

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Matej VELKAVRH

**PRIMERJAVA DVEH KEMIJSKIH METOD ZA
DOLOČEVANJE ORGANSKE SNOVI V TLEH**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Matej VELKAVRH

**PRIMERJAVA DVEH KEMIJSKIH METOD ZA DOLOČEVANJE
ORGANSKE SNOVI V TLEH**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**COMPARISON OF TWO CHEMICAL METHODS FOR
DETERMINING SOIL ORGANIC MATTER**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene vse kemijske analize. Vzorci tal so bili vzeti iz laboratorija CPVO.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorico diplomskega dela imenovala doc. dr. Heleno Grčman.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Katja VADNAL
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta; Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Nataša J. VIDIC
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta; Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo diplomske naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki identična tiskani verziji.

Matej Velkavrh

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
DK UDK 631.417:631.423.4(043.2)
KG tla/pedologija/organska snov/metode določevanja
KK AGRIS P33
AV VELKAVRH, Matej
SA GRČMAN, Helena (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI 2008
IN PRIMERJAVA DVEH KEMIJSKIH METOD ZA DOLOČEVANJE ORGANSKE SNOVI V TLEH
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP X, 31, [7] str., 20 sl., 2 pri., 17 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Primerjali smo dve metodi za določevanje organske snovi tal. Metodo mokre oksidacije Walkley-Black, ki jo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) uporabljajo že več kot 40 let, smo primerjali z rezultati inštrumenta Vario MAX CN, ki so ga na CPVO kupili leta 2006 in deluje na principu suhe oksidacije. V analizo smo zajeli 71 talnih vzorcev ter določili skupni ogljik (TC) in skupni organski ogljik (TOC) z inštrumentom Vario MAX CN ter organski ogljik po metodi Walkley-Black (C WB), mineralni ogljik (Min C) po metodi SIST ISO 10693 in pH po metodi SIST ISO 10390. Z metodo enostavne linearne regresije smo testirali povezavo med vrednostjo TOC in razliko med vrednostjo TC in Min C (TOC_{izrc}). Ugotovili smo, da je povezava statistično značilna, izstopali so vzorci z večjo vsebostjo karbonatov (več kot 15 %), verjetno zaradi netočne meritve TOC. V nadaljnjih statističnih analizah smo zajeli vzorce z manj kot 15 % karbonatov. Povezavo med TOC in izračunanim TOC lahko zapišemo z modelom: $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0,962$. Ugotovili smo, da v tleh s pH vrednostjo pod 6,8 ne moremo pričakovati vsebnosti karbonatov nad 1 %, kar je meja določljivosti karbonatov z uporabljenimi metodami. Zanimala nas je tudi povezava med rezultati, ki jih daje Vario MAX CN in metodo Walkley-Black. Z metodo enostavne linearne regresije smo dobili model $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C_{WB}$, $r^2 = 0,852$ oziroma za obratno preračunavanje model $C_{WB} = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0,852$. Na osnovi rezultatov študije lahko zaključimo, da je smiselna zamenjava metode Walkley-Black z metodo, ki uporablja inštrument Vario MAX CN, da lahko analiziramo samo skupni ogljik (TC) in vsebnost organskega ogljika izračunamo kot razliko med skupnim (TC) in mineralnim (Min C) ogljikom, ter da vzorcem s pH pod 6,8 ni potrebno določati Min C.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 631.417:631.423.4(043.2)
CX pedology/soil/organic matter/determination methods/chemical methods
CC AGRIS P33
AU VELKAVRH, Matej
AA GRČMAN, Helena (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy
PY 2008
TI COMPARISON OF TWO CHEMICAL METHODS FOR DETERMINING SOIL ORGANIC MATTER
DT Graduation thesis (university studies)
NO X, 31, [7] p., 20 fig., 2 ann., 17 ref.
LA sl
AL sl/en
AB We compared two methods for soil organic matter determination. The first one is wet combustion method (Walkley-Black), which has been in use for more than 40 years at Centre for Soil and Environmental Science (CPVO) laboratories. We compared its results with the results of Vario MAX CN, a new instrument used in CPVO from 2006 which operates on dry combustion principle. In the analysis we included 71 samples. We determined total carbon (TC) and total organic carbon (TOC) with Vario MAX CN analyser. We measured organic carbon by Walkley-Black (C WB) method, mineral carbon (Min C) by SIST ISO 10693 method and pH by SIST ISO 10390 method. We tested correlation between TOC values and difference between TC and Min C values (TOC_{izrc}) with simple linear regression. The analysis showed that the correlation is statistically significant, except in samples with high content of carbonates (more than 15 %), probably because of incorrect measurement of TOC. We excluded samples with more than 15 % of carbonates from further analyses. The correlation between TOC and calculated TOC can be determined with the model $TOC = -0.04 + 1.04 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0.962$. Soils with pH value below 6.8 did not contain more than 1 % carbonates, which is the analytical detection limit for carbonate determination with Vario MAX CN method. We were also interested in correlation between results of Vario MAX CN method and Walkley-Black method. Method of linear regression gave the models $TOC_{izrc} = 0.67 + 0.72 \times C_{WB}$, $r^2 = 0.852$ and $C_{WB} = -0.27 + 1.19 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0.852$ respectively. Based on the results of our study we assume that substitution of Walkley-Black method with Vario MAX CN method is reasonable. It is more rational to analyse TC only and determine the TOC as the difference between TC and Min C. If the pH value of a sample is below 6.8, Min C does not have to be determined.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
Okrajšave in simboli	X
1 UVOD	1
1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKEGA DELA	2
1.2 NAMEN DIPLOMSKEGA DELA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ORGANSKA SNOV	3
2.2 VIRI ORGANSKE SNOVI TAL	3
2.3 RAZGRADLJIVA NEŽIVA ORGANSKA SNOV TAL	4
2.4 STABILNA NEŽIVA ORGANSKA SNOV TAL - HUMUS	5
2.5 GLOBALNI CIKEL OGLJIKA	5
2.6 DOLOČEVANJE VSEBNOSTI ORGANSKE SNOVI V TLEH	6
2.7 DOLOČEVANJE SKUPNEGA OGLJIKA (TC) V TLEH	6
2.7.1 Določanje skupnega ogljika s suho oksidacijo	7
2.7.2 Določanje skupnega ogljika z mokro oksidacijo	7
2.8 DOLOČEVANJE ORGANSKEGA OGLJIKA V TLEH	8
2.8.1 Organski ogljik v nekarbonatnih tleh	8
2.8.2 Organski ogljik v karbonatnih tleh	8
2.9 DOLOČEVANJE MINERALNEGA OGLJIKA V TLEH	9
3 MATERIALI IN METODE	10
3.1 IZBOR VZORCEV	10
3.2 METODE	11
3.2.1 Določitev organske snovi v tleh po Walkley-Blacku	11
3.2.2 Določitev organskega in skupnega ogljika ter skupnega dušika z inštrumentom Vario MAX CN	13
3.2.3 Določitev karbonatov v tleh po metodi SIST ISO 10693: Kakovost tal – Ugotavljanje vsebnosti karbonatov – volumetrična metoda	16
3.2.4 Ugotavljanje pH (Reakcija tal) SIST ISO 10390: Kakovost tal - Ugotavljanje pH	18
3.3 STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV	18
4 REZULTATI	19
4.1 PRIMERJAVA IZMERJENE IN IZRAČUNANE VREDNOSTI ZA SKUPNI ORGANSKI OGLJIK (TOC)	19
4.2 POVEZAVA MED pH IN KARBONATI	20
4.3 PRIMERJAVA METODE WALKLEY-BLACK Z MERITVAMI, KI JIH DAJE INŠTRUMENT VARIO MAX CN	22
4.3.1 Primerjava metode Walkley-Black z meritvami skupnega organskega	22

	ogljika (TOC) z inštrumentom Vario MAX CN	
4.3.2	Primerjava rezultatov po metodi Walkley-Black z izračunanim organskim ogljikom na osnovi razlike med skupnim ogljikom in mineralnim ogljikom	24
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	27
5.1	RAZPRAVA	27
5.2	SKLEPI	28
6	POVZETEK	29
7	VIRI	31
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO SLIK

