

Módszer a talaj szerves-C-tartalmának gyors helyszíni meghatározására

TÓTH TIBOR és SZABÓ BRIGITTA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, Budapest és SzIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet, Gödöllő

A talaj szerves-C-tartalmának meghatározása az egyik leggyakoribb talajvizsgálati módszer, mivel a humusztartalom ismerete szükséges a talaj alapvető sajátságainak értelmezéséhez, a talaj hasznosításának tervezéséhez és termékenységének megőrzéséhez is (ORLOV, 1985; NÉMETH, 1996). Emellett a humusznak meghatározó szerepe van a talajszintek elkülönítésében és a talajosztályozásban (SZABOLCS, 1966). Napjainkban egyre több szempontból hangsúlyozzák a humusz jelentőségét, nem csupán a gazdálkodás, ökológia, hanem a globális éghajlati változás szempontjából is. A részletek mellőzésével csupán utalunk a légköri szén csapdázásának (carbon sequestration) kiterjedt külföldi és hazai kutatására (MICHÉLI, 2003).

Mivel a humusz folyamatosan a talajtani kutatások homlokterében van, sőt jelentősége fokozódik, a gyakorlati talajtani szakemberek igénylik a talaj szerves-C-tartalom meghatározásának gyors, pontos, lehetőség szerint a helyszínen is kivitelezhető módszereit.

Fentiekén túl munkánkat a múlt évben elkezdett „A talajképződés és a talajtulajdonságok előrejelzésének regionális vizsgálata statisztikai és térinformatikai eszközökkel” (OTKA T 37731) téma keretében végzett munka terepi vizsgálati választékának kibővítése is motiválta.

A terepen a felvételezők a humusztartalomra hagyományosan a talaj *színe* alapján következtetnek (HODGSON, 1974). Több szerző dolgozott ki eljárást a humusztartalomnak a Munsell-színskálával történő becslésére. BLUME és HELSPER (1987) szerint a szervesanyag-tartalomra a színmélységből (Value) jól lehet következtetni. A pontosabb becsléshez a szerzők szerint szükség van a talaj fizikai féleségének ismeretére is. A fizikai féleség szerint három csoportot különítettek el: homok, vályogos homok–homokos vályog, vályog–vályogos agyag, mert ezen csoportoktól függően más a humusztartományok beosztása. A BLUME és HELSPER (1987) által összeállított táblázat nem alkalmazható egy az egyben hazai viszonyaink között. A később ismerttetett 60 jellemző magyaror-

Postai cím: Dr. TÓTH TIBOR, MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, 1022 Budapest, Herman Ottó út 15. *E-mail:* tiber@rissac.hu

százi minta esetén csupán 15 talajmintára találtunk egyezést a táblázat által előjelzett és mért humusztartalmak között. Hasonló, hazai viszonyokra érvényes táblázat készítéséhez sok száz minta elemzésére lenne szükség.

Terepen kivitelezhető szervesanyag-becselő módszereket hazánkban nem használnak. A külföldi szakirodalomban két módszer található, mely alkalmas rutinszerű terepi használatra: a lúgos EDTA és a terepi Walkley–Black módszer. A *lúgos EDTA* módszer azon az elven alapszik, hogy a reagens oldatba viszi a talaj szerves anyagát és a kapott kivonat színének intenzitása arányos a szervesanyag-tartalommal (BOWMAN, 1997). A humuszanyagok sötét színét főként a kinonszerű szerkezetek és a ketonkötések adják (STEVENSON, 1982). A *terepi Walkley-Black* módszer hasonlít a hazai módszerkönyvben (BUZÁS, 1988) ismertetett kolorimetriás módszerhez, azzal az eltéréssel, hogy a reagensből negyed annyi mennyiséget adunk a talajhoz, mint a laboratóriumi eljárás során. A reagens mennyiségéből adódóan a módszer csak kis (maximum 2,5 %) humusztartalom esetén javasolt (BOWMAN, 1997; WALKLEY & BLACK, 1934). A Walkley–Black módszerhez hasonló terepi módszert korábban Magyarországon is leírtak (SZERÉNYI, 1982), ezt azonban kiterjedten nem alkalmazzák.

A terepi humuszmeghatározásra több szerző alkalmasnak találta a *spektroszkópiás módszereket*. A humuszanyagok kivonására többféle reagens van használatban, ilyenek például az erős bázisok (NaOH, Na₂CO₃), semleges sók (Na₄P₂O₇, NaF), szerves kelátok, hangyasav (STEVENSON, 1982). A látható és UV hullámhosszon történő spektroszkópiás mérések során leggyakrabban a nátrium-hidroxidot használják kivonószerként (BARABANČIKOVÁ et al., 1997). BOWMAN és munkatársai (1991) a szerves szenet spektroszkópiás módszerrel határozták meg. A szerves szén kivonására a szerzők kálium-hidroxidot és nátriumos etilén-diamin-tetraecetsavat (Na₂EDTA) használtak. A kivonószerrel két órán keresztül rázatták a talajt 85 °C-on, majd szűrés után a kivont anyag abszorbanciáját 260 nm-nél mérték meg. A módszerrel kapott eredmény és a száraz égetés eredménye között statisztikailag szoros összefüggést kaptak. A spektroszkópiás méréseknél figyelembe kell venni a különböző talajok kialakulását, amely hatással van a kivonatok abszorbanciájára (GIESEKING, 1975), mivel a különböző talajtípusok esetén eltérő a huminsavak és fulvosavak aránya.

Az általunk javasolt új módszer laboratóriumi előzményét BALLENEGGER (1958) ismerteti. A kálium-permanganátból savas közegben oxigén szabadul fel, amely a szerves vegyületek szenét eloxidálja (BALLENEGGER, 1958; PATAKI & ZAPP, 1972). Újításunk lényege, hogy a reakció során felszabadult CO₂ mennyiségét kézi műszerrel a terepen megmérjük és ez alapján következtetünk a talaj szerves-C-tartalmára.

Fentieknek megfelelően munkánk célja a korábban bevezetett és az újonnan kidolgozott módszerek alkalmasságának előzetes, laboratóriumi tesztelése volt. A terepi alkalmazás tapasztalatairól egy későbbi közleményben számolunk be.

