring.

Visse *konserveringer* kunne formentlig perfektioneres ved udelukkelse af ilttilgang eller reduktion af oksydationspotentiallet. Sørre ansamlinger af organisk stof kan tænkes »tættet» billigt ved dækning med et lagt sur tørv, som basebehandles (med lud eller ammoniak). Trækonservering (f. eks. ledningsmaster) med metalsalte bør ikke fremgå ved imprægnering med

redoksaktive metaller som f. eks. Zn, men med stærkt surt reagerende, vejrbestandige gifte (Oksydationen gør træet kortfibret).

Ved fremstilling af tørvebriketter forekommer en *tørring af det lufttørre* materiale inden briketteringen. Der er i sådanne fabriker konstateret betydelige tørstof-tab ved denne blæsning af materialet gennem ret varme tørreovne. Tabet kan mindskes ved syrning af materialet. Herved opnås yderligere, at massen bibringes en lavere kvældningsgrad (17, side 177—178) d. v. s. vandet bliver løsere adsorberet til materialet. Herefter kan tørreovnsens temperatur sænkes og man undgår tabet af de lettest oksydable komponenter i tørven, d. v. s. dennes lettest brændbare stoffer.

Den største rækkevidde når vor viden om de organiske stoffers spaltningprocesser, om den i højere grad kunde finde anvendelse i bestræbelserne på at modvirke *erosion* eller på at regenerere bedre jordbundstillstand i *ørkenområder*.

I aride områder findes i jordbunden netop den kombination af varme (specielt høje overfladetemperaturer) og høj pH, der er forudsætningerne for stærk CO₂-fraspaltning. Ørkendannelse kan ofte bero på fjernelse af skygge (eks. europæiseringen af jordbruget i Sydamerika), svedjebrug (almindeligt i troperne), overgræsning og anvendelse af alkalisk askegødning. Behandlingen må bestå i en *syrning* af jorden og evt. retablering af skygge, foruden de mange gødningsproblemer, hvorunder navnlig kvælstofftilførelsens udførelse spiller en stor rolle.

Efterskrift.

I mit tidligere arbejde (17) har jeg fremsat en tak til de personer, der har været mig til hjælp ved arbejdets gennemførelse. Nærværende arbejdes afslutning skyldes først og fremmest godsejer Fl. Juncker interesse og idérigdom. Med fagfæller på Kungl. Skogshögskolan og Statens Skogsforskningsinstitut har jeg haft udbytterige diskussioner.

Betydelig hjælp, ikke blot ved målingernes udførelse, men også ved deres tilrettelæggelse og diskussionen af resultaterne, har jeg modtaget af nuværende mag. art. S. O. Andersen.

Nogle af de nævnte praktiske udnyttelser af de organiske stoffers oksydationsforhold omfattes af et patent, udtaget af godsejer Fl. Juncker og forfatteren.

Økonomisk støtte til undersøgelserne og deres publikation har jeg modtaget af Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles skovbrugsfond, Fonden för skoglig Forskning og Kungl. Skogshögskolan.

Refereret litteratur.