Slika 1	Razporeditev vzorcev po pH vrednostih	10
Slika 2	Razporeditev vzorcev glede na vsebnost organske snovi	11
Slika 3	Reagenti in pribor za metodo Walkley-Black	13
Slika 4	Inštrument Vario MAX CN	14
Slika 5	Oksidacijska, post-oksidacijska in redukcijska kolona inštrumenta Vario MAX CN	15
Slika 6	Shematski prikaz delovanja inštrumenta Vario MAX CN (Vario MAX..., 2005)	15
Slika 7	Scheiblerjev aparat za določevanje karbonatov v tleh	17
Slika 8	Reakcijski kozarec Scheiblerjevega aparata z vzorcem in HCl	17
Slika 9	Shema aparata za določevanje karbonatov v tleh po Scheiblerju (SIST ISO 10693, 1996)	17
Slika 10	Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TOC _{izrc} (TC – Min C), model: $TOC = -0,42 + 1,31 \times TOC_{izrc}$ ($r^2 = 0,736$)	19
Slika 11	Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TOC _{izrc} (TC – Min C), s pogojem $CaCO_3 < 15\%$, model: $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOC_{izrc}$ ($r^2 = 0,976$).	20
Slika 12	Vsebnost karbonatov v tleh pri različnih pH vrednostih	21
Slika 13	Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 1 %, model: $TOC = 0,004 + 1,02 \times TC$ ($r^2 = 0,983$)	21
Slika 14	Enostavna linearna regresija med vrednostmi C _{WB} in TOC za vse vzorce, model: $C_{WB} = 1,21 + 0,66 \times TOC$ ($r^2 = 0,591$)	22
Slika 15	Enostavna linearna regresija med vrednostmi C _{WB} in TOC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, model: $C_{WB} = -0,2 + 1,15 \times TOC$ ($r^2 = 0,813$)	23
Slika 16	Enostavna linearna regresija med vrednostmi C _{WB} in TOC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model: $C_{WB} = -0,21 + 1,12 \times TOC$ ($r^2 = 0,887$)	23

- Slika 17 Porazdelitev studentiziranih ostankov za vzorce z manj kot 15 % 24 karbonatov in brez vzorca 475/03
- Slika 18 Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOC_{izrc} za vse 25 vzorce, model: $C\ WB = 0,007 + 1,14 \times TOC_{izrc}$ ($r^2 = 0,758$)
- Slika 19 Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOC_{izrc} za vzorce, 25 ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model: $C\ WB = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$ ($r^2 = 0,852$)
- Slika 20 Enostavna linearna regresija med izračunanim organskim ogljikom na 26 osnovi razlike med skupnim ogljikom (TC) in mineralnim ogljikom (Min C) in rezultati po metodi Walkley-Black, za vzorce z vsebnostjo karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C\ WB$ ($r^2 = 0,852$)

KAZALO PRILOG

- Priloga A1 Tabela A1: Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti N (%), C (%), TOC (%), organske snovi izmerjene z metodo Walkley-Black (%) in pH tal
- Priloga A2 Tabela A2: Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti karbonatov (%), mineralnega ogljika (Min C %) ter izračunane razlike TC (%) – TOC (%), TOC (%) – C WB (%) in izračunano organsko snov (C WB x 1,724)
- Priloga B Tabela B: Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi karbonatov in vsemi potrebnimi podatki za izračun le-teh (tlak, temperatura in odčitani volumen raztopljenih karbonatov)

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CPVO	Center za pedologijo in varstvo okolja
TC	total carbon – skupni ogljik
TOC	total organic carbon – skupni organski ogljik
TOC _{izrc}	calculated total organic carbon – skupni ogljik izračunan kot razlika med skupnim ogljikom in mineralnim ogljikom.
Min C	mineralni ogljik
WB	Walkley-Black metoda
C _{WB}	organski ogljik določen po Walkley-Black metodi
TN	total nitrogen – skupni dušik
r ²	koeficient determinacije

1 UVOD

Organske spojine predstavljajo manjši del snovi v tleh, vendar so najbolj dinamična in za kvaliteto in rodovitnost tal najbolj pomembna sestavina tal. Organska snov vpliva na fizikalno kemijske lastnosti tal in ima pomembno vlogo pri prehrani rastlin in talnih organizmov. Neživa organska snov, posebno, humusne kisline, vplivajo na preperevanje mineralov in s tem na nastajanje in razvoj (pedogenezo) tal. Humusni del nežive organske snovi je temen in daje tlam značilno temno barvo. Temna barva pomembno vpliva na segrevanje tal. Z glinenimi minerali oblikuje humus organo mineralne komplekse, s čimer omogoča mešanje mineralnih in organskih snovi v tleh. Neživa organska snov tal izboljšuje orne lastnosti tal. Humus povečuje pufersko kapaciteto tal in deluje kot regulator oskrbe rastlin z makrohranili (fosfati, dušikove spojine, K) in mikrohranili (Fe, Zn, Cu, itd). Na humusni del se vežejo nekatere za rastline pomembne organske substance, na primer rastni hormoni, vitamini, razni antibiotiki. Rastline te snovi lahko pridobivajo direktno iz humusa. Na humus se vežejo tudi druge spojine, ki jih tlam dodamo namenoma (pesticidi, gnojila) in spojine, ki v tla pridejo zaradi nesreč ali zračnih emisij (organska onesnažila in težke kovine). Neživa organska snov tal služi za hrano številnim mikroorganizmom. Organska snov povečuje delež saprofitskih organizmov glede na množino parazitskih in patogenih organizmov. Največji pomen organske snovi pa je verjetno njena vloga pri oblikovanju strukture tal in pri sorptivni sposobnosti tal ter založenosti tal z dušikom.

Organsko snov v tleh določamo posredno preko določanja organskega ogljika v tleh. Delež ogljika v organski snovi je relativno konstanten (55-58 % organske snovi) (Rowell, 1994). Obstaja več metod, ki temeljijo na suhi ali mokri oksidaciji organske snovi. Mokra oksidacija po metodi Walkley-Black temelji na spontani oksidaciji organske snovi v raztopini kromove in žveplove kisline. Postopek ne zajame mineralnih oblik ogljika ter manj aktivnih organskih oblik (elementarnega ogljika), kar je njena prednost. Slaba stran te metode je, da uporabljamo okolju in zdravju škodljive kemikalije. Druga skupina metod temelji na suhi oksidaciji, kjer se delež organske snovi določa bodisi gravimetrično bodisi posredno preko določanja izhajajočega CO₂. Na ta način lahko določimo skupni organski ogljik in posledično organsko snov v tleh nato izračunamo z odštevanjem karbonatov v tleh, ki jih je potrebno predhodno analizirati.

V zadnjem času vse več laboratorijev uporablja avtomatske C/N analizatorje, ki temeljijo na suhi oksidaciji in merjenju izhajajočih plinov po različnih principih. Eden izmed takih je instrument Vario MAX CN, ki so ga v letu 2006 kupili na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO). Instrument talni vzorec v oksidacijski koloni segreje na 900 – 1050 °C, pri tem nastajajo plini, ki jih vodimo skozi kolone (post oksidacijsko, redukcijsko in adsorpcijsko). Na koncu nastali CO₂ zaznamo s pomočjo toplotno prevodnostnega detektorja.

1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKEGA DELA

Na Centru za Pedologijo in varstvo okolja so vse do leta 2006 uporabljali metodo Walkley-Black. Po tej metodi so bili analizirani tudi vsi vzorci pedološkega kartiranja (1680 talnih profilov). Zaradi uporabe okolju neprijaznih reagentov in zaradi avtomatizacije postopka so v letu 2006 kupili inštrument Vario MAX CN, s katerim lahko določamo skupni ogljik v tleh (TC), skupni dušik v tleh (TN) in skupni organski ogljik v tleh (TOC). Ob zamenjavi analitske metode je bilo potrebno ugotoviti ujemanje rezultatov, ki jih daje metoda Walkley-Black in inštrument Vario MAX CN ter določiti eventuelne pretvorbene faktorje. Prav tako je bilo potrebno primerjati rezultate za skupni organski ogljik (TOC) in skupni ogljik (TC) za vzorce z različno vsebnostjo karbonatov in organske snovi.

1.2 NAMEN DIPLOMSKEGA DELA

Namen je bil izbrati vzorce, ki se razlikujejo po vsebnosti karbonatov in organske snovi in jim določiti vsebnost karbonatov po metodi (SIST ISO 10693), vsebnost organske snovi po metodi Walkley-Black ter s suho oksidacijo z inštrumentom Vario MAX CN določiti TOC (skupni organski ogljik) in TC (totalni ogljik). Ugotoviti, ali je možno določevanje TOC zamenjati z določevanjem TC ob odštevanju mineralnih oblik ogljika (Min C). Ugotoviti ujemanje rezultatov, ki jih daje inštrument Vario MAX CN z rezultati, ki jih daje metoda Walkley-Black.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

- Predvidevamo, da dajeta metoda Walkley-Black in meritve z inštrumentom Vario MAX CN primerljive rezultate oziroma da je možno ugotoviti model za preračunavanje rezultatov.
- Predvidevamo, da lahko meritev TOC zamenjamo z meritvijo TC, pri čemer odštejemo mineralne oblike ogljika (Min C), ki jih določamo z analizo karbonatov v tleh.
- Predvidevamo, da je v kislih tleh vsebnost karbonatov tako majhna, da jih ni potrebno določati.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ORGANSKA SNOV

Tla sestavljajo štiri komponente: mineralne snovi, organska snov, vodna raztopina in plinska faza. Večina tal je mineralnih. Organske snovi v mineralnih tleh je običajno med 1-6 % (Brady in Weil, 2002). Organska so tla z več kot 20 % organske snovi. Samo 0,9 % vseh tal na zemlji je organskih (Leštan, 2001). Mineralno komponento tal sestavljajo kosi kamenja, pesek, melj, koloidni glineni minerali (alumosilikati), Fe, Al, Mn oksidi in hidroksidi, delci kremenca ter netopne snovi in kompleksi nitratov, sulfatov in fosfatov s kovinskimi kationi in organskimi snovmi.