Anyag és módszer

A mintakollekció

A laboratóriumban vizsgált 60 db, 10 %-nál kisebb humusztartalmú reprezentatív talajmintát az MTA TAKI Agrokémiai és Növénytaplálási Osztályától, Kádár Imre talajgyűjteményéből kaptuk kiszárított, elporított, átszitált (< 0,50 mm) állapotban. A laboratóriumban ezeken a mintákon végeztük el az elemzést és ezeket használtuk a megelőző módszerfejlesztésre is.

A módszerek megbízhatóságának vizsgálatához a fentiekből 12 mintát választottunk ki, ezek humusztartalmát a tesztelt módszerekkel négy ismétlésben határoztuk meg. A kiválasztás úgy történt, hogy: a humusztartalom alapján sorba állított 60 minta közül minden hatodikot kivettük.

A vizsgálati módszerek

Alapmódszernek a szabvány szerinti Tyurin-módszert tekintettük, ennek az általunk alkalmazott változata csupán annyiban különbözött a BUZÁS (1988) által javasolttól, hogy a bemért talajmennyiség kisebb volt: 0,1–0,5 g közé esett.

A „terepi Walkley–Black” és „lúgos EDTA” módszert BOWMAN-tól (1997) vettük át.

A „kálium-permanganátos szén-dioxid-fejlesztés” módszer. – Az újonnan kifejlesztett módszer a nedves égetés során a lombik légterébe jutott szén-dioxid koncentrációját méri és ennek alapján becsüli a talaj szerves-C-tartalmát. A talajt savas kálium-permanganát oldattal kezeljük, majd a lefedett edényben három perc elteltével a képződött szén-dioxid-koncentrációt hordozható infravörös érzékelővel ellátott berendezéssel megmérjük. A talaj karbonáttartalmának hatását párhuzamos, csak kénsav hozzáadásával kivitelezett reakcióval vesszük figyelembe.

A szükséges eszközök: kanál, mérleg, mérőhenger, gumidugó (közepén kifűrt), 300 ml-es Erlenmeyer lombik, CO₂-mérő műszer, stopper, ragasztószalag.

Reagensek: 0,5 N KMnO₄ oldat, 18 %-os H₂SO₄ oldat.

Eljárás:

1. A szerves-C-tartalom meghatározása: 0,1–1 g talajra 25 ml 18 %-os H₂SO₄-ot öntünk, jól összerázzuk, lezárjuk a lombikot gumidugóval és állni hagyjuk. 3 perc múlva megmérjük a lombikban fejlődött CO₂ koncentrációját a műszerrel.

2. A szerves-C-tartalom meghatározása: 0,1–1 g talajra 10 ml KMnO₄ oldatot és 25 ml 18 %-os H₂SO₄-ot öntünk, jól összerázzuk, lezárjuk a lombikot gumidugóval és állni hagyjuk. 3 percet várunk, majd műszerrel megmérjük a fejlődött CO₂ koncentrációját.

Minden mérés előtt megmérjük a légkör háttér CO₂ koncentrációját is, amelyet kivonunk a mért koncentrációkból. A szervesanyag-mennyiség becslése a

humuszból és a CaCO_3 -ból fejlődött CO_2 -mennyiségek különbségének számítá-
sa alapján történik.

A karbonátokat és a szerves-C-tartalmat ugyanolyan talajmennyiséggel hatá-
rozzuk meg. Ha különböző talajok szerves-C-tartalmát hasonlítjuk össze, a
 CO_2 -koncentráció különbséget a bemért talajtömegnek megfelelően 1 g talaj-
mennyiségre számítjuk át.

A CO_2 -koncentrációt Anagas CD 98 berendezéssel mértük. A műszer két
hullámhosszon, infravörös sugarakkal végzi a meghatározást. A vizsgálandó
levegő szivattyú segítségével jut el az érzékelő részhez. A koncentrációt a mű-
szer ppm-ben adja meg. Mivel a műszer kicsi és könnyű, a terepi mérésekre
alkalmas (Environmental Instruments, 1988).

A talaj szerves-C-tartalmát John Kimble határozta meg száraz égetéses (dry
combustion) módszerrel (USDA, 1996).

A humusztartalom mellett vizsgáltuk a talajok CaCO_3 -tartalmát (Scheibler-
féle kalciméterrel) és nedves színét (Munsell-színskálával). A Munsell-féle
színskála „Value” értékére a „színmélység”, a „Chroma” értékére a „színtelt-
ség” kifejezésekkel hivatkozunk (CSAPÓ & CSAPÓ, 1980 nyomán). Ugyanakkor
felhívjuk a figyelmet arra, hogy a német szakirodalom ezekkel a kifejezésekkel
nem teljesen egyező terminus technicus-okat használ. SCHEFFER és SCHACHT-
SCHABEL (1976) a Value-ra Helligkeit, a Chroma-ra Intensität, de BLUME és
HELSPER (1987) a Value-ra Farbhelligkeit, a Chroma-ra a Farbtiefen kifejezést
használja. Ez utóbbi ellentétes az általunk átvett, Csapó–Csapó-féle szóhaszná-
lattal.

Statisztikai és adatelemzési módszerek. – A statisztikai vizsgálatok során
előzetes adatelemzést végeztünk az adatok eloszlásának, szórásának, összefüg-
géseinek feltárására. A módszerek közötti összefüggést Pearson-féle korrelációs
koefficienssel fejezzük ki.

A módszerek megbízhatóságának értékeléséhez négy–négy ismétlés alkal-
mazásával kiszámoltuk a variációs koefficiens (CV %) értékét. Az egyes min-
tákra kapott CV-értékeket a 12 db ismétlésre kiválasztott mintára átlagoltuk, ez
az érték jellemezte a módszerek megbízhatóságát.

