

0,01 M CaCl₂ oldható összes nitrogéntartalom meghatározása kétféle módszerrel

Filep Tibor¹ – Kincses Sándorné² – Balláné Kovács Andrea²

¹MTA TAKI 1022 Budapest, Herman O. út 15.

² Debreceni Egyetem, 4032 Debrecen, Böszörményi út 138.

E-mail: filept@rissac.hu

Összefoglalás

Közleményünkben két, eltérő elven alapuló N meghatározási módszert hasonlítottunk össze 0,01 M CaCl₂-oldható összes-N meghatározásoknál: egy nedves roncsolást használó CFA készülék adatait, és egy égetéses elven működő TOC/TN készülék eredményeit elemezzük. A kutatást a TIM adatbázis 113 talajának felhasználásával végeztük. Az adatbázis az ország különböző földhasználatú területeiről származó mintákat tartalmaz: mezőgazdasági, erdő és szennyezett területek talajai. Eredményeinket a következőképp foglalhatjuk össze: 1). A vizsgált talajokon a CaCl₂-oldható összes-N tartalom az égetéses eljárást alkalmazó TOC/TN készüléken szignifikánsan nagyobb, mint a nedves oxidációs eljárással mérő Skalar CFA műszer esetén. 2). A két változó közötti regresszió megmutatta, hogy a TOC/TN-al mért (égetéses módszer) CaCl₂-oldható összes-N mennyisége hogyan függ a Skalar CFA-val mért értékektől. A regressziós egyenlet: $\text{CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}} (\text{TOC/TN}) = 1,43 \text{ CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}} (\text{Skalar CFA})$ n = 113; r = 0,88^{***}

Summary

In our publication, two distinct methods measured N with different ways were compared in 0.01 M CaCl₂ soluble total-N: one of them is a CFA instrument based on wet oxidation method and the other one is a TOC/TN analyser with dry combustion method. Study was carried out using 113 soils of the Soil Monitoring System of Hungary. The soil data base contains soil samples from several areas of Hungary with different land use management, e. g. forest, agricultural, and contaminated soils. Our results can be summarised as follows: 1). CaCl₂ soluble total N values of TOC/TN analyser used dry combustion method were significantly higher than values got from CFA analyser used wet oxidation. 2). Regression between TOC/TN CaCl₂-N_{tot} and Skalar CFA CaCl₂-N_{tot} resulted in the following equation: $\text{CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}} (\text{TOC/TN}) = 1,43 \text{ CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}} (\text{Skalar CFA})$ n = 113; r = 0.88^{***}

Bevezetés

Talaj- és növényminták N-tartalmának meghatározása rendkívüli fontossággal bír, hiszen ezek ismerete nélkül aligha valósítható meg a

környzetkímélő tápanyagvisszapótlás. Különösen lényeges a talajok közvetlenül felvehető nitrogén-mennyiségének meghatározása, amelyet pl. a 0,01 M CaCl_2 -oldható N elemtartalmakkal becsülhetünk (HOUBA et al., 1986). A 0,01 M CaCl_2 -os kivonásnak nagy előnye, hogy a szűrlet tiszta (a kolloidokat a Ca^{2+} kicsapja), és hogy ez az ionerősség a talajoldat ionerősségének felel meg, azaz jól reprezentálja a talajoldat összetételét.

A kivonatból különböző N-formák mérhetőek: NO_3^- , NH_4^+ , valamint az összes-N tartalom. A szerves-N (NO_3^- , NH_4^+) és az összes-N koncentrációk ismeretében kiszámítható a talaj un. oldott szerves nitrogén (dissolved organic nitrogen, DON) tartalma, a következőképpen: összes-N – szerves-N = DON. Számos vizsgálatban kimutatták, hogy az oldott szerves N jelentős szerepet játszik a talaj N körforgalmában, elsődleges szubsztrátja a mikroorganizmusoknak, és ezáltal növénytáplálási szempontból is fontos szervesanyag-frakció.