Organska snov v tleh so živi organizmi in odmrli rastlinski in živalski ostanki. Približno 70 do 90 % organskih ostankov se vsako leto razkroji (mineralizira) do osnovnih rastlinskih hranil (nitrat, fosfat, sulfat, ogljikov dioksid, voda,...), 10 do 30 % organskih ostankov v tleh pa ne razpade do osnovnih hranil, ampak se iz njih po delnem razkroju sintetizira humus (Leskošek, 1993). Organska snov v tleh s številnimi prostimi skupinami, kot so karboksilne, karbonilne in druge, povečuje kationsko izmenjalno kapaciteto tal, kar pomeni večjo sorpcijsko sposobnost za vezavo rastlinskih hranil pa tudi nekaterih polutantov (Pb, Cd,...) in manjšo možnost izpiranja hranil in polutantov v podtalnico. Organska snov v tleh prav tako povečuje sposobnost tal za zadrževanja vode, pospešuje agregacijo, vpliva na prezračevnost tal in tako ustvarja primerno okolje za rast korenin (Bongiovanni in Lobartini, 2006). Ti pozitivni vplivi so še posebej zaželeni v peščenih tleh, ki imajo sicer majhno kationsko izmenjalno kapaciteto in sposobnost za zadrževanje vode. Produkti razgradnje organske snovi so tudi kelati, ki se lahko z eno ali več vezmi povezujejo z mikroelementi in povečujejo njihovo topnost in mobilnost v tleh ter dostopnost rastlinam (Miller in Donahue, 1990). Organska snov v tleh je vir ogljika za številne talne organizme, ki so aktiven in zelo pomemben del tal.

2.2 VIRI ORGANSKE SNOVI TAL

Organsko snov tal sestavljata živa in neživa organska snov. Med živo organsko snov štejemo talne organizme. Neživa snov nastaja iz odmrle rastlinske in živalske biomase. Delimo jo v razgradljivo organsko snov, ki predstavlja manjši del nežive organske snovi tal, in stabilno organsko snov - humus.

Organska snov tal je večinoma rastlinskega izvora in del naravnega ciklusa ogljika v kopenskih ekosistemih. Rastline so najpomembnejši proizvajalci primarne organske biomase (Ćirić, 1986). Najpomembnejši razgrajevalci in mineralizatorji organske biomase so talni mikroorganizmi.

Količina rastlinskih organskih ostankov in delež organskih ostankov, ki ga mikroorganizmi mineralizirajo – razgradijo do CO₂, sta najpomembnejša člena v krogotoku ogljika in najbolj vplivata na dinamiko spreminjanja vsebnosti organske snovi v tleh. Pri razgradnji

organskih ostankov sodeluje tudi talna favna, ki organske ostanke razkosa in na ta način pospeši njihovo mikrobno razgradnjo in mineralizacijo. Spreminjanje vsebnosti organske snovi v tleh je odvisno od številnih biotskih in abiotskih dejavnikov. Najpomembnejši abiotski dejavniki so klimatski (temperatura, vlaga) in talni dejavniki (vsebnost hranil, talni pH, tekstura tal). Pri izrazito nizkih temperaturah sta omejeni tako tvorba kot razgraditev organske snovi, pri visokih temperaturah in optimalni vlažnosti tal pa so pridelki in rastlinski ostanki veliki, vendar je hitra tudi mineralizacija (Leskošek, 1993). Izrazito suha ali prekomerno vlažna tla (anaerobne razmere) so neugodna tako za rast rastlin kot za življenje mikroorganizmov. Na hitrost razgradnje organske snovi vpliva vsebnost hranil v tleh, predvsem dušika, in razmerje ogljika in dušika v tleh (C/N razmerje). Ugoden pH za razvoj mikroorganizmov je med 6 in 8. Izrazito bazična (pH nad 8,5) in izrazito kislina tla (pH pod 4,5) neugodno vplivajo na razvoj mikroorganizmov. Ne nazadnje vpliva tudi vsebnost toksičnih količin nekaterih elementov (Al, Mn, Se, Cl,..) oziroma organskih spojin (Leštan, 2001).

2.3 RAZGRADLJIVA NEŽIVA ORGANSKA SNOV TAL

Večji del organske snovi predstavlja neživa organska snov tal. Sestavljata jo razgradljiva in stabilna organska snov. Razgradljiva organska snov predstavlja 20-40 % vse nežive organske snovi tal in je v tesni interakciji s stabilnim delom nežive organske snovi – humusom. Razgradljivo organsko snov tal sestavljajo rastlinski in živalski organski ostanki v različnih stopnjah razgradnje. Včasih gre za skoraj nespremenjen biološki material s še razpoznavno anatomijo starševske snovi. Med razgradljivo organsko snov štejemo tudi rastlinske in mikrobne izločke. Razgradljivo organsko snov tal sestavljajo biokemijsko dobro razpoznavne spojine, ki jih s kemijsko analizo lahko identificiramo. To so spojine visoke molekularne teže, kot so polisaharidi, proteini, in preprostejše spojine, kot so lipidi, aminokisliline in sladkorji. Razgradljivi del nežive organske snovi tal tako kot organski ostanki služi za hrano talnim mikroorganizmom in nekaterim živalim (predvsem N in P).

Med razgradnjo in transformacijo organskih ostankov mikroorganizmi porabljajo organsko snov kot vir energije in za sintezo biomase. Pri tem sproščajo v organskih ostankih zajeta mineralna hranila, ki jih lahko porabljajo rastline. Hitrost razgradnje in mineralizacije organskih ostankov je odvisna od abiotskih razmer v tleh, strukture tal, množine aktivne mikrobne biomase in od prevladujočih populacij mikroorganizmov.

Lažje razgradljive komponente rastlinskih, mikrobnih in živalskih organskih ostankov (sladkorji, škrob, celuloza, hemiceluloza) talna biota v manjši meri spremeni v svojo (sekundarno) biomaso in razne izločke: polisaharide, encime, fenole, flavonoide. Do 80 % lažje razgradljivih komponent organskih ostankov mikroorganizmi mineralizirajo do CO₂. Težko razgradljive komponente organskih ostankov, na primer lignin, so osnova za nastanek stabilne organske snovi tal – humusa. V humus se lahko pretvorijo tudi mikrobni fenolni izločki. V razgradljivi organski snovi tal prevladujejo težje razgradljive snovi iz organskih ostankov. Skupaj se v neživo organsko snov tal pretvori do 30 % organskih ostankov (Leštan, 2001).

Razgradljiva organska snov ima ključno vlogo pri mnogih kemijskih, fizikalnih in bioloških procesih v tleh. Prav tako pa tudi pospešuje transport kovin in hidrofobnih organskih polutantov skozi tla in na ta način lahko degradacija razgradljive organske snovi vpliva na dinamiko, transport in usodo polutanta v tleh (McDowell in sod., 2006).

2.4 STABILNA NEŽIVA ORGANSKA SNOV TAL - HUMUS

Humus je stabilni del nežive organske snovi tal. Predstavlja njen večinski del. Nastaja po različnih poteh iz razgradnih produktov odmrle rastlinske biomase in mikrobnih izločkov. Humusne komponente se na različne načine povezujejo z mineralnimi komponentami in tvorijo organomineralni kompleks, ki ima velik vpliv na fizikalne, kemijske in biokemijske lastnosti tal (Čirić, 1986). Humus je visokomolekularna organska snov tal, ki se je kemijsko ne da natančno identificirati.

Humus predstavlja večino, 60-80 % nežive organske snovi tal. Je kompleksna snov z visoko molekularno težo, rjave do črne barve. Humus je koloidni polimer, ki ga sestavljajo aromatski in aaminski monomeri. V tleh je precej stabilnejši kot ostala neživa organska snov tal. Kljub temu, da se humus lahko v nekaterih tleh zadrži tudi več sto let, pa ni popolnoma odporen na mikrobo transformacijo in razgradnjo in se v končni fazi vedno mineralizira (Leštan, 2001).

Humusne snovi klasificiramo v tri kemijske skupine, ki temeljijo na topnosti: (i) fulvo kisline imajo najmanjšo molekularno težo, topne so tako v kislih kot v alkalnih topilih in so najbolj podvržene mikrobnim razgradnjam, (ii) huminske kisline so topne samo v alkalnih topilih, niso pa topne v kislih topilih, (iii) humin, ki ima največjo molekularno težo, pa ni topen niti v alkalnih in niti v kislih topilih (Brady in Weil, 2002).