Eredmények

A módszerek eredményeit a hazai szabvány által előírt Tyurin-módszerrel
meghatározott szervesanyag-tartalomhoz hasonlítottuk. A vizsgálati eredmé-
nyek alapstatisztikai paramétereit az 1. táblázat mutatja be, ebből kitűnik, hogy
a kiválasztott 60 minta kellően reprezentálja a hazai talajok humusz- és CaCO_3 -
tartalmát is. A különböző vizsgálati paraméterek gyakorisági eloszlása – a
Tyurin-módszert kivéve – a normál eloszlást jól közelítette, ezért a humusztar-
talmat tízes alapú logaritmussal transzformáltuk és így is bevontuk a korreláció-

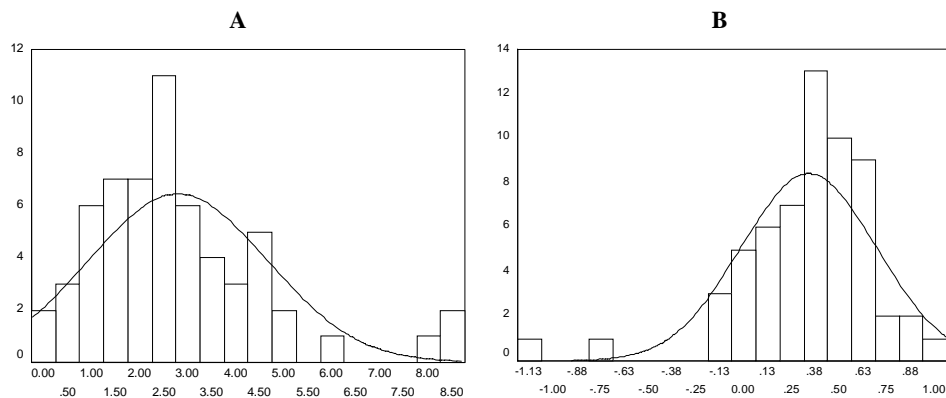
számításba (1. ábra). A száraz égetéses módszerrel meghatározott szerves-C-tartalom és a Tyurin-módszerrel meghatározott humusz % között a korrelációs koefficiens értéke 0,86 volt, ezért a továbbiakban a hazai szabvány szerinti Tyurin-módszerhez hasonlítottuk az új módszert.

1. táblázat

A vizsgált 60 minta alapstatisztikai paraméterei

(1) Módszer	n	(2) Mini- mum	(3) Maxi- mum	(4) Átlag	(5) Szórás
a) Száraz színmélység (Value)*	60	3	7	4,70	1,01
b) Száraz színteltség (Chroma)*	60	1	6	3,07	1,16
c) Nedves színmélység (Value)*	60	2	5	3,01	0,87
d) Nedves színteltség (Chroma)*	60	1	6	2,87	0,95
e) Szerves szén % száraz égetéssel	60	0,19	5,53	1,854	1,31
f) Humusz % Tyurin szerint	60	0,08	8,70	2,79	1,85
g) Terepi Walkley–Black abszorbancia	60	0,056	0,841	0,508	0,185
h) Terepi Walkley–Black sorrend**	55	1	55	28,00	16,02
i) Lúgos EDTA sorrend**	60	1	60	30,97	18,11
j) Lúgos EDTA transzmittancia	60	0	97,3	21,15	25,99
k) CaCO ₃ % Scheibler-féle kalciméterrel	60	0,19	55,25	5,67	10,68
l) Kénsavas CO ₂ -fejlesztés, ppm	60	980	9690	2856,33	1891,38
m) Kálium-permanganátos CO ₂ -fejlesztés, delta ppm/g talaj	60	-240	5690	1195,83	953,83
n) Log humusz %, Tyurin szerint	60	-1,10	0,94	0,34	0,35

Megjegyzés: *Munsell-színskálával meghatározott paraméter. **A színtónus alapján a legvilágosabbtól a legsötétbbitg rendezett minták sorrendje



1. ábra

A Tyurin szerinti humusztartalom gyakorisági eloszlása transzformáció nélkül (A) és logaritmizálva (B)

A talajminták színének jelentősége a humusztartalom becslése szempontjából

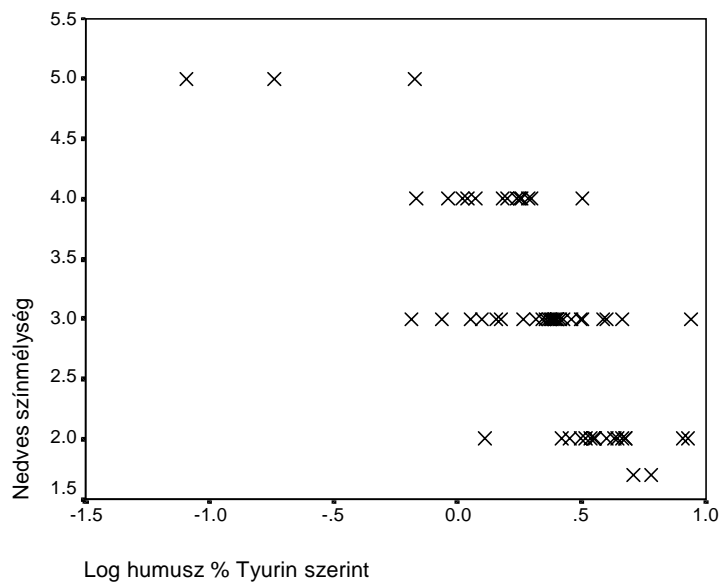
Megállapítottuk, hogy a nedves színmélység (Value) és a humusz % logaritmusa között szignifikáns összefüggés van, amint azt a 2. táblázat és 2. ábra bemutatja.

2. táblázat

A talaj humusztartalma (Tyurin szerint) és a színe között meghatározott korrelációs koeficiensek

(1) Paraméter	(2)	(3)	(2)	(3)
	Nedves	Száraz	Nedves	Száraz
	(4) színmélység (Value) ⁺		(5) színteltség (Chroma) ⁺	
a) Humusz %	-0,637**	-0,541**	-0,347**	-0,399**
b) Log humusz %	-0,733**	-0,587**	-0,189	-0,267*
c) Nedves színmélység ⁺	1	0,835**	0,418**	0,507**
d) Száraz színmélység ⁺		1	0,470**	0,550**
e) Nedves színteltség ⁺			1	0,809**

Megjegyzés: **: 0,01, *: 0,05 szinten szignifikáns a korreláció. ⁺: Munsell-színskálával meghatározott paraméter



2. ábra

Összefüggés a nedves színmélység (Value) és a Tyurin szerinti humusztartalom logaritmusa között

A humusztartalomnak a szín alapján történő becslése ígéretes módszernek tekinthető. A pontosabb humusztartalom-becsléshez a fizikai féleség ismerete is szükséges.

