

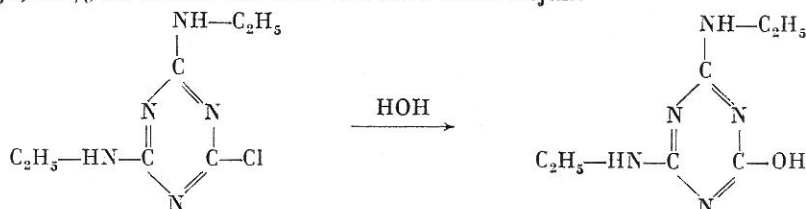
A humusz zavaró hatása a simazinnak talajokból való meghatározásánál Delley szerint*

SZÉKELY ÁKOS és LOMBAI JÁNOS

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,
Budapest

A GEIGY A. G. Analitikai Laboratóriumában DELLEY fotometrikus módszert dolgozott ki, a simazin nyomok kémiai meghatározására [2].

A módszer elve az, hogy a kloroformmal kivont simazint kénsavval hidrolizáltatja, 50%-os kénsavval való két órás rázás útján:



2-kloro-4,6-bis-etilamino-s-triazin = Simazin

A hidrolízis termék abszorpciós maximumot mutat, az ultraibolya tartományban, 240 millimikronnál (nanométernél nm) és így UV-spektrofotométeren meghatározható. A módszer kimutatási határa kb. 2 μg (λ)simazin, illetve, 0,1 ppm.

A módszer elvi vizsgálata

A DELLEY által leírt reakció simazinra nem specifikus. A leírt kénsavas hidrolízist, nagyon sok szerves vegyület adja, batokrom, azaz színmélyülési hatás mellett.

A talajban levő humuszvegyületek nagyon heterogének, abból a szempontból is, hogy számos ciklikus és nyíltláncú szerves vegyület kondenzációs és polimerizációs termékei. Nagyon valószínű az, hogy ilyen heterogén összetételű szervesanyag kénsavas hidrolízisének — batokrom — színmélyülő hatást kapunk [4, 5].

Irodalmilag is bizonyítható, hogy a simazinnak talajokból való meghatározásánál, a humusz erősen zavaró hatást fog kifejteni, amennyiben, EMMERT [3], a simazin meghatározáshoz elvileg hasonló, kénsavas módszert ír le a talajok humusztartalmának mennyiségi meghatározására. Ugyanerre króm-kénsavat használ SZÉKELY [6].

Szükséges azonban a kérdés kísérletekkel való tisztázása, mert a módszert felhasználják a simazinnak a talajokból való meghatározására [8], jöllehet maga a módszer kidolgozója, DELLEY is, csak tiszta simazin és ép növényeken levő (nem humifikálódott) simazinra ajánlja.

* Előadásként elhangzott az „Alkalmazott Biokémiai Anketon” Bp. 1962. szept. 27—29.

A simazin kioldás kérdése

A simazin kioldására DELLEY [2] kloroformot ajánl, mivel kloroformban a simazin — relatíve — oldódik. Szobahőfokon (20 C°) a kloroform milliliterében 900 μg (γ) simazin oldódik,

A kioldás módját azonban DELLEY egyáltalában nem érinti, pedig ez nagyon fontos kérdés, a simazin mennyiségi kivonását illetően.

Különösen fontos a simazin mennyiségi kivonásának kérdése, a talajok esetében, ugyanis a humuszanyagok aminos csoport komponensei erősen kötve tarthatják a simazint BURCHFIELD vizsgálatai szerint [1].

A talajkémiaiában kétféle kivonási módszert szoktak alkalmazni:

a) A vizsgálandó minta kirázása az oldószerrel, rázógép segítségével, huzamosabb ideig, $\frac{1}{2}$ —1 órán át.

b) A vizsgálandó minta forralásos extrahálása, különösen szerves oldószerek esetében, huzamosabb ideig, $\frac{1}{2}$ —1 órán át, visszacsepegős hűtővel ellátott lombikban.