2.5 GLOBALNI CIKEL OGLJIKA

Ogljik je temeljna komponenta življenja. Vse organske substance vsebujejo ogljik. Organska snov je sestavljena iz kompleksnih ogljikovih sestavin. Lastnost ogljikovih atomov v nasprotju z ostalimi elementi je, da tvorijo dolge verige. Te verige pa tvorijo okvir, kamor se priključijo ostali elementi, kot so vodik, kisik, dušik in žveplo, ki tako sestavljajo mnoge različne organske sestavine. Od mnogih ogljikovih sestavin so najpomembnejši ogljikovi hidrati, lignini in proteini (Plaster, 1992). Tla vsebujejo približno trikrat več ogljika kot ga vsebuje nadzemeljska biomasa (Bisutti in sod., 2006). Ocenjujejo, da v svetovnem merilu tla vsebujejo v prvih 100 cm 2157-2296 Pg (10^{15} g) ogljika, od tega 2/3 organskega in 1/3 anorganskega ogljika (Bisutti in sod., 2006). Organska snov tal igra pomembno vlogo pri vzdrževanju ravnotežja ogljika na Zemlji.

Rastline prejmejo CO_2 iz atmosfere, potem pa preko procesa fotosinteze sončno energijo vežejo v C-C veze organskih molekul. Nekatere od teh organskih molekul rastline uporabijo kot vir energije (preko procesa dihanja), še posebno korenine, ogljik pa je nato vrnjen v atmosfero kot CO_2 . Ko rastline odmrejo, ostanejo rastlinski in koreninski ostanki na in v tleh. Nekaj teh ostankov pojedjo živali in približno polovico konzumiranega ogljika

vrnejo v atmosfero v obliki CO_2 z dihanjem. Polovica konzumiranega ogljika pa se vrne v tla v obliki iztrebkov in živalskih ostankov (Brady in Weil, 2002).

Ogljik se v neživem okolju pojavlja v obliki (i) ogljikovega dioksida (CO_2) v atmosferi in raztopljenega v vodi (HCO_3^-), (ii) karbonatnih kamnin (apnenec CaCO_3), (iii) slojev premoga, nafte in plinov, ki se sproščajo iz odmrlih organizmov, in pa (iiii) nežive organske snovi (humusa). V biotski svet se ogljik primarno prenese preko fotoavtotrofov, kot so alge in rastline, ki s pomočjo energije svetlobe pretvorijo CO_2 v organsko snov, v manjši meri pa tudi kemoavtotrofi (bakterije in arheje), ki prav tako pretvorijo CO_2 v organsko snov, vendar pa uporabijo energijo, pridobljeno z oksidacijo molekul v svojem substratu. V vodo in atmosfero pa se ogljik vrne z dihanjem (kot CO_2), z izgorevanjem in z razgradnjo (če je prisoten O_2 nastaja CO_2 , če pa O_2 ni, nastaja metan, CH_4).

2.6 DOLOČEVANJE VSEBNOSTI ORGANSKE SNOVI V TLEH

Vsebnost organske snovi v tleh lahko določamo neposredno, z meritvijo organske snovi. Najpogostejši metodi za oceno organske snovi v tleh z razgradnjo le-te sta oksidacija z H_2O_2 in sežig oz. oksidacija pri visokih temperaturah. Zaradi problematičnega določanja količine organske snovi v tleh se velikokrat uporablja posredni način, to je preračunavanje na osnovi organskega C, tako da pomnožimo koncentracijo organskega C, ki jo dobimo po standardnih postopkih za določanje organskega C, z razmerjem med organsko snovjo in organskim C. To razmerje je odvisno od odstotka C v organski snovi. Objavljeni pretvorbni faktorji med organskim C in organsko snovjo za različne talne vzorce variirajo med 1,724 in 2,0 (Nelson in Sommers, 1996). Za eksperimentalno določitev ustreznega faktorja je potrebno za vsaka tla opraviti samostojno analizo organske snovi in organskega C. Kljub temu pa nista niti neposredno določanje organske snovi niti preračunavanje vsebnosti organske snovi povsem natančna. Dokazano je, da ocenjevanje vsebnosti preko koncentracije organskega C ni povsem natančno, saj vsebnost organskega C močno variira z globino profila in vrsto tal. Za natančno določitev vsebnosti organske snovi je potrebno vedeti faktor za tla, ki jih preučujemo. V primeru, ko ne poznamo pretvorbene faktorja za preučevana tla, je univerzalno sprejemljiv faktor 2. Iz tega je razvidno, da se je bolj smiselno, če je to mogoče, izražati v količini organskega C, kot preračunavati analitično določeni organski C v vsebnost organske snovi s približnim korekcijskim faktorjem (Nelson in Sommers, 1996).

2.7 DOLOČEVANJE SKUPNEGA OGLJIKA (TC) V TLEH

Analitični postopki za določanje skupnega oz. totalnega ogljika (TC) v tleh morajo določati količino tako organske kot anorganske oblike. V humidnih območjih in pri bolj poroznih tleh prevladuje organski C, v aridnih in semiaridnih območjih pa skupaj s topnimi karbonatnimi solmi prevladuje mineralni C.

Skupni ogljik v tleh je seštevka organskega in mineralnega ogljika. Organski je v organski snovi tal, mineralni pa se nahaja v mineralnih karbonatov. Apnenec in dolomit sta glavni vir karbonatnih mineralov v tleh. V nekaterih kisljih tleh pa je tudi nekaj mineralnega C v

topnih karbonatnih in bikarbonatnih soleh. Zaradi razgradnje karbonatov, ki so v matični kamnini med nastankom tal, pa vsi tipi tal ne vsebujejo karbonatov. Organski C je v vseh tleh, predvsem v zgornjih plasteh, kjer je največ organizmov in glavna koreninskega sistema. V spodnjih plasteh tal, ki jih imenujemo tudi mineralni horizonti, je organske snovi zelo malo in je posledica spiranja topnih komponent humusa. Pri tleh, ki so nastala na apnenčasti matični kamnini, ki vsebujejo torej veliko karbonatov, se lahko zgodi, da je koncentracija mineralnega C večja od koncentracije organskega.

Analiza skupnega C zajema konverzijo vseh oblik C v tleh v CO₂ s suho ali mokro oksidacijo ter z merjenjem količine CO₂, ki pri tem nastane, ne glede na to ali gre za gravimetričen postopek, volumetričen, titrimetričen, spektrometričen ali za postopek s plinsko kromatografsko tehniko. Suha in mokra oksidacija sta dva osnovna pristopa, ki se uporabljata pri določevanju količine skupnega C v tleh. V obeh primerih je CO₂, sproščen iz organskega in anorganskega C, določen z uporabo spektrometričnih, volumetričnih, titrimetričnih, gravimetričnih ali konduktrimetričnih metod. Pri večini metod suhe oksidacije določamo CO₂ gravimetrično. Pri mokri oksidaciji za določanje skupnega C pa uporabljamo močan oksidant, kot je K₂Cr₂O₇, v močni kislini za kvantitativno oksidacijo organskega C in razgradnjo karbonatnih mineralov.

2.7.1 Določanje skupnega ogljika s suho oksidacijo

Metoda suhe oksidacije temelji na oksidaciji organskega C in termični razgradnji karbonatnih mineralov v temperaturno srednje odporne peči. Segrejemo mešanico talnega vzorca in katalizatorja v indukcijski peči z O₂ oziroma z zrakom brez CO₂ na približno 1000 °C. Potem pa izmerimo količino nastalega CO₂. Sproščeni CO₂ se ujame na reagent in ga izmerimo titrimetrično ali gravimetrično. Ostali plini, nastali med sežigom, ki bi se lahko absorbirali, pa so odstranjeni preden dosežejo absorpcijsko posodo. Sproščeni CO₂ lahko reduciramo v CH₄ in izmerimo z plinsko kromatografijo (Nelson in Sommers, 1996)

2.7.2 Določanje skupnega ogljika z mokro oksidacijo

Metoda mokre oksidacije s kromatno-kislinsko razgradnjo je že dolgo v uporabi za določevanje skupnega C in daje dovolj podobne rezultate kot suha oksidacija. Glavna prednost mokre oksidacije je mnogo nižja cena za aparature kot pri suhi oksidaciji in je bila zato široko razširjena metoda pedoloških laboratorijev. Glavna slabost zgodnejših metod mokre oksidacije je bila nenatančnost. Allisonova metoda (1960, cit. po Nelson in Sommers, 1996) mokre oksidacije je bila izboljšana metoda od predhodno objavljenih metod mokre oksidacije, kot sta na primer preprosta in učinkovita razgradnja s kislinsko mešanico, čiščenje in absorpcija na nizu kolon. Allisonova metoda je hitrejša od predhodnih, prednosti pa so tudi v aparatu, ki ga je možno sestaviti iz preprostih sestavnih delov in ne zahteva brusov za povezavo (Nelson in Sommers, 1996). Zaradi majhnega notranjega volumna ni potrebno predhodno prezračevanje, prezračiti je potrebno le za kratek čas po razgradnji, celotna oprema zavzame malo prostora. Ta metoda se s pridom uporablja pri slanih tleh, bogatih z Cl⁻, in prav tako za suhe ostanke talnih vzorcev, bogatih z organsko snovjo. Pred mokro oksidacijo je potrebno odstraniti karbonate, kar omogoči

določitev organskega C v ostanku prej tretiranih karbonatnih tal. Talni vzorec se razgrajuje v mešanici H_2SO_4 in H_3PO_4 (60 : 40) z dodano $K_2Cr_2O_7$ v zaprtem sistemu, kateremu dovedemo zrak brez CO_2 . Nato absorbiramo ves nastal CO_2 v stehtane kolone, napolnjene z absorbentom (Allison, 1960, cit. po Nelson in Sommers, 1996). Temperatura vrenja te mešanice je $210\text{ }^\circ\text{C}$ in je dovolj visoka, da zagotovi popolno oksidacijo karbonatnih snovi in dovolj nizka, da je preprečeno pretirano dimljenje. Mokra oksidacija je lahko izvedena tudi z aparatom Van Slyke-Neil, nastali CO_2 pa ocenimo z manometričnimi postopki (Nelson in Sommers, 1996).