A terepi Walkley–Black módszer laboratóriumi vizsgálata

A nagyobb szervesanyag-tartalmú talajok esetén a módszer leírása alapján adagolt kálium-bikromát mennyisége nem elegendő a szerves anyag eloxidálásához, így a spektrofotométerrel mért eredmények nem pontosak azon talajok

3. táblázat

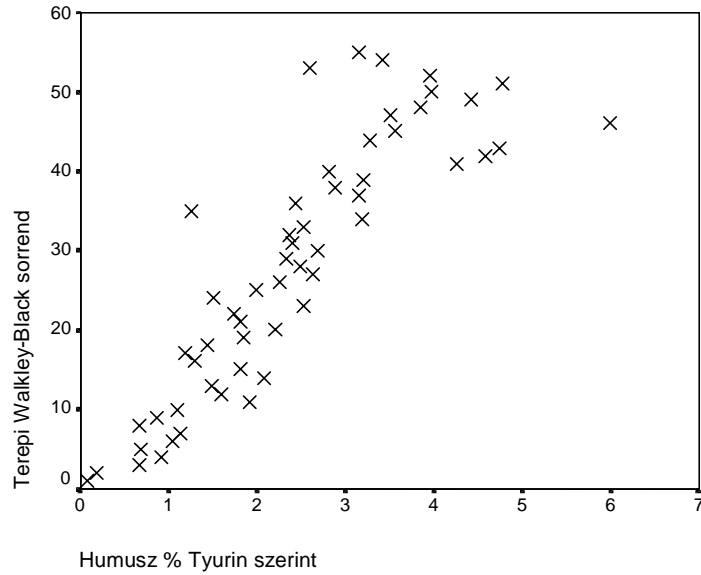
A terepi Walkley–Black módszer és a Tyurin szerinti humusztartalom között meghatározott korrelációs koefficiensek az összes (A), ill. a 2,5 %-nál kisebb humusztartalmú minták (B) esetén

(1) Paraméter	A.		B.	
	(2) Terepi Walkley–Black abszorbancia	(3) Terepi Walkley–Black sorrend [†]	(2) Terepi Walkley–Black abszorbancia	(3) Terepi Walkley–Black sorrend [†]
a) Humusz %, Tyurin szerint	0,728**	0,872**	0,661**	0,811**
b) Log humusz %, Tyurin szerint	0,803**	0,809**		
c) Terepi Walkley–Black abszorbancia	1	0,789**	1	0,745**

Megjegyzés: **: 0,01 szinten szignifikáns a korreláció. [†]:A színtónus alapján a legvilágosabttól a legsötéttebbig rendezett minták sorrendje

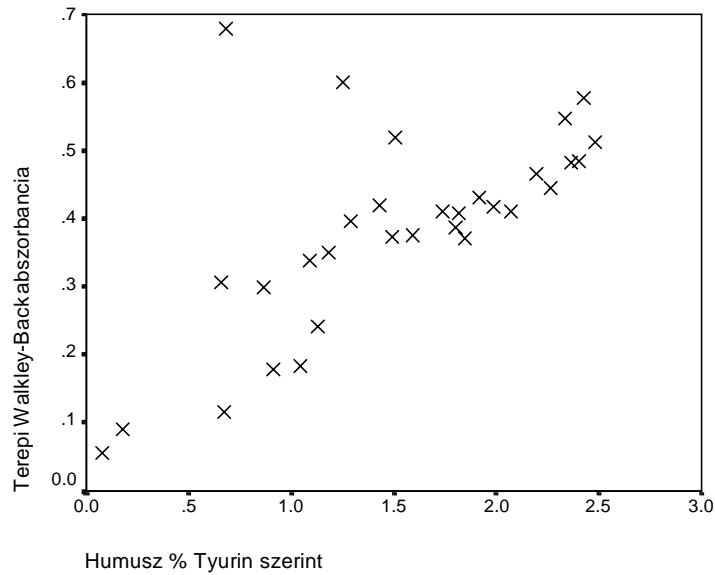
esetében, melyek oldatának színe az oxidálószer hozzáadása után zöld lesz. Nagy szervesanyag-tartalom esetén az oldat zavaros lesz, mivel a bikromát a szerves anyagnak csak egy részét képes eloxidálni. Az oldatok színe alapján történő szervesanyag-becslés viszonylag megbízható (3. táblázat). A Tyurin szerinti humusztartalommal a legszorosabb összefüggést a módszer szerint meghatározott sorrend mutatta (3. ábra).

A módszert BOWMAN (1997) 2,5 %-nál kisebb humusztartalmú talajok vizsgálatára ajánlja, ezért kiszámoltuk, hogy az ebbe a humusztartományba eső minták esetén mekkora a terepi Walkley–Black és a Tyurin szerinti humusztartalom közötti korrelációs koefficiens (3. táblázat, 4. ábra). A korrelációs koefficiens értékében növekedést nem tapasztalunk, a módszerrel a szűkebb és tágabb értéktartományú mintasorozatokban hasonló nagyságú korrelációs koefficienseket számoltunk.