Kísérleti rész*Vizsgálati minták*

Tekintettel arra, hogy a reakciót elméletileg is elsősorban a humusz zavarhatja, olyan talajmintákat választottunk ki, a kísérletekhez, melyek nagyon kevés, normálisan közepes, és nagyon magas humusztartalmakkal rendelkeznek.

a) Kénsavval szervesanyagmentesített kvarchomok. Humusztartalma káliumpermanganátos módszerrel meghatározva: 0,11%.

b) Dunai öntéstalaj (Mosonmagyaróvár). Humusztartalma káliumpermanganátos módszerrel meghatározva: 2,50%.

c) Kotu-talaj (Hanság), humusztartalma izzítással meghatározva: 39,50%.

Az extrakció módja

Ha valamely anyagból egy másik anyagot akarunk mennyiségileg kivonni, nagyon fontos az extrakció módja. Még fontosabbá válik az extrakció módja, ha egy kémiaiilag és diszperzitás szempontjából is heterogén rendszerből történik az extrakció, mint az adott esetben is talajból, amikor is a kémiai és fizikai kötődések számtalan formája jöhet számításba.

DELLEY [2] a kivonás módjáról semmit nem ír, csupán, a már meglevő kloroformos-simazin extraktum tovább feldolgozását írja le.

Mi vizsgálatainknál mindkét kivonási formát elvégeztük, abból a szempontból, vajjon ad-e, és ha ad, mekkora különbséget a két extrakciós eljárás. Az extrakciót az alábbiak szerint végeztük; két változatban:

a) 1 g finoman porított talajmintát 20 ml pa. kloroformmal ráztunk 1 órán át rázógépen, majd a szuszpenziót redős-szűrőpapíron szűrtük. A szüredéket fotometráltuk, látható és UV-tartományban.

b) 1 g finoman porított talajmintát 20 ml pa. kloroformmal forraltunk lombikban, visszacsepegő hűtővel ellátva, 1 órán át. A szuszpenziót, redős szűrőn szűrtük és fotometráltuk a) szerint.

Mérési eredmények

A vizsgálatokat a látható színek tartományban, Pulfrich fotométeren végeztük 50 mm küvetával, az „S” szűrősorozattal, a vonatkoztatási oldat p. a. kloroform volt (1. táblázat). Az ultravioleta színek tartományban a vizsgálatokat Unicam SP 500 spektrofotométerrel végeztük, 10 mm kvarc küvetával, a kontroll küvetta p. a. kloroformot tartalmazott (2. és 3. táblázat).

Talajok esetében a humusz annyira zavarja a DELLEY-féle simazinmeghatározást, hogy azt a 2, 4, 5, 6-os talajmintákon elvégezni nem tudtuk, tekintettel arra, hogy már az eredeti kloroformos kivonat áteresztési értékei is 10^{0,0} alatt mozogtak (2. táblázat).

1. táblázat

Kloroformos talajkivonatok abszorpciós spektrumai a látható színeképpen

(1) Hullámhossz Millimikronokban (nanométer nm)	(2) Homok		(3) Talaj		(4) Kotu	
	rázva	forralva	rázva	forralva	rázva	forralva
	Transzmisszió: D %					
420	98	95	65	50	20	10
470	99	97	75	70	45	40
500	99	98	80	75	60	55
530	99	98	85	75	65	60
570	100	100	90	80	70	70
610	100	100	90	85	70	65
660	100	100	90	85	55	50
720	100	100	90	85	80	75
750	100	100	90	85	85	80

A simazin mérőoldatot úgy készítettük, hogy 10 mg simazint oldottunk fel, hosszabb rázogatós mellett, 100 ml p. a. kloroformban. Az oldat ml-enként 100 mikrogramm simazint tartalmazott (kloroform 20 C°-on 900 mikrogramm (γ) simazint old, ml-enként).