2.8 DOLOČEVANJE ORGANSKEGA OGLJIKA V TLEH

Ogljik je glavni element v organski snovi tal in obsega v povprečju 58 % celotne teže (Rowell, 1994). Določitev organskega C je pogosto uporabljena kot osnova za ocenjevanje organske snovi. Organski C je shranjen v organski frakciji tal, ki sestoji iz celic mikroorganizmov, rastlinskih in živalskih ostankov v različnih stadijih razgradnje, stabilnega humusa, sintetiziranega iz ostankov, in pa elementarnih oblik ogljika, kot so oglje, grafit in premog. Organski C lahko (i) ocenimo iz razlike med skupnim C in mineralnim C, (ii) izmerimo s postopki za določanje skupnega C po odstranitvi mineralnega C, ali pa (iii) določamo s hitro oksidacijsko-titracijsko tehniko (oksidacija z dikromatom in titracija s feroamonsulfatom). Vendar pa metode za določanje organskega C, ki temeljijo na dikromatni oksidaciji, zajamejo tudi različne količine elementarnega C (npr. oglje) in pri nekaterih postopkih variirajoče količine organskega C, shranjenega v humusu. Kadar mineralnega C v tleh ni, je lahko uporabljena analiza skupnega C za določanje organskega C.

V nekarbonatnih tleh in tleh, ki nedavno niso bila apnena, lahko označimo skupni C kot organski. Pri karbonatnih in nedavno apnenih tleh pa lahko organski C izračunamo iz razlike med koncentracijo skupnega C in anorganskega C.

2.8.1 Organski ogljik v nekarbonatnih tleh

Pripravimo talne vzorce in izvedemo analizo totalnega C z mokro ali suho oksidacijo z uporabo titrimetričnih, gravimetričnih, volumetričnih, infrardečih ali termalnih prevodnih tehnik in izmerimo količino nastalega CO_2 . Dobljeni totalni C označimo kot odstotek organskega C v vzorcu.

2.8.2 Organski ogljik v karbonatnih tleh

Pripravimo vzorce in izvedemo analizo totalnega C na vzorcu z mokro ali suho oksidacijo z že omenjenimi tehnikami. Določimo vsebnost anorganskega C na ločenem vzorcu po eni izmed kvantitativnih metod (Nelson in Sommers, 1996). Odstotek organskega C v vzorcu izračunamo kot razliko med skupnim C in mineralnim C.

$$\text{Organski C \%} = \% \text{ skupnega C} - \% \text{ anorganskega C} \quad \dots(1)$$

2.9 DOLOČEVANJE MINERALNEGA OGLJIKA V TLEH

Mineralni C se v tleh največkrat pojavlja v obliki karbonatov. Karbonati so soli ogljikove kisline. Karbonati se v tleh pojavljajo kot delci karbonatne kamnine v velikosti skeleta in peska (apnenec, dolomit), kot prosti karbonati oziroma fino razporejeni delci CaCO_3 , v spodnjih plasteh tal tudi kot izločeni karbonati oz. konkrecije. Nastopajo v različnih oblikah. Največ je kalcijevega karbonata, ki nastopa kot kalcit, redkeje kot aragonit. Magnezijev karbonat se redko pojavlja kot magnezit, večinoma nastopa v obliki dolomita – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, v anaerobnih razmerah lahko nastajajo železovi karbonati (FeCO_3) – siderit in manganovi (MnCO_3) – rodokrozit. V slanih tleh, v aridnih razmerah lahko nastopajo tudi alkalijski karbonati – soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

Karbonati vzdržujejo bazične razmere v tleh ter vplivajo na rast rastlin neposredno preko karbonatov v talni raztopini in pa tudi posredno z vplivom visokega pH tal na dostopnost hranil posebno fosforja, bakra, cinka, železa in magnezija (Rowell, 1994).

Karbonate v tleh določamo preko volumna CO_2 , ki se sprošča med reakcijo s HCl. To lahko kvalitativno opredelimo glede na jakost in trajanje šumenja pri reakciji tal s solno kislino. Kvantitativno določimo karbonate z gravimetrijsko ali volumetrijsko metodo. Karbonate lahko določamo v vseh vrstah tal s pH vrednostjo nad 6,5 (v H_2O), tla s pH v vodi nižjim kot 6,5 vsebujejo karbonate le v izrednih okoliščinah. Sproščeni CO_2 merimo volumetrično in ga obračunamo kot kalcijev karbonat (CaCO_3) z upoštevanjem temperature in pritiska ali s kalibracijo z analitsko čistim kalcijevim karbonatom.

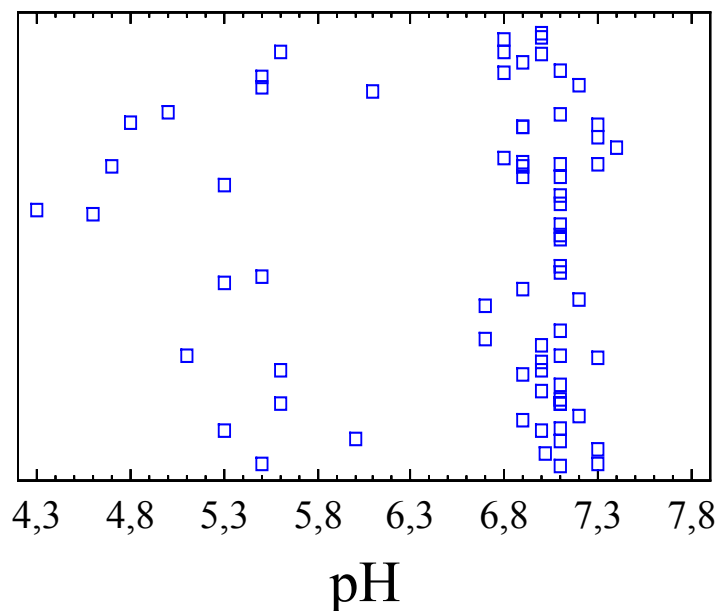
Določevanje vsebnosti karbonatov v tleh opredeljuje slovenski standard: "SIST ISO 10693 (1996) Kakovost tal – Ugotavljanje vsebnosti karbonatov – volumetrična metoda", ki je bil septembra 1996 prevzet z metodo razglasitve mednarodnega standarda ISO 10693 (1995). Uporabljen je za vse tipe zračno suhih tal. V prvem delu opisuje kvalitativni postopek glede na intenziteto šumenja, katerega rezultati določajo velikost zatehte posameznega vzorca za bolj natančno, kvantitativno, volumetrijsko metodo. Kvalitativni postopek s šumenjem lahko uporabljamo tudi na terenu.

3 MATERIALI IN METODE

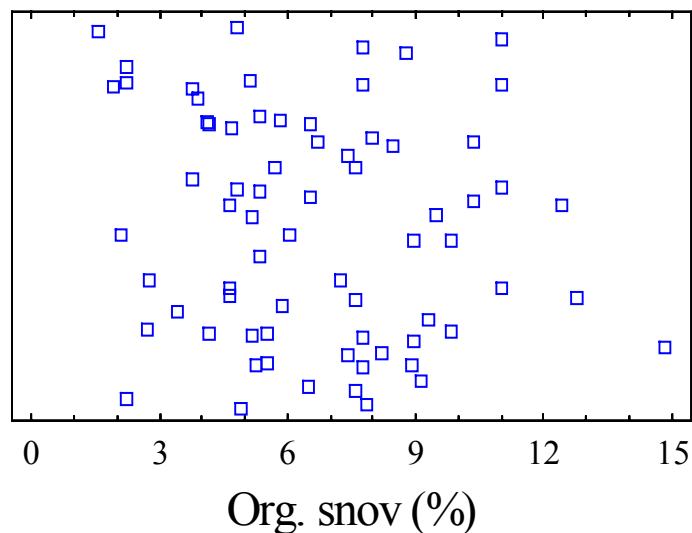
3.1 IZBOR VZORCEV

Izbrali smo 71 vzorcev iz različnih lokacij v Sloveniji. Analize za N, C, pH in za vsebnost organske snovi po metodi Walkley-Black in TOC so že bile opravljene na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO).