3. ábra

Összefüggés a terepi Walkley-Black sorrend és a Tyurin szerinti humusztartalom között



4. ábra

Összefüggés a terepi Walkley-Black abszorbanca és a Tyurin szerinti humusztartalom között 2,5 %-nál kisebb humusztartalmú minták esetén

A lúgos EDTA módszer laboratóriumi vizsgálata

A lúgos EDTA módszerrel a minták sötétségi sorrendje, transzmittanciája és a Tyurin szerinti humusztartalom között szignifikáns korrelációt számoltunk (4. táblázat). A minták CaCO_3 -tartalma további fontos befolyásoló tényező, mivel a CaCO_3 megvédi a szerves kötésben lévő szenet az EDTA-tól. A savas közegben

4. táblázat

A lúgos EDTA módszer és a Tyurin szerinti humusztartalom között meghatározott korrelációs koeficiensek a 2,5 %-nál kisebb humusztartalmú minták esetén

	(1) Lúgos EDTA transzmittancia	(2) Log lúgos EDTA transzmittancia	(3) Lúgos EDTA sorrend ⁺
a) Humusz % Tyurin szerint	-0,593**	-0,508**	0,646**
b) Log humusz % Tyurin szerint	-0,783**	-0,570**	0,723**
c) Lúgos EDTA transzmittancia	1	0,759**	-0,859**
d) Log lúgos EDTA transzmittancia		1	-0,929**

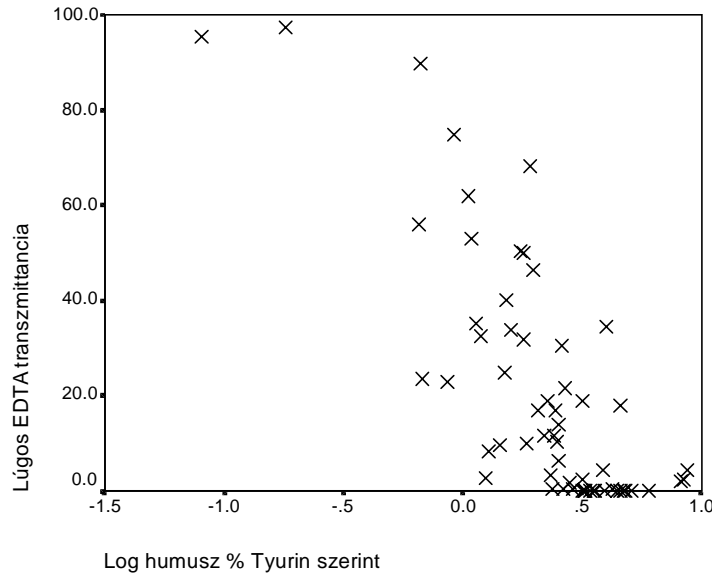
Megjegyzés: **: 0,01 szinten szignifikáns a korreláció. ⁺:A színtónus alapján a legvilágosabbtól a legsötéttebbig rendezett minták sorrendje

oldatba került kalcium komplexet képez az EDTA-val, így az annak a lekötésére fogy el, következésképpen a nagy CaCO_3 -tartalmú talaj oldata világosabb lesz annál, mint szervesanyag-tartalma alapján várhatnánk. A nagy szervesanyag-tartalmú talajok között nehéz különbséget tenni. (Ebben az esetben segíthet, ha a kémcsövet lámpával átvilágítjuk.)

A legszorosabb összefüggést a lúgos EDTA transzmittancia és a Tyurin szerinti humusztartalom logaritmusai között találtuk (5. ábra).

A szén-dioxid-fejlesztéses módszer

Kénsavas CO_2 -fejlesztés. – A CaCO_3 -ból felszabadult CO_2 koncentrációja (amit a hordozható műszerrel mértünk) és a Scheibler-féle módszerrel mért CaCO_3 % között statisztikailag szignifikáns korreláció volt (0,721). Problémát jelent, hogy feltételezhetően a CaCO_3 felületén a reakció következtében egy kevésbé oldódó CaSO_4 -bevonat alakul ki a kénsav hatására, mely megvédi a kéreg alatti CaCO_3 -ot a bontástól, így a műszerrel kapott karbonáttartalom a valódinál kisebb lesz. További problémát jelent, hogy az általunk használt kénsav koncentrációja, valamint a meghatározás három perces időtartama valószínűleg nem elegendő az összes karbonát eloxidálásához. Munkánk során feltéte-



5. ábra

Összefüggés a lúgos EDTA transzmittancia és a Tyurin szerinti log humusz % között

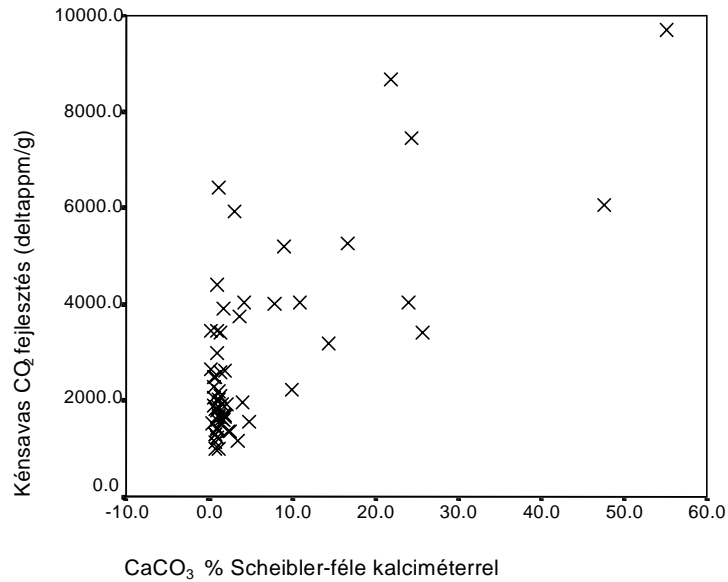
leztük az arányosságot: ugyanannyi idő alatt a nagyobb karbonáttartalmú talajból arányosan több CO_2 fejlődik.

A képződött szén-dioxid-koncentrációkból a reakcióegyenletek és az általános gáztörvény alapján kiszámoltuk az elbontott CaCO_3 -mennyiséget, és megállapítottuk, hogy a kalciméteres meghatározáshoz képest a talajminták összes CaCO_3 -tartalmának 12,5 %-a mérhető a kidolgozott módszerrel.

A 6. ábrán látható összefüggés statisztikailag szignifikáns, kis karbonáttartalom esetén azonban a kénsav által felszabaduló CO_2 mennyiségében nem tapasztaltunk szoros összefüggést. Erre az egyik magyarázat az lehet, hogy a kis karbonáttartalom esetén megmaradó karbonátok formája stabilabb, ami azt jelenti, hogy vagy nagyobb savkoncentráció hatására vagy a bontásra alkalmasabb savval (HCl), avagy hosszabb idő elteltével bomlanak le.