1. Brian, P. W. *Ann. Rev. Plant. Physiology* 8, 413—426, 1957.
2. Bromfield, S. M. *Austral. J. Biol. Science* 1956.
3. Bunt, J. S. & A. D. Rovira. *J. Soil Science* 1955.
4. Frercks, W. *Zeitscher. Pflanzenern., Düng. Bodenkunde* 66, 1954.
5. » & E. Kosegarten. *Ibid.* 75, 1956.
6. » & D. Puffe. *Ibid.* 78, 1957.
7. Handley, W. R. C. *Mull and mor formation in relation to forest soils*, London, H. M. S. office. 1954.
8. Hofmann, Ed. & al. *Zeitschr. Pflanzenern., Düng. Bodenkunde* 66, 1954.
9. Isermeyer, H. *Ibid.* 56, 1952.
10. Koepf, H. *Ibid.* 61, 1953.
11. » » *Ibid.* 64, 1954.
12. Lenhard, G. *Ibid.* 73, 1956.
13. » » *Ibid.* 77, 1957.
14. Martin, B. Referat ibidum 77, side 280.
15. Mork, E. *Medd. Det norske Skogforsøksvesen*, nr. 21, 1938.
16. Nissen, T. *Vincent's. Nature*, 174, 1954.
17. Oksbjerg, E. *Det forstl. Forsøgsvæsen i Danmark*, nr. 187, 1957.
18. Petersen, E. J. *Medd. nr 202 fra Statens Forsøgsvirksomhed i Danmark*, 1926.
19. Schachtschabel, P. *Zeitscher. Pflanzenern., Düng. u. Bodenkunde*, 61, 1953.
20. Scheffer, F. & R. Twachtmann. *Ibid.* 62, 1953.
21. Schmidt, G. *Ibid.* 72, 1956.
22. Seegerer, A. *Ibid.* 61, 1953.
23. Steenson, T. I. & N. Walther, *Plant and Soil*, 1956/57.
24. Waksman, S. A. & Stevens: *Soil Science* 1929.
25. Weissenberg, H. *Zeitscher. Pflanzenern., Düng. u. Bodenkunde*, 66, 1954.
26. Witkamp, M. & R. L. Starkey. *Proc. Soil Sc. Soc. America* 20, 1956.
27. Wittich, W. *Der heutige Stand unseres Wissens vom Humus et.*, Univ. Göttingen 1952.
28. » » & L. Mainzhausen. *Zeitschr. Pflanzenern., Düng. und Bodenkunde*, 75, 1956.

Formation of Carbondioxide in Raw Humus Samples.

In the present article part of the data will be submitted which formed the basis of certain sections of a work formerly published (17, see pages 187—201; English summary pages 268—270).

Table 1 shows an example of a »respiration experiment» giving the following results:

- 1) the addition of nutrition salts to a sample of raw humus increases the CO₂-formation slightly at room-temperature, but has no effect at higher temperatures
- 2) the addition of CaCO₃ increases the CO₂-formation considerably at both temperature-levels
- 3) the rise in temperature enhances the CO₂-formation greatly
- 4) the formation of CO₂ must partly be caused by anaerobic processes as the experiments were carried out in closed chambers, the oxygen volume of which is smaller than the volume of the measured CO₂.

This experiment can act as an *introduction* to the present work as the observations raise the following questions.

re 1. Is the CO₂-formation — especially at rather high temperatures — mainly due to microbial respiration? Can the process proceed after sterilization?

re 2. The effect of CaCO₃ may be due to a decomposition of this substance by the action of the free H-ions; so the experiments ought to be made with carbon-free alkali, as for example NaOH or NH₃.

re 3 and 4. The effect of the temperature and of the oxygen-pressure should be elucidated more quantitatively.

Measuring Methods.

A. *Air-dried humus samples.* CO₂ is liberated from the organic material either by diffusion in a closed chamber or by placing the sample in a closed circulation apparatus where the CO₂ is carried along by the circulating air, and measured by absorption in a base.

B. *Moist humus samples* are treated in the same manner.

C. Humus samples suspended in diluted alkali. After standing for a time an excess of acid is added, and the liberated CO_2 can now be measured by either of the methods described in A.

CO_2 is absorbed in NaOH and, under titration, is precipitated as BaCO_3 by addition of a little BaCl_2 . The reason for not using $\text{Ba}(\text{OH})_2$ as an absorption base is the fact that insoluble BaCO_3 in diffusion experiments forms a membrane over the surface of the base.

On comparing the methods, the observation was made that the lowest figures and less accurate measurements were made in the B. experiments. The diffusion and ventilation of the sample is hampered by the contained water which itself absorbs a good deal of CO_2 .