Vzorci smo izbrali na podlagi že opravljenih meritev organske snovi z novim inštrumentom (C/N analizator Vario MAX). V ožji izbor so prišli vzorci, ki so imeli od treh možnih meritev ogljika (organski ogljik, skupni ogljik, ogljik po metodi Walkley-Black), opravljeni vsaj dve. Od teh smo končni izbor pripravili na podlagi pH vrednosti in vsebnosti organske snovi v tleh. Želeli smo zajeti vzorce v širokem razponu pH in organske snovi s čim bolj enakomerno porazdelitvijo. pH vzorcev se je gibal med 4,3 in 7,3, največ vzorcev pa je bilo med 6,7 in 7,4. Kot kaže slika 1, je bilo najmanj vzorcev v pH območju med 5,8 in 6,8. Organska snov, ki je prikazana na sliki 3, je določena z metodo Walkley-Black (C WB), pri čemer smo količino izmerjenega ogljika pomnožili z Van Bemmelenovim faktorjem 1,724. Vsebnost organske snovi je bila v območju med 1 in 14,83. Preglednici, z označenimi laboratorijskimi številkami in izmerjenimi vrednostmi, se nahajata v prilogah A1 in A2.



Slika 1: Razporeditev vzorcev po pH vrednostih.



Slika 2: Razporeditev vzorcev glede na vsebnost organske snovi.

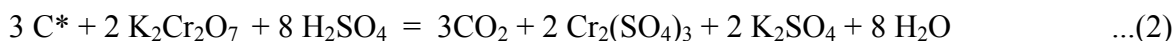
3.2 METODE

3.2.1 Določitev organske snovi v tleh po Walkley-Blacku

Ta metoda temelji na spontani oksidaciji organske snovi v raztopini kromove in žveplove kisline. Za razliko od drugih metod z zunanjim segrevanjem je oksidacija po tej metodi nepopolna, kar predstavlja prednost te metode, saj ne določamo manj aktivnih organskih snovi. Po tej metodi se elementarni ogljik ne zajame, pač pa le humus in slabše razkrojeni organski ostanki (Zupan in sod., 1998).

Princip

Kalijev bikromat v žvepleno kislem mediju oksidira ogljik iz organskih spojin v tleh in ta izhaja kot CO₂.



*C v zemlji v različnih organskih spojinah

Kromovi ioni se pri tem reducirajo ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$). Preostalo količino Cr^{6+} pa titriramo z Mohrovo soljo (feroamonsulfat). Cr^{6+} , ki je zelene barve, se spremeni v Cr^{3+} in se pri tem spremeni v oranžno barvo. Ker pa se barvnega prehoda iz zelene v oranžno ne da natančno določiti, določimo ekvivalentno točko s pomočjo indikatorja difenilamina, ob dodatku

H_3PO_4 in NaF , pri čemer se Fe^{3+} vežejo z ioni PO_4^{3-} in F^- v močne komplekse ter tako preprečijo oksidacijo indikatorja. Pred titracijo je raztopina rjavkaste barve, ki jo povzročajo oranžni Cr^{6+} , zeleni Cr^{3+} in modrovijolični difenilbenzidin. Med titracijo preide raztopina preko vijoličaste v modro barvo, ki jo povzroča zeleni Cr^{3+} (ves Cr^{6+} se je reduciral v Cr^{3+}) in modrovijolični difenilbenzidin. Konec titracije je, ko prva prebitna kapljica Fe^{2+} reducira modrovijolični difenilbenzidin v brezbarvni reducirani difenilamin in se pokaže preskok v rumeno zeleni Cr^{3+} .

Postopek

- V 200 mL merilno bučko zatehtamo 0,5 g vzorca. Zatehto prilagodimo glede na približno vsebnost organske snovi (od 0,05 g za humozna tla, do 2 g za tla, ki imajo manj kot 1 % humusa).
- Prelijemo z 10 mL 1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1N = 49,04 g /L) in rahlo krožno mešamo, da se raztopina in tla dobro premešata. Dodamo 20 mL konc. H_2SO_4 in narahlo mešamo še 1 minuto, da zagotovimo temeljit kontakt reagentov s tlemi. Paziti moramo, da na stenah bučke ne ostanejo delci tal, ki bi bili sicer izključeni iz reakcije.
- Počakamo 20 minut, da reakcija poteče do konca.
- Bučko dopolnimo do oznake 200 mL z deionizirano vodo. Odpipetiramo delež 20 mL, dodamo 1 mL (10 kapljic) 85 % H_3PO_4 ter 0,2 g NaF (noževa konica). Dodamo še 3 kapljice indikatorja difenilamina in narahlo premešamo.
- Suspenzijo titriramo z raztopino 0,5 N fero-amonsulfatom (Mohrova sol). Barva je v začetku rjava, med titracijo preide v motno modro, na koncu pa preide v zeleno barvo.

Izračun

Delež organske snovi se izračuna po formuli (št 3), pri čemer je v faktorju F upoštevan izkoristek metode (77 %), pretvorbeni faktor med organskim C in organsko snovjo 1,724 ter zatehta.

$$\% \text{ org. snovi} = 10 (1 - b/a) \times F \quad \dots(3)$$

a = mL titranta za slep vzorec

b = mL titranta za preiskovani vzorec

faktor F glede na zatehto:

0,05 g → 13,4

0,1 g → 6,7

0,2 g → 3,35

0,5 g → 1,34

1 g → 0,67

2 g → 0,335



Slika 3: Reagenti in pribor za metodo Walkley-Black.

3.2.2 Določitev organskega in skupnega ogljika ter skupnega dušika z inštrumentom Vario MAX CN

Inštrument Vario MAX CN (Slike 4, 5, 6) deluje na principu suhega sežiga tal ter omogoča hkratno analizo za dušik in ogljik, zajame pa tako organske kot tudi anorganske oblike. Metoda je določena s standardom SIST ISO 10694 (1995) Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion; SIST ISO 13878 (1995) Soil quality - Determination of total nitrogen content after dry combustion (incineration at 900 °C in the CN analyser and defining with the tcd detector).

Princip delovanja analizatorja

- Oksidacijska (sežigna) kolona je segreta na primerno delavno temperaturo (900 °C ali 1050 °C – odvisno od modela), avtomatska ročica pobere posodico z vzorcem iz avtosamplerja.
- S pomočjo ročice v posodico dovedemo He, da izpodrine zrak.
- Ko se vzorec spusti v oksidacijsko (sežigno) kolono, skozi ročico dovedemo kisik. Iz strani v oksidacijsko kolono dovajamo tudi He, ki služi kot nosilni plin. Po popolnem sežigu vzorca pridejo iz oksidacijske kolone: H₂O, CO_x, SO_x, NO_x, halogeni, O₂ in He.

- Plini gredo nato v post-oksidacijsko kolono, iz katere dobimo H₂O, CO₂, SO₂, NO₂, halogene, O₂ in He. Pred redukcijsko kolono imamo sušilno kolono, v kateri se iz plinov odstrani voda.
- Plini gredo nato v redukcijsko kolono, v kateri je volfram, ki reducira pline in veže žveplo. Na koncu redukcijske kolone je srebrna volna, ki veže halogene in tako na izhodu iz redukcijske kolone dobimo CO₂, N₂ in He.
- CO₂ se nato veže na adsorpcijski koloni (hladna kolona adsorbira CO₂, vroča kolona sprosti CO₂), N₂ in He pa gresta na TCD detektor.
- Adsorpcijska kolona se nato segreje, da se sprosti CO₂, ki gre skupaj z He na detektor.

Postopek določevanja skupnega ogljika in dušika

- Zatehtamo 1 g vzorca in po sežigu na 900 °C določimo C in N brez dodatne priprave vzorca na elementnem analizatorju firme Elementar, model Vario MAX CN.