2. táblázat

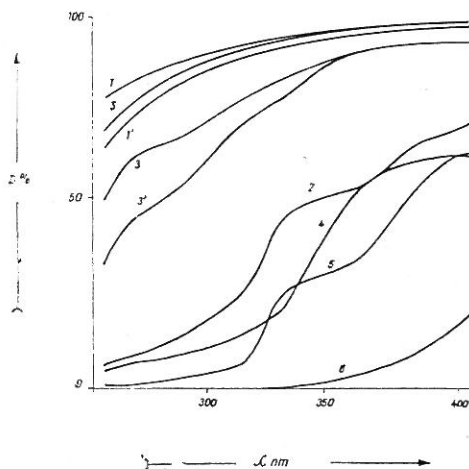
Kloroformos talajkivonatok abszorpciós spektrumai az ultraibolya tartományban

(1) Hullámhossz Millimikronokban (nanométer nm)	(2) Homok		(3) Talaj		(4) Kotu	
	rázva	forralva	rázva	forralva	rázva	forralva
	Transzmisszió: D %					
255	78,2	5,9	50,0	0,5	4,2	0,0
270	83,4	8,8	61,7	0,9	6,8	0,0
285	86,1	11,2	65,2	2,1	7,8	0,0
300	88,9	18,1	71,8	3,6	10,8	0,0
315	91,9	25,2	78,6	6,0	14,2	0,0
330	93,5	46,1	82,4	27,0	20,3	0,1
345	95,3	50,3	87,4	30,0	38,0	0,7
360	96,7	53,4	90,8	33,5	53,7	2,7
375	97,3	61,2	92,0	46,0	58,9	7,0
390	97,7	67,3	92,5	57,8	61,3	10,9
405	98,0	70,8	92,6	63,1	61,8	20,2

Az oldat 1 ml-ével azaz 100 mikrogramm (γ) simazinnal végeztük el, a DELLEY-szerinti simazinmeghatározást (3. táblázat) és mértük az abszorpciót az ultraibolyában, a talajkivonatokkal azonos térfogatomennyiségekkel.

Az összesített eredményeket és a humusz erős zavaró hatását szembevetően mutatja az 1. ábra. A grafikonból jól látható, hogy már egy minimális

humuszmenyiség (simazin nélkül) is erősebben adja a DELLEY-reakciót, mint 100 mikrogramm (γ) simazin, ami pedig nagy mennyiséget jelent simazintól talajra tszámítva (1. ábra S és I' jelzések).



1. ábra

Kloroformos talajkivonatok és az azokon, valamint 100 μg (γ) simazinon végzett Delley-reakciós oldatok abszorpciós spektrumai az ultraibolyában. 1. Homok kloroformmal rázva. 2. Homok kloroformmal forralva. 3. Talaj kloroformmal rázva. 4. Talaj kloroformmal forralva. 5. Kotu kloroformmal rázva. Kotu kloroformmal forralva. 1' Homok kloroformmal rázva Delley-reakció után. 3' Talaj kloroformmal rázva Delley-reakció után. S. 100 μg (γ) Simazin 25 ml kloroform Delley-reakció után

3. táblázat

Kloroformos talajkivonatokon és 100 μg (γ) simazinon elvégzett Delley-reakciós oldatok abszorpciós spektrumai az ultraibolya tartományban

(1)	(2)	(3)	(4)
Hullámhossz Millimikronban (nanometer nm)	Homok kloroformmal rázva	Talaj kloroformmal rázva	100 μg Simazin (25 ml) végtértőfogat
Transzmisszió: D%			
255	64,5	32,4	68,8
270	72,4	45,3	
285	77,9	51,2	83,8
300	83,2	60,7	
315	88,1	71,5	92,5
330	90,9	77,3	
345	93,9	85,5	96,2
360	95,7	90,2	
375	96,8	92,2	98,1
390	97,1	93,9	
405	97,7	94,5	98,9

Következtetések és összefoglalás

1. A mérési adatok alapján látható, hogy nagyon fontos a simazinkivonás módja. Egészen más értékeket ad a kirázás és a forralásos kivonás. Az eredeti DELLEY-módszer a kivonás módjáról nem ad tájékoztatást. Ezért mindkét kivonási módszer alkalmazásával végeztük vizsgálatainkat. Általában a forralásos eljárás ad nagyobb optikai sűrűséget, tehát kisebb áteresztési százalékot.