A fentiekből következik, hogy a CaCl_2 -oldható összes-N meghatározása kiemelt analitikai feladat, melynek többféle gyakorlati megoldása létezik. A két leggyakrabban használt módszer a tradicionálisnak tekinthető nedves roncsoláson alapuló Kjeldahl-módszer, és a napjainkban jelentősen teret nyert égetéses Dumas N meghatározás. Míg a hazai gyakorlatban főképpen nedves roncsoláson alapuló CFA (continuous flow analyser) készülékkel mérték a CaCl_2 -oldható összes-N tartalmat (Nagy, 2003). Vizsgálatunkban ezt a módszert hasonlítjuk össze egy égetéses elven működő TOC/TN készülék eredményeivel, választ keresve arra a kérdésre, hogy

- mennyiben korrelálnak a két különböző módszer által kapott adatok,
- és hogy van-e szignifikáns eltérés a két módszer között?

Anyag és módszer

A kutatást a TIM adatbázis (VÁRALLYAY, 1993) 113 talajának felhasználásával végeztük. Az adatbázis az ország különböző földhasználatú területeiről származó mintákat tartalmaz: mezőgazdasági, erdő és szennyezett területek talajai. A mintavételek 2004. szeptember 15. és október 15. között történtek.

A légszáraz, 2 mm-es szitán átszitált talajmintákból a talajok CaCl_2 -oldható összes nitrogén tartalmát határoztuk meg kétféle analitikai eljárást alkalmazó műszerrel.

Analitikai módszerek

A talaj CaCl_2 -oldható összes nitrogén tartalmát ($\text{CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}}$) úgy határoztuk meg, hogy az 1:10 talaj:kivonószer arányú 2 órás ráztatás (Jászberényi et al., 1994) után a szűrletet egy 0,45 μm átmérőjű membránon átszűrtük.

Ezután a mintát kétfelé osztottuk, az egyik rész összes-N koncentrációját egy TOC/TN (Tekmar Apollo 9000) készülékkel határoztuk meg, a másik

részletéből pedig egy többcsatornás CFA (Continuous Flow Analyser, Skalar San⁺) készülékkel mértük a koncentrációkat.

Égetéses eljárás (TOC/TN)

A TOC/TN készülék mérésének elve, hogy, a folyadék-mintát magas hőmérsékleten (680 °C) katalizátor jelenlétében elégetik. Az ennek során keletkező NO_x-ok mennyiségét luminescens detektorral mérjük, kalibrálás után a minták N-tartalma meghatározható. Ez a meghatározási mód felfogható egy módosított Dumas módszernek, azzal a különbséggel, hogy a klasszikus eljárásnál a NO_x-at N₂-é redukálják és egy hővezetőképességi cellán mérik a jelet. Azonban az általunk használt luminescens detektor jóval érzékenyebb.

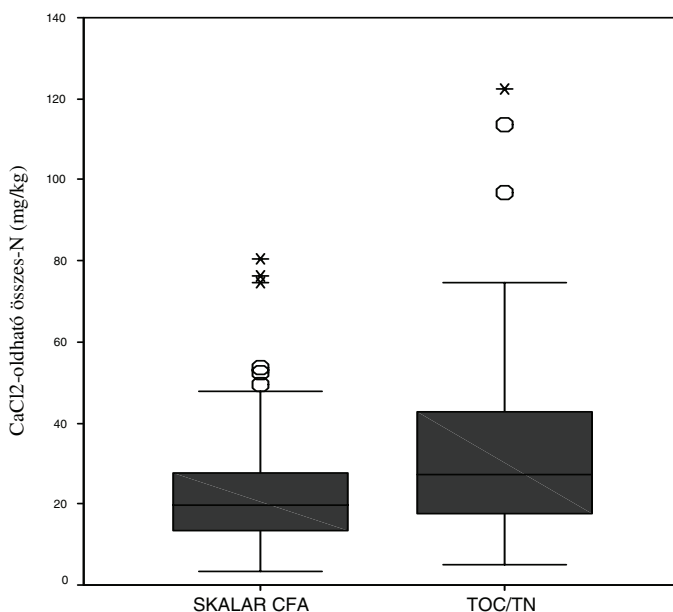
Nedves oxidáció (Skalar CFA)

Ebben az esetben a mintából nedves roncsolás után mérjük fotometriásan az összes N-tartalmat. A meghatározás során a mintát bórax pufferrel keverik, majd fölös mennyiségű K₂S₂O₈-tal oxidálják és UV-roncsolóba vezetik. Ezután a képződött nitrátot redukció után (Cd-Cu oszlopon) Griess-Ilosvay reakcióval színes azovegyületté alakítják majd 540 nm-en fotometrálják.