Postopek določevanja skupnega organskega ogljika

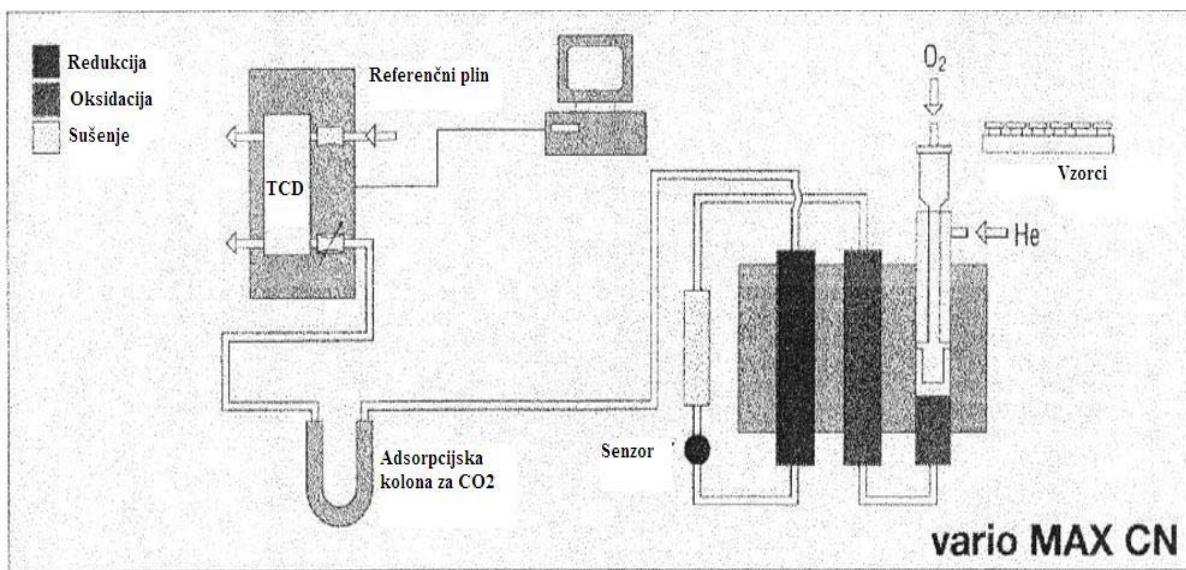
- Vzorec najprej tretiramo z 3 % solno kislino in po sežigu na 1050 °C določimo ogljik na elementnem analizatorju Vario MAX CN.



Slika 4: Inštrument Vario MAX CN.



Slika 5: Redukcijska, oksidacijska in post-oksidacijska kolona inštrumenta Vario MAX CN.



Slika 6: Shematski prikaz delovanja inštrumenta Vario MAX CN (Vario MAX..., 2005).

3.2.3 Določitev karbonatov v tleh po metodi SIST ISO 10693: Kakovost tal – Ugotavljanje vsebnosti karbonatov – volumetrična metoda

Ta metoda temelji na zelo starem postopku po Scheiblerju, ki zajame vse karbonate v tleh. Talnemu vzorcu dodamo klorovodikovo kislino, da razgradimo prisotni karbonat. Reakcijo v poenostavljeni obliki predstavimo takole:



Samo meritev izvedemo v Scheiblerjevem aparatu (Sliki 7, 8), kjer združimo talni vzorec s klorovodikovo kislino in odčitamo volumen nastalega CO_2 . Lahko pa pri tem nastajajo tudi nekateri drugi plini (npr. sulfidi), kar bi lahko povzročilo nepravilno povečanje rezultata. Večinoma je količina sulfidov malenkostna in jo lahko zanemarimo. Pri vzorcih anaerobnih tal, za katere predpostavljamo, da vsebujejo sulfide, dodamo klorovodikovi kislini HgCl_2 , da nastane netopni živosrebrni sulfid.

Postopek

Talni vzorec dodatno zmeljemo, da dosežemo boljšo homogenost in reprezentativnost zatehte in skrajšamo čas reakcije dolomitnih vzorcev. Majhno količino vzorca damo na urno stekelce, dokapljamo klorovodikovo kislino. Ocenimo intenzivnost šumenja in glede na to izberemo zatehto. Pred porabo napolnimo nivelacijsko posodo in oba kraka aparata z zaporno tekočino ter preizkusimo tesnjenje. Zatehtamo izbrano količino vzorca v reakcijski kozarec. V plastično posodo nalijemo HCl in jo dodamo k vzorcu tal v reakcijski kozarec tako, da ne pride do stika tal in kisline. Kozarec pritrdimo na Scheiblerjev aparat, izravnamo nivo vode. Nato prelijemo kislino iz plastične posode, da pride kislina v stik s tlemi, kar povzroči reakcijo. V reakciji nastali CO_2 izpodriva vodo iz srednje cevi v cilinder. Vsakih nekaj minut premešamo reakcijski kozarec in ko se reakcija umiri, izravnamo nivo vode in odčitamo volumen nastalega CO_2 . Ker določitev zaradi spremembe pritiska in temperature ne sme trajati predolgo, vzamemo za konec reakcije, ko se volumen plina med dvema mešanjema v okviru 10 minut ne spremeni več kot za 2 % prej odčitane vrednosti. Na koncu odčitamo še temperaturo in pritisk.

Izračun

$$w_{\text{CaCO}_3} = [((P \times V) / (T \times K)) \times M_{\text{CaCO}_3}] / E \times 100 \quad \dots(5)$$

$$\text{Mineralni C} = w_{\text{CaCO}_3} \times 0,12 \quad \dots(6)$$

P - zračni pritisk [Pa]

V - odčitani volumen CO_2 [m^3]

T - sobna temperatura [K]

E - zatehta [g]

K- konstanta [8,31 J/mol K]

$M_{\text{CaCO}_3} = 100$ [g/mol]

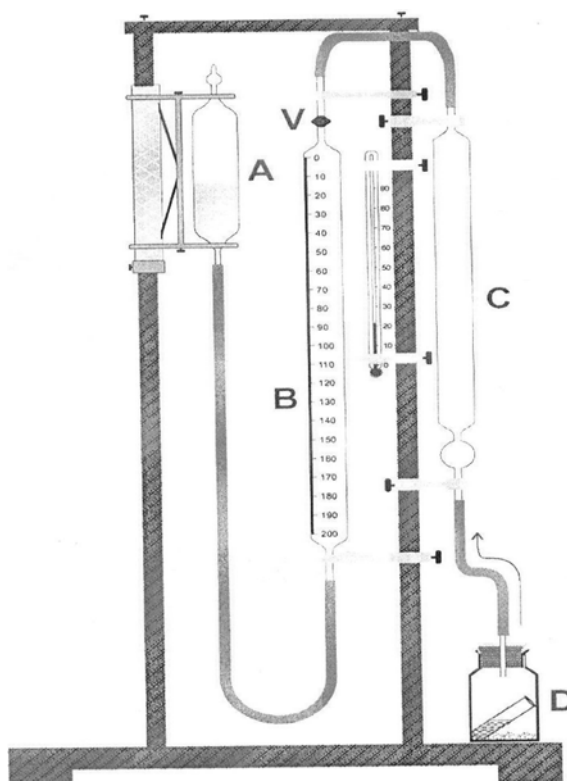
w_{CaCO_3} – masni odstotek [%]



Slika 7: Scheiblerjev aparat za določevanje karbonatov v tleh.



Slika 8: Reakcijski kozarec Scheiblerjevega aparata z vzorcem in HCl.



Slika 9: Shema aparata za določevanje karbonatov v tleh po Scheiblerju. (A – nivelacijska posoda, B – merilni valj, C – lovilni valj za CO₂, D – reakcijski kozarec, V – ventil) (SIST ISO 10693, 1996).

3.2.4 Ugotavljanje pH (Reakcija tal) SIST ISO 10390: Kakovost tal - Ugotavljanje pH

Princip

Za ugotavljanje pH tal uporabljamo elektrometrično meritev H^+ ionov (izraženo kot negativni desetiški logaritem) v suspenziji tal z raztopino 0,01 mol/L kalcijevega klorida v volumskem razmerju 1 : 5. Ta metoda se uporablja za vse tipe zračno posušenih, na 2 mm strtih in presejanih tal.

Postopek

V čašo damo s pomočjo merilne žlice 5 – 10 mL talnega vzorca (zračno suh, 2 mm). Vzorec prelijemo s petkratnim volumnom raztopine kalcijevega klorida. Suspenzijo temeljito mešamo s stekleno palčko ali intenzivno stresamo na stresalniku pet minut. Po najmanj 2 urah in ne več kot 24 urah merimo pH vrednost na pH metru, ki ga pred začetkom merjenja umerimo z dvema puferskima raztopinama. Pred merjenjem suspenzijo dobro premešamo, pustimo, da se stabilizira, in odčitamo na dve decimalni mesti natančno. Vrednost odčitamo, ko se kazalec umiri, tako da ne variira v petih sekundah več kot za 0,02 enoti. Običajno je to v manj kot 1 minuti.