In the cases A and C the measurements in the circulation devices gave the highest figures, but results from the blanks amounted to almost 20 per cent. The figures in the diffusion experiments were a little smaller, but with low blanks. The results of both methods were wholly reproducible.

Fig. 1 shows the titration curves of various raw humus samples. The strong buffer effect must to a great extent consist in CO_2 -formation during the addition of alkali. In all reproducible experiments 1) the basic neutralization, 2) the hysteresis (the difference between forward- and back titration), and 3) the formation of carbon-dioxide in the basic suspension, are correlated.

The buffer effect of the organic matter may consist predominantly in three processes: formation of carbon-dioxide, H-ion exchange (by Na^+), and the formation of the so-called acidoids (the term coined by Sante Mattson).

Fig. 1 *b* shows a titration with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ of a humus sample which, titrated with NaOH , shows nearly the same picture as 1 *a*. The causes of the irregular titration curves and of the high hysteresis have not been elucidated, but may be due to the lesser dissociability of the Ba-compounds.

Fig. 1 *c* shows the pH-lowering effect of base and storage temperature. The carbon-dioxide-formation on the addition of base from 1—2.4 m. eq. varies proportionally from 0.65 to 0.85 per g. of humus, i. e. for the whole sample of 5 g. from 3.3 to 4.3 m. eq. corresponding to a powerful neutralization of the base so that the pH of the suspension for all samples keeps below 5 (cf. the experiment 5 in table 2).

Table 2 shows a survey of the typical relations between 1) the addition of base, 2) the reaction time, 3) the reaction temperature, 4) the carbon-dioxide-formation, and 5) the pH at the termination of the experiment.

The experiments in table 3 were carried out at temperatures between 50° and 65°C . with samples of 5 g. of air-dried raw humus in different states: dry, moist, and sterilized with a strong solution of HgCl_2 . The high figures

from the blanks may be due to the carbon-dioxide-liberation from the rubber packings. No effect of sterilization is seen at these high temperatures. The carbon-dioxide-liberation per hour is not constant. After ca. 30 hours it decreases greatly, and has a limit of about 1.2 m. eq. per g. The measurements in this series of experiments and the following control experiment showed that the same limit is obtained even if the addition of oxygen was insufficient for an aerobic oxidation.

Sterilization with iodic acetate has been made in the experiments shown in fig. 2 which concerns a field-soil. The CO_2 -liberation from this soil is of an enzymatic character. The paralysis of respiration is, however, broken after 4 or 7 days in the samples where glucose is added.

Similar experiments with raw humus samples are shown in fig. 3 where the sterilizing agents were iodicacetate and phenylmercuriacetate, which produced paralyse of respiration. However, respiration is promoted by NaOH, corresponding to the case where a visible vegetation of fungi flourished proportionally with increasing NaOH-addition until pH 6.5. The pH-figures of start and of termination of the experiments are indicated.

The experiments were repeated with a raw humus, of a little less sour character, with some mixing of mineral soil: fig. 4 The influence of temperature was examined.

Toxins are able to reduce the carbon-dioxide-formation greatly, also in base-treated samples, if the temperature is not increased.

In fig. 5 similar experiments with almost mineral-free raw humus are described with the following additions:

- I blank
- II water
- III NaOH, pH 7.0 (initial)
- IV phenylmercuriacetate
- V alkali + toxins (III + IV)
- VI alkali + combined toxins (phenylmercuriacetate + iod. acetate)
- VII water
- VIII saturated corr. sublimate (HgCl_2 — liq. sat.)
- IX like III
- X HgCl_2 + NaOH (III + VIII)

A series of Nos. II, III, IV, V, VI, VIII, and X ran for 7 days at 25 °C (cf. the fig. 5).

Of the groups II, III, IV, and V one glass was chosen after 6 days, and stood at 70° for the seventh day. The carbon-dioxide-liberation of these heated single samples is indicated by a x in fig. 5.