A 6. ábrához kapcsolódó, az origón átmenő egyenes regressziós egyenlete a következő: $\text{CaCO}_3 (\%) = 211 \cdot \text{Kénsavas } \text{CO}_2\text{-fejlesztés (delta ppm/g talaj)}$, $R = 0,744$.

Kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés. – A Tyurin szerinti humusztartalom és a kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés között számolt korrelációs koefficiens (0,76) 1 %-os megbízhatósági szinten ($< 0,01$) szignifikáns volt a mintakollekcióra (5. táblázat). Egyes nagy karbonáttartalmú minták esetén nem volt



6. ábra

Összefüggés a Scheibler-féle kalciméterrel mért CaCO_3 % és a kénsavas CO_2 -fejlesztés eredménye között

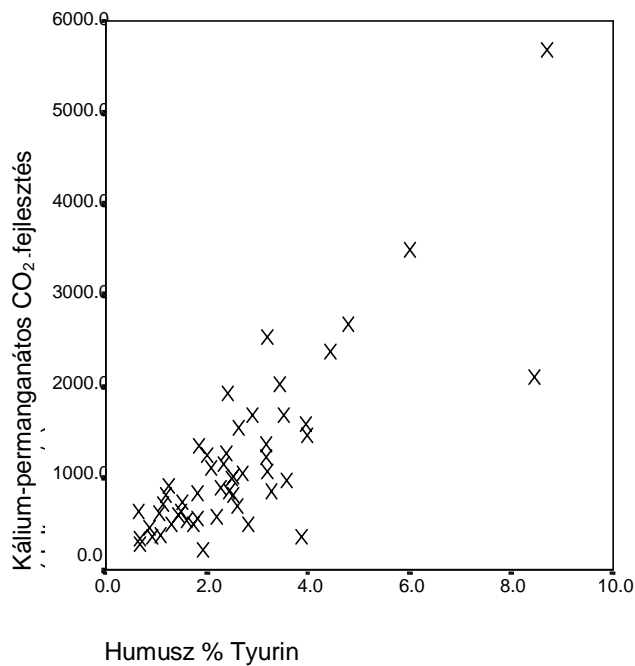
5. táblázat

A kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés és a Tyurin szerinti humusz % között meghatározott korrelációs koefficiens az összes vizsgált mintára (A), ill. a 20 %-nál kisebb CaCO_3 -tartalmú minták (B) esetén

	(1) Kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés	
	A.	B.
a) Humusz % Tyurin szerint	0,756**	0,811**
b) Log humusz % Tyurin szerint	0,666**	0,711**

értelmezhető a szerves anyagból képződött kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés eredménye, mert több volt a karbonátból (kénsavas fejlesztés) fejlődött CO_2 , mint amennyi a szerves anyagból és a karbonátból együttevén (kálium-permanganátos fejlesztés). Erre a magyarázat az lehet, hogy szerves anyag mérésénél a kénsav felhígul, így ekkor nem képződik annyi CO_2 a karbonátból, mint amikor csak kénsavat adunk a talajhoz. Nem zárható ki annak a lehetősége sem, hogy a kénsav csak a szerves karbonát oxidálására elfogy és már nem jut a szerves anyagra a szerves és szervesetlen reakciók versenyzése miatt. A képződött szén-dioxid-koncentrációkból a reakcióegyenletek és az általános gáztör-

vény alapján kiszámoltuk az oxidált szén mennyiségét. Átlagosan a Tyurin szerint meghatározott szerves anyag 0,7 %-a oxidálódik el az új módszerrel. Összehasonlítva a CaCO_3 -bontás esetén elért 12,5 %-os kinyeréssel megállapíthatjuk, hogy a szerves anyag meghatározására javasolt új terepi módszer esetén a reakció kis változásai, a minták heterogenitása stb. a meghatározott szerves-C-tartalom értékét erősen befolyásolják. A minták nem kellő homogenitása esetén a szerves-C-tartalom hatása erősebb, mint a szerves-C-tartalomé.



7. ábra

Összefüggés a kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés és a Tyurin szerinti humusz % között, a 20 %-nál kisebb CaCO_3 -tartalmú minták esetén

Ha csak azokra a talajokra vizsgáljuk a korrelációt, amelyek karbonáttartalma 20 %-nál kisebb, akkor szorosabb összefüggést kapunk (5. táblázat, 7. ábra). A kisebb karbonáttartalom esetén javasolható a módszer terepi tesztelése az említett problémák kiküszöbölésével.

A 7. ábrához kapcsolódó, az origón átmenő egyenes regressziós egyenlete a következő: Humusz (%) = $0,001922 \cdot$ Kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés (delta ppm/g talaj); $R = 0,931$.

A laboratóriumban kipróbált módszerek megbízhatóságának vizsgálata ismétlések alkalmazásával

Az ismétlésre kiválasztott 12 talajmintával a Tyurin szerinti, a terepi Walkley–Black, a lúgos EDTA és a kálium-permanganátos szén-dioxid-fejlesztéses módszerek megbízhatóságát vizsgáltuk. A különböző méréseket négy ismétlésben végeztük el. A módszerek megbízhatóságát a variációs koefficiens értéke alapján értékeltük (6. táblázat).

6. táblázat

A laboratóriumban tesztelt módszerek megbízhatósága 4–4 ismétlés alkalmazásakor

(1) Módszer	(2) Variációs koefficiens, %
a) Humusz % Tyurin szerint	19
b) Terepi Walkley–Black sorrend ⁺	5
c) Terepi Walkley–Black abszorbanca	4
d) Lúgos EDTA sorrend ⁺	2
e) Lúgos EDTA transzmittancia	31
f) Kálium-permanganátos CO ₂ -fejlesztés (delta ppm/ g talaj)	38

Megjegyzés: ⁺: A szintónus alapján a legvilágosabbtól a legsötétebbig rendezett minták sorrendje

A legmegbízhatóbb módszernek a lúgos EDTA tekinthető abban az esetben, ha a minták sorrendjét vesszük figyelembe, utána következik a terepi Walkley–Black abszorbanca, majd ezen módszer alapján a minták között felállított sorrend. Kevésbé megbízható a Tyurin-féle, a lúgos EDTA (ha a minták transzmittanciáját vesszük figyelembe) és a szén-dioxid-koncentráció mérésen alapuló módszer. A sorrendbe rakásos módszerek szóródása kicsi, következésképpen megbízhatóságuk jó, ugyanakkor kevésbé informatívak.