Eredmények és értékelésük

A mérési eredmények jelentős eltéréseket mutatnak a két módszer által meghatározott CaCl₂-oldható összes-N tartalomban (1. ábra). Az adatok boxplot diagramjából világosan látszik, hogy az égetéses N meghatározás értékei magasabbak, mint azok a N koncentrációk, amelyeket a CFA készüléken, nedves roncsolás után mértek.

Számos, előző vizsgálatból kitűnt, hogy az égetéses módszerrel magasabb N értékeket határoztak meg, mint a nedves roncsolásnál (MCGEEHAN & NAYLOR, 1988; JONES, 1992; SIMONNE et al., 1995), igaz, ezeknél a vizsgálatoknál főképpen növényi minták N-tartalmát határozták meg. Ennek ellenére tény, hogy a nagy nitrát-tartalmú, valamint heterociklusos vegyületeket tartalmazó minták esetében a nedves oxidálás/roncsolás nem képes teljes egészében felszakítani a nagy energiájú N-N, N-O kötéseket (SIMONNE et al., 1998).



1. ábra. A nedves roncsolással (Skalar CFA) és égetéssel (TOC/TN) CaCl_2 -oldható összes-N koncentrációja a talajokban

Bár az 1. ábra igen szemléletesen mutatja a két módszer átlagos N koncentrációjának különbségét, statisztikai elemzés szükséges annak megállapítására, hogy ténylegesen különböznek-e ezek az adatok? Kétmintás t-próba segítségével válaszoljuk meg a kérdést. Az elemzés eredményét az 1. táblázatban láthatjuk.

1. táblázat. A kétmintás t-próba eredménye

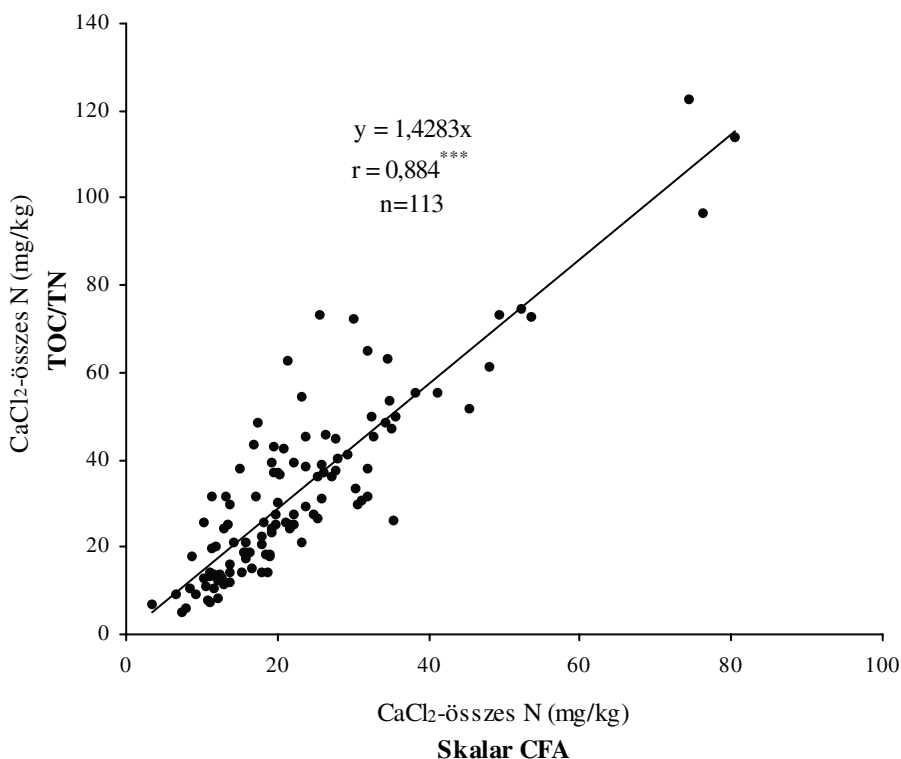
	Differencia				
	Átlag	Szórás	t	df	Szignifikancia
SKALAR – TOC/TN	-9,9	11,4	-9,2	112	0,00