Another series of Nos. VII, VIII, IX, and X ran for 5 days and nights at 70 °C (cf. fig. 5).

During the first twenty-four hours 3 measurements were taken in order to determine the initial course of the curve, later only one measurement per 24 hours.

Because of the need to drain the corks of the flasks owing to the high temperatures, rather high figures occurred in the blanks, but the reproducible results permit the following conclusions:

The addition of microbial toxins paralyse the respiration at low temperatures, irrespective of the added base, if any.

Even at high temperatures the liberation of carbon-dioxide is inhibited in samples with toxins. The inhibition is, however, reduced by the addition of base.

The total liberation of carbon-dioxide at high temperatures seems to be independent of treatment. The stronger the initial carbon-dioxid-production, the more steeply the curve falls.

In the discussion I have tried to compare the results obtained with those of other authors, and have reached the following principal points of view:

The liberation of carbon-dioxide from a humus sample may be supposed to consist mainly of a decomposition of unstable substances. The contents of these substances is probably highest in the most eutrophic humus types.

The decomposition may be brought about by the reactions of microbes, but may (at high temperatures and at high hydroxyl ion concentrations) also form part of purely chemical processes, following Van't Hoff's Law.

In the case of those experiments with a rather long storage time it must be expected that some labile humus substances will regenerate. This may occur as a consequence of the modification of the C/N brought about by the liberation of carbon-dioxide.

Some Perspectives.

Theoretically it is noteworthy that the liberation of CO₂ from an oligotrophic raw humus, such as the one generally found in the Danish moor plantations, on extraction in strong alkali, corresponds to a loss of dry-matter of ca. 3 per cent. After storage for a long time under alkaline conditions the extract has quite lost the contents of labile humus substances derived from the humus samples. Wittich (27, page 62 and Personal Communication) has demonstrated far higher loss of dry-matter.

But the ecological and practical perspectives of the observations are much more interesting.

The considerable mineralizations of sour raw humus stratifications which can be observed where clear felling uncovers the bottom may presumably be explained as a decomposition of organic matter. In a profile under such

a completely humus-free surface an examination ought to be made after a few years' exposure to sun to find out what has become of the nitrogen compounds of the decomposed raw humus layers.

Self-ignition is presumed to be caused by oxidation, first of a biogenic, later of a chemogenic nature. The prevention must partly consist in an intense acidification by which means two advantages are obtained: firstly the oxidation is reduced, secondly the capacity of the organic substances for water absorption is reduced, i. e. they dry more easily.

This is also of importance concerning the production of peat briquettes. There the kiln-drying before the finishing of the briquettes turns out to cause a great loss of dry-matter, a loss of the most combustible contents. An acidification allows a lowering of the drying-temperature and diminishes the oxidation potential.

When salt-conserving wood, redox-active metals should be avoided, such as Zn, and the pH should be lowered. Oxidation shortens the fibres of the wood.

In cultivating the bogs such strong alkaline fertilizers have been applied that the organic mass little by little disappears.

Historical and recent erosions are partly due to a humus decomposition which is brought about by removal of natural forest vegetation in alkaline regions or in places where the solar radiation is intense, where burn-beating has been carried on, or where alkaline manure has been used (ashes, etc.).

In these cases, too, part of the cure and of the prophylaxis must consist in a lowering of the pH, re-establishing of shade, and moreover, in supplies of nitrogen.

Under certain conditions an increase of pH in sour humus soils can be of interest. For instance, in certain places of Western Europe a wind erosion of acid peats takes place. There a rise of the pH will stimulate the capacity of the mass for absorbing water. Alkali, however, should not be used as, by so doing, the humus substances are quickly decomposed. Basic nitrogencompounds which have an ability for transforming sour humus into water-absorbing colloids, should be employed.

Part of the present practical employments of the theory concerning the chemical character of the sour humus substances are comprised in a patent taken out by Mr. Fl. Juncker and of the author.