Összefoglalás

60 reprezentatív minta használatával olyan terepi módszereket hasonlítottunk össze laboratóriumban, amelyek alkalmasak a talaj szerves-C-tartalmának meghatározására. A módszereket a szabvány szerinti Tyurin-módszerrel összevetve értékeltük.

A talajminták színe, elsősorban a Munsell-féle színmélység (Value) szoros korrelációt ($R = 0,73^{**}$) mutatott a talajok humusztartalmának logaritmusával. Ez az összefüggés rámutat, hogy további vizsgálatokat érdemes folytatni a talajok szerves-C-tartalma és színe közötti részletes összefüggések feltárására.

A terepi Walkley–Black módszer a laboratóriumi meghatározástól csak a szükséges reagensek mennyiségében tér el, így a vizsgálat során tömény kénsav kálium-bikromáttal oxidáljuk el a szerves anyagot. A kénsav hozzáadásakor az oldat nagyon felmelegszik, ezért csak hűlés után önthető át kémcsőbe, ami az oldatok színének összehasonlítása miatt szükséges. A vizsgálat veszélyessége miatt a módszer nem alkalmas terepi alkalmazásra. Mind a terepi módszerrel meghatározott abszorbancia ($R = 0,73^{**}$), mind a minták abszorbancia szerinti sorrendje ($R = 0,87^{**}$) szoros korrelációt mutatott a Tyurin-módszerrel kapott humusztartalommal.

A humusztartalom logaritmus és a lúgos EDTA transzmittancia között $0,78^{**}$ volt a korrelációs koeficiens értéke. A vizsgálatok során kitűnt, hogy egyes talajalkotók (CaCO_3 , vas- és alumínium-oxidok) megváltoztatják az oldat színét és így zavarják a szervesanyag-beclsést.

Az újonnan kidolgozott kálium-permanganátos szén-dioxid-fejlesztéses módszer lényege a talaj savas kálium-permanganát oldattal történő kezelése, majd a lefedett edényben három perc elteltével a képződött szén-dioxid-koncentráció műszeres mérése. A helyszíni szén-dioxid-mérést infravörös érzékelővel működő hordozható berendezéssel végezzük. A talaj szervesanyag-karbonáttartalmának hatását párhuzamos, kálium-permanganát hozzáadása nélkül végzett reakcióval vesszük figyelembe. A Tyurin-módszerrel kapott humusztartalom és a módszer alkalmazása során képződött CO_2 -tartalom közötti korrelációs koeficiens $0,76^{**}$ volt, a 20 %-nál kisebb karbonáttartalmú minták esetén pedig $0,81^{**}$. Az új módszer továbbfejlesztéséhez tervezzük a talajhoz adott kénsav és víz mennyiségének olyan megválasztását, hogy a karbonát- és szervesanyag-meghatározás esetén a végeredmény ugyanolyan kénsavkoncentráció legyen. A 12,5 %-os karbonát- és 0,7 %-os szerves-C-visszanyerést szintén javítani kell, hogy a minták heterogenitása esetén a két szénforrás nagyon különböző hatása kevésbé érvényesüljön a meghatározás folyamán.

A módszerek megbízhatóságát 12 kiválasztott minta négy ismétlésben történt vizsgálata alapján, a variációs koeficiens alkalmazásával értékeltük. A sorrenden alapuló módszerek mutatták a legkisebb variációs koeficiens, majd a terepi Walkley–Black, Tyurin szerinti humusz, lúgos EDTA transzmittancia és a kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztéses módszer egyre nagyobb.

A laboratóriumban összehasonlított módszerek alkalmazhatóságát a terepen fogjuk véglegesen tesztelni.

A munkát az OTKA T 37731 számú kutatási témája keretében végeztük. További segítséget kaptunk az NKFP-4/030/2001 projektől és a B-11/02 számú kétoldalú kormányközi Tét projektől.

Kulcsszavak: humusz, hordozható szén-dioxid-mérő műszer, kálium-permanganátos CO_2 -fejlesztés, lúgos EDTA módszer, terepi Walkley–Black módszer

Irodalom

- BALLENEGGER R., 1958. Talajvizsgálati módszerkönyv. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- BARABANČIKOVÁ, G., SENESI, N. & BRUNETTI, G., 1997. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*. **78**. 251–266.
- BLUME, H. P. & HELSPER, M., 1987. Schätzung des Humusgehaltes nach der Munsell-Farbhelligkeit. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **150**. 354–356.
- BOWMAN, R. A., 1997. Field Methods to Estimate Soil Organic Matter. Conservation Tillage Fact Sheet #5. USDA–ARS and USDA–NRCS. Akron, CO.
- BOWMAN, R. A., GUENZI, W. D. & SAVORY, D. J., 1991. Spectroscopic method for estimation of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**. 563–566.
- BUZÁS I. (szerk.), 1988. Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv. 2. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- CSAPÓ M. J. & CSAPÓ I. J., 1980. Talaj és termelés. Ceres. Bukarest.
- Environmental Instruments, 1988. Anagas CD 98 Operating Instructions. Environmental Instruments. Leamington, UK.
- GIESEKING, J. E., 1975. Soil Components. Volume 1. Organic Components. Springer-Verlag. New York
- HODGSON, J. M., 1974. Soil Survey Field Handbook. Rothamsted Experimental Station. Harpenden, Herts.
- MICHÉLI, E., 2003. Carbon sequestration in agricultural ecosystems. In: Workshop Abstracts, 2–6 June, 2003. 1–41. SZIE. Gödöllő.
- NÉMETH T., 1996. Talajaink szervesanyag-tartalma és nitrogénforgalma. MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete. Budapest.
- ORLOV, D. S., 1985. Humus Acids of Soils. Russian Translation Series, A.A. Balkema. Rotterdam.
- PATAKI L. & ZAPP E., 1972. Analitikai kémia. Tankönyvkiadó. Budapest.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P., 1976. Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart.
- STEVENSON, F. J., 1982. Humus Chemistry. John Wiley & Sons. New York.
- SZABOLCS I., 1966. A genetikus üzemi talajtérképezés módszerkönyve. Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet. Budapest.
- SZERÉNYI G., 1982. Biológiai terepgyakorlatok a gimnázium III. és IV. osztálya számára. Tankönyvkiadó. Budapest.
- USDA, 1996. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report No. 42. Version 3. USDA. Washington, D. C.
- WALKLEY, A. & BLACK, I. A., 1934. An examination of the Degiareff method for determining SOM and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* **37**. 29–38.