Nagyon kicsiny hibavalószínűségen kimondhatjuk, hogy a vizsgált talajokon a CaCl_2 -oldható összes-N tartalom az égetéssel alkalmazó TOC/TN készüléken szignifikánsan nagyobb, mint a nedves oxidációs eljárással mérő Skalar CFA műszer.

A két változó közötti regresszió megmutatja, hogy a TOC/TN-al mért (égetéses módszer) CaCl_2 -oldható összes-N mennyisége hogyan függ a Skalar CFA-val mért értékektől (2. ábra). A regressziós egyenlet tehát:

$$\text{CaCl}_2\text{-összes N (TOC/TN)} = 1,43 \text{ CaCl}_2\text{-összes N (Skalar CFA)}$$

Mint azt már megállapítottuk, az égetéses elven működő készülék magasabb N koncentrációkat mért, mint a nedves oxidáción alapuló, és ez itt is bebizonyosodott. A TOC/TN adatok majdnem másfélszer nagyobbak, mint a Skalar mérési adatai.



2. ábra. A két módszer (égetéses vs. nedves oxidáció) által mért $\text{CaCl}_2\text{-N}_{\text{tot}}$ összefüggése

Mindebből az következik, hogy a nedves oxidálás, még UV roncsolással kiegészítve sem 100 %-os hatékonyságú, 30 %-a a kezdeti minta N tartalmának nem alakult át nitráttá. Hasonlót tapasztalt SIMONNE et al. (1998), ezért és

mérési adataink fényében mindenképpen az égetéses módszer javasolt az összes nitrogén mennyiségének mérésekor.

Köszönetnyilvánítás

Munkánkat a T 049552 számú OTKA program támogatta.

Irodalomjegyzék

- HOUBA, V.J.G., NOVOZAMSKY, I., HUJBREGTS, A.W.M. & VAN DER LEE, J.J. (1986): Comparison of soil extractions by 0.01 M CaCl₂, by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant and Soil* **96**. 433-437.
- JÁSZBERÉNYI, I., LOCH J. & SARKADI, J. (1994): Experiences with 0.01 M CaCl₂ as an extraction reagent for use as a soil testing procedure in Hungary. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **25**. 1771-1777.
- JONES, J.B. (1992): Methods of nitrogen determination in soils and plant tissue. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **19**. 493-505.
- MCGEEHAN, S.L. & NAYLOR, D. V. (1988): Automated instrumental analysis of carbon and nitrogen in plant and soil samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **19**. 493-505.
- NAGY P.T. (2003): A trágyázás hatása a 0,01 M kalcium-kloridban oldható nitrogénformák mennyiségének változására. *Agrártudományi Közlemények* **10**. 166-170.
- SIMMONE, E.H., HARRIS, C.E. & MILLS, H.A. (1998): Does the nitrate fraction account for differences between Dumas-N and Kjeldahl-N values in vegetable leaves? *J. Plant Nutr.* **21**. 2527-2534.
- SIMMONE, E.H., MCCRIMMON, J.N., MILLS, H.A., SCOGGINS-MANTERO, H.L. & CRESMAN III, C.P. (1995): Adjustments of sufficiency ranges of selected ornamentals and turfgrasses for assessing nitrogen status with Dumas-N data. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**. 2243-2251.
- VÁRALLYAY, GY. (1993): Soil data-bases for sustainable land use: Hungarian case study. In: *Soil Resilience and Sustainable Land Use*. (Eds.: GREENLAND, D.J. & SZABOLCS, I.) 469–495. CAB International. Wallingford, UK.