2. Talajok simazintartalmának vizsgálata esetében, a talajok humusztartalmának egy része átmegey a kloroformos oldatba. A humuszvegyületek egyes összetevői szerves oldószerekben jól oldódnak, erre számos irodalmi adat van [7]. Ezt a tényt azonban a kísérleti mérési eredmények is jól mutatják, úgy a látható, mint az ultraibolya tartományban az áteresztési százalék erősen csökken a humusztartalommal.

3. Aránylag magas simazintartalom (100 μg [γ]) alig ad erősebb áteresztési csökkenést, mint a minimális humusztartalmú homok — már a DELLEY-féle kénsavas hidrolízis után.

4. Kloroformmal kivont humusz kénsavas kezelés után teljesen elfedi a simazin kénsavas kezeléséből származó színt.

Vizsgálataink szerint tehát a DELLEY-féle simazinmeghatározás tiszta simazinkészítmények hatóanyagtartalom meghatározására, valamint ép növényi részekben levő simazin meghatározására alkalmas, a talajokban való simazin meghatározására azonban, nem.

Érkezett: 1962. október 17.

Irodalom

- [1] BURCHFIELD, H. P.: Potentiation of chemical reaction at protein surfaces. *Nature*. **179**. 630. 1957.
- [2] DELLEY, R.: Bestimmung von geringen Mengen von Simazin. *Anal. Laboratorien*. J. R. Geigy Basel. 1957.
- [3] EMMERT, A. M.: Rapid determination of organic carbon in soil. *Soil Sci.* **46**. 397—400. 1938.
- [4] HARGITAI, L. & SZÉKELY, Á.: Huminsavkivonatok fényabszorpciós görbéinek vizsgálata. *Agrártud. Egyetem. Kiadványai*. I. 16. 1954.
- [5] SZÉKELY, Á.: Főrnvizsgálatok fényabszorpciós módszerekkel. *Mezőgazd. Akadémia Kiadványai*. Keszthely. 1956.
- [6] SZÉKELY, Á.: Szerveskötésű szén fotometrikus és kolorimetrikus meghatározása. *Agrokémia és Talajtan*. **9**. 111—120. 1960.
- [7] WAKSMAN, S. A.: *Soil Microbiology*. Elsevier. New York. 1952.
- [8] ZVEEP, W.: De bepaling von simazin in grondmonsters. *Meded. Landbouwhogeschool Opzoekinst. Gent*. **23**. 1000—1009. 1958.

Вредное влияние гумуса определения симазина в почве по методу Delley

A. СЕКЕЙ и Я. ЛОМБАИ

Государственный институт по контролю качества почв и сельскохозяйственной продукции, Будапешт

Резюме

1. Данные измерений показывают, что метод получения вытяжки симезина является очень важным. При встряхивании и кипячении получаются довольно различные результаты. Оригинальный метод Delley не дает представления о способе получения вытяжки, поэтому авторы применяли оба метода. Обычно при кипячении получается большая оптическая плотность, значит процент светопрозрачности меньше.

2. При определении содержания симазина в почве часть гумусовых веществ переходит в раствор хлороформа. Отдельные составные части гумусовых соединений хорошо растворяются в органических растворителях, как на это указывается в литературе [7]. Данные измерений в опытах так же подтверждают этот факт — процент светопрозрачности сильно снижается в секторе видимого и ультрафиолетового света в зависимости от содержания почвенного гумуса.

3. Сравнительно высокое содержание симазина (100 микрограмм) показывает снижение светопрозрачности не больше, чем песок с минимальным содержанием гумуса после гидролиза серной кислотой по методу Delley.

4. Гумус в вытяжке хлороформа после обработки серной кислотой совершенно покрывает окраску, полученную от симазина.

Данные исследований показывают, что метод Delley пригоден для определения действующего начала в различных препаратах симазина, а так же для определения симазина, находящегося на неповрежденных частях растений. Для определения симазина в почве этот метод не пригоден.

Рис. 7. Адсорбционные спектры в ультрафиолетовых секторах света хлороформовых вытяжек из почвы и 100 микрограмм симезина полученных по методу Delley.