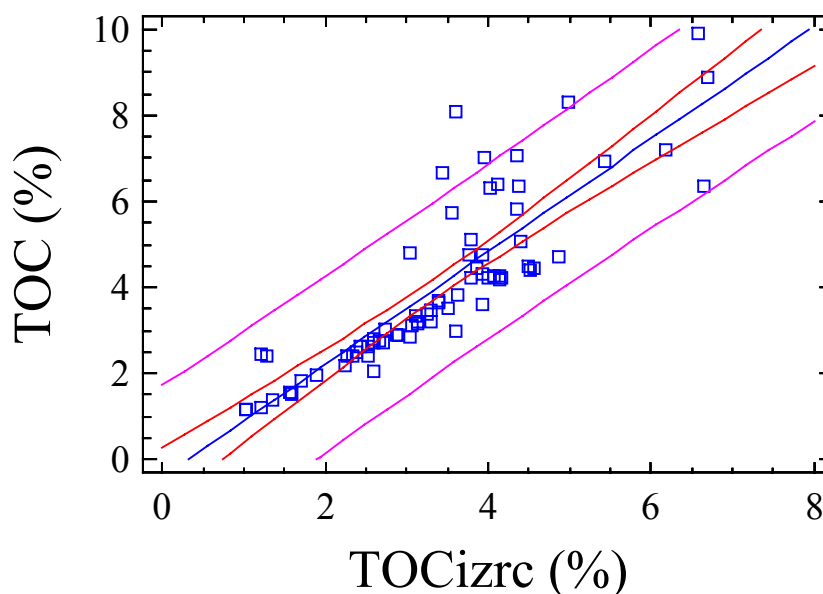
3.3 STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV

Pri statistični obdelavi podatkov smo si pomagali z računalniškima programoma Microsoft Excel in Statgraphics Plus 4.0. S programom Statgraphics Plus 4.0 smo naredili tudi vse slike. Povezave med izmerjenim organskim ogljikom (TOC) in izračunanim organskim ogljikom (TOC_{izrc}), med skupno vsebnostjo ogljika (TC) in vsebnostjo organskega ogljika (TOC) za vzorce z manj kot 1 % karbonatov ter med meritvami organskega ogljika z metodo Walkley-Black (C_{WB}) in inštrumentom Vario MAX CN smo iskali z modeli linearne regresije.

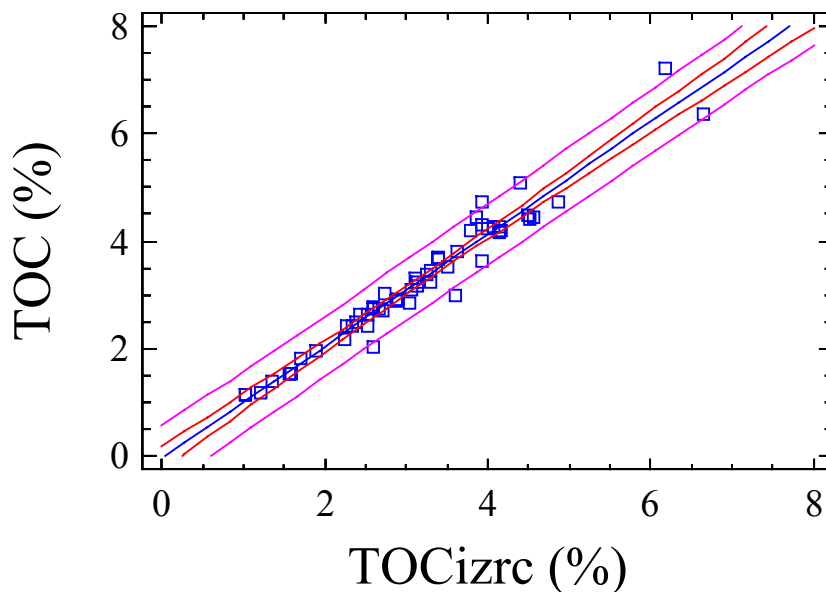
4 REZULTATI

4.1 PRIMERJAVA IZMERJENE IN IZRAČUNANE VREDNOSTI ZA SKUPNI ORGANSKI OGLJIK (TOC)

Iskali smo povezavo med izmerjenim organskim ogljikom (TOC) in izračunanim organskim ogljikom (TOCizrc). Izračunani TOCizrc je razlika med skupnim ogljikom (TC) in mineralnim ogljikom (Min C). Povezavo kaže slika 10 in jo opiše model linearne regresije $TOC = -0,42 + 1,31 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,736$). Kot je razvidno iz slike 10, izstopa skupina meritev. Pri pregledu podatkov smo ugotovili, da gre za vzorce z večjo vsebnostjo karbonatov, ki smo jih izločili iz nadaljnje statistične analize. V analizi je ostalo 52 vzorcev. Kot kaže slika 11, je povezava med merjeno in izračunano vrednostjo TOC za vzorce s pod 15 % $CaCO_3$ tesnejša in jo opiše model $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,962$). Praktično bi lahko rekli, da je TOC enak TOCizrc, kar potrjuje 95 % interval zaupanja za α in β iz modela.



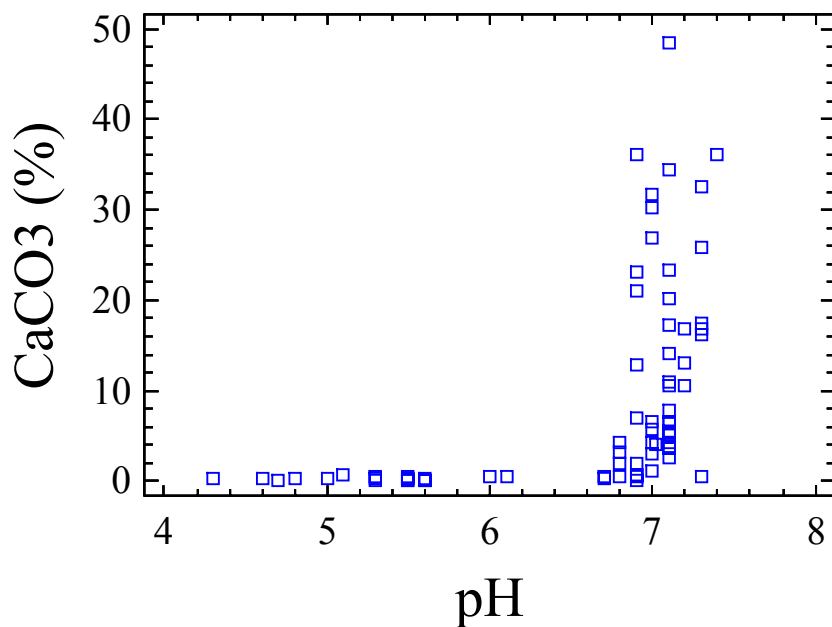
Slika 10: Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TOCizrc (TC – Min C), model: $TOC = -0,42 + 1,31 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,736$).



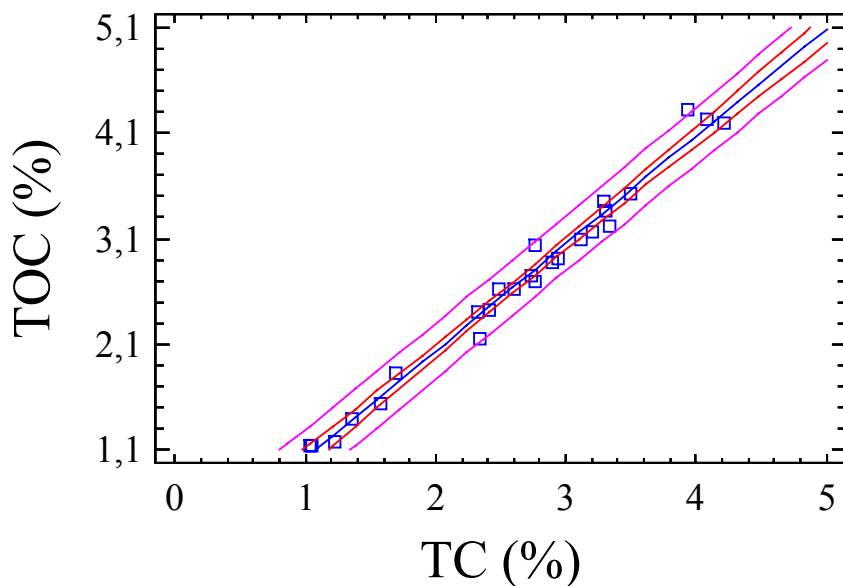
Slika 11: Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TOCizrc (TC – Min C), s pogojem $\text{CaCO}_3 < 15\%$, model: $\text{TOC} = -0,04 + 1,04 \times \text{TOCizrc}$ ($r^2 = 0,976$).

4.2 POVEZAVA MED PH IN KARBONATI

Meja določljivosti karbonatov v tleh z uporabljenimi metodami je 1 %. Pod to vrednostjo ne moremo zagotoviti točnosti rezultata. Kot kaže slika 12, so vsi vzorci s pH manj kot 6,8 imeli manj kot 1 % karbonatov. Torej vzorcem pod pH 6,8 ni potrebno meriti karbonatov. Povezavo meritev TOC in TC na 24 vzorcih z vsebnostjo karbonatov pod 1 % kaže slika 13. Za take primere velja model $\text{TOC} = 0,004 + 1,02 \times \text{TC}$ ($r^2 = 0,983$). Praktično bi lahko rekli, da je TC enak TOC. To potrjuje tudi 95 % interval zaupanja