Érkezett: 2003. július 20.

Method for the Rapid Field Determination of Soil Organic Carbon Content

T. TÓTH and B. SZABÓ

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest and Institute of Environment Management, Faculty of Agricultural and Environmental Sciences, Szent István University, Gödöllő (Hungary)

Summary

With the use of 60 representative samples, a laboratory comparison was made of field methods suitable for the determination of soil organic C content. The methods were evaluated by comparing them with the standard Tyurin method.

The colour of the soil samples, especially the value read from the Munsell Colour Chart, exhibited a close correlation ($R = 0.73^{**}$) with the logarithm of the soil humus content. This indicates that it would be worth carrying out more detailed studies on the correlations between organic C content and soil colour.

The field Walkley–Black method differs from the laboratory technique only in the quantity of reagents applied, so the organic matter is oxidized using potassium bichromate in concentrated sulphuric acid. When the sulphuric acid is added, the solution heats up considerably, so it must be cooled before being poured into test-tubes for a comparison of the colour of the solutions. As this method is dangerous it is not really suitable for field use. Both the absorbance measured using the field method ($R = 0.73^{**}$) and the order of the samples on the basis of absorbance ($R = 0.87^{**}$) exhibited a close correlation with the humus content determined using the Tyurin method.

There was a correlation coefficient of 0.78^{**} between the logarithm of the humus content and the basic EDTA transmittance. It was observed during the investigations that certain soil components (CaCO_3 , iron and aluminium oxides) modified the colour of the solution, thus interfering with organic matter estimation.

The newly elaborated method involves treating the soil with acidic potassium permanganate solution, followed by the measurement of the carbon dioxide concentration formed over a period of three minutes, using a portable instrument with an infrared detector. The inorganic carbonate content of the soil is measured separately with the addition of sulphuric acid only. The correlation coefficient between the CO_2 content recorded with the potassium permanganate method and the Tyurin humus content was 0.76^{**} , while it was 0.81^{**} for soil samples having less than 20% carbonate. Further improvement of the new method will be based on modifying the amount of sulphuric acid and water in such a manner that the concentration of acid during the determination of carbonates and organic matter should be the same. The present recovery rates of 12.5% for carbonate and 0.7% for organic carbon must also be improved in order to decrease the very different effects of the two carbon sources during the determination in the case of sample inhomogeneity.

The reliability of the methods was tested by analyzing 12 samples in 4 replications using the coefficient of variation (CV). The smallest CV was obtained for methods based on the order of soil organic carbon values, followed by the Walkley–Black, Tyurin, basic EDTA and potassium permanganate methods.

The final comparison of the methods screened in the laboratory will be carried out in the field.

Table 1. Basic statistical parameters of the 60 analyzed samples. (1) Method. a) Dry Munsell Value; b) dry Munsell Chroma; c) moist Munsell Value; d) moist Munsell Chroma; e) organic carbon % by dry combustion; f) humus % according to Tyurin; g) field Walkley–Black absorbance; h) field Walkley–Black order; i) basic EDTA order; j) basic EDTA transmittance; k) CaCO₃ % using Scheibler's calcimeter; l) sulphuric acid CO₂ production, ppm; m) potassium permanganate CO₂ production, delta ppm/g soil; n) log humus %, according to Tyurin. (2) Minimum. (3) Maximum. (4) Mean. (5) Deviation. Note: * Parameter determined using the Munsell colour chart; ** Order of samples from the lightest to the darkest colour tone.

Table 2. Correlation coefficients between the soil humus content (according to Tyurin) and the soil colour. (1) Parameter. a) humus %; b) log humus %; c) moist Munsell Value; d) dry Munsell Value; e) moist Munsell Chroma. (2) Moist. (3) Dry. (4) Munsell Value. (5) Munsell Chroma. Note: **, *: significant at the 0.01 and 0.05 levels of probability, respectively; + parameter determined using the Munsell colour chart.

Table 3. Correlation coefficients between the soil humus contents determined using the field Walkley–Black method and the Tyurin method for all the samples (A) and for those with humus contents of less than 2.5% (B). (1) Parameter. a) Humus % according to Tyurin; b) log humus % according to Tyurin; c) and (2) Field Walkley–Black absorbance. (3) Field Walkley–Black order. Note: see Table 1.

Table 4. Correlation coefficients between the soil humus contents determined using the basic EDTA method and the Tyurin method for samples with humus contents of less than 2.5%. a)–b): see Table 3. c) and (1) basic EDTA transmittance; d) and (2) log basic EDTA transmittance. (3) Basic EDTA order. Note: see Table 1.

Table 5. Correlation coefficients between soil humus contents determined using the potassium permanganate method and the Tyurin method for all the samples (A) and for those with humus contents of less than 2.5% (B).

Fig. 1. Histogram of soil humus content determined by the Tyurin method without (A) and with (B) logarithm transformation.

Fig. 2. Correlation between the moist Value read from Munsell Colour Charts and the logarithm of the soil humus content according to Tyurin.

Fig. 3. Correlation between the order of samples determined by the field Walkley–Black method and the soil humus content according to Tyurin.

Fig. 4. Correlation between the absorbance of samples determined by the field Walkley–Black method and the soil humus content according to Tyurin for samples with humus contents of less than 2.5%.

Fig. 5. Correlation between transmittance determined by the basic EDTA method and the logarithm of the soil humus content according to Tyurin.

Fig. 6. Correlation between the CaCO₃ % determined with the Scheibler calcimeter and the results of the sulphuric acid CO₂ production method.

Fig. 7. Correlation between the CO₂ production in the potassium permanganate method and the soil humus content according to Tyurin for samples containing less than 20% CaCO₃.