- 1. Песок при встряхивании с хлороформом.
- 2. Песок при кипячении с хлороформом.
- 3. Почва при встряхивании с хлороформом.
- 4. Почва при кипячении с хлороформом.
- 5. Торф при встряхивании с хлороформом.
- 6. Торф при кипячении с хлороформом.
- 1' Песок при встряхивании с хлороформом после реакции Delley 3'
- Почва при встряхивании с хлороформом после реакции Delley. (S. 100 микрограмм (γ) Симазин) 25 мл. хлороформа после реакции Delley.

Табл. 1. Спектры адсорбции хлороформовой вытяжки из почвы в секторе видимых лучей. Трансмиссия: Д %. (1) Длина волн в миллимикронах. (2) Песок при встряхивании и кипячении. (3) Почва при встряхивании и кипячении. (4) Торф при встряхивании и кипячении.

Табл. 2. Спектры адсорбции хлороформовой вытяжки в секторе ультрафиолетовых лучей. Трансмиссия: Д %. (1)—(4) см. табл. 1.

Табл. 3. Адсорбционные спектры растворов, приготовленных по методу Delley у хлороформовой вытяжки из почв и 100 мкг симазина в спектре ультрафиолетовых лучей. Трансмиссия: Д %. (1) Длина волн в миллимикронах. (2) песок при встряхивании с хлороформом. (3) Почва при встряхивании с хлороформом. (4) 100 микрограмм симазина (конечный объем 25 мл).

The Disturbing Effect of Humus in Simazin Determination from Soils according to Delley

A. SZÉKELY and J. LOMBAI

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest

Summary

1. It is evident from the data presented that the mode of extraction of Simazin is of the utmost importance. Very different values are obtained after extraction by shaking or by boiling. Delley's original method gives no information on the mode of extraction. Therefore, tests have been performed with the application of both extraction methods. Generally the boiling method gives higher optical density and therefore a lower per cent of light transmission.

2. In examinations of soils for Simazin content part of the humus in the soil passes into the chloroform containing solution. Some components of humus compounds are rather freely dissolved in organic solvents as indicated by a number of data in literature [7]. This fact is also demonstrated experimentally since both in the visible and ultra-violet ranges the per cent of light transmission considerably diminishes with lower humus contents.

3. Comparatively high Simazin contents (100 microgr/γ) hardly result in a greater reduction of light transmission than sand of a minimum humus content, — subsequently to Delley's sulfuric acid hydrolysis.

4. Humus extracted with chloroform after sulfuric acid treatment completely covers the colour originating from the sulfuric acid treatment of Simazin.

The investigations performed seem to indicate that Delley's determination of Simazin while suited to the determination of the active agent in pure Simazin preparations, and of Simazin on intact vegetable parts, is not satisfactory when Simazin has to be determined in the soil.

Table 1. Absorption spectra of chloroform soil extracts in the visible spectrum. Transmission: D per cent. (1) Wave length in millimicrons. (2) Sand shaken and boiled. (3) Soil shaken and boiled. (4) "Kotu" soil (anmooriger Boden) shaken and boiled.

Table 2. Absorption spectra of chloroform soil extracts in the ultra-violet range. Transmission: D per cent (1)—(4) as in Table 1.

Table 3. Absorption spectra of Delley-reaction solutions from chloroform soil extracts and 100 μg (γ) Simazin in the ultra-violet range. Transmission: D per cent. (1) as in Table 1. (2) Sand shaken with chloroform. (3) Soil shaken with chloroform. (4) 100 microgr. Simazin (25 ml/terminal volume)

Fig. 1. Absorption spectra of Delley-reaction solutions from chloroform soil extracts and 100 μg (γ) Simazin in the ultra-violet range. 1. Sand shaken with chloroform. 2. Sand boiled with chloroform. 3. Soil shaken with chloroform. 4. Soil boiled with chloroform. 5. "Kotu" soil shaken with chloroform. 6. "Kotu" soil boiled with chloroform. 1' Sand shaken with chloroform, after Delley-reaction. 3' Soil shaken with chloroform after Delley-reaction. S. 100 mikrogr. Simazin (25 ml) chloroform after Delley-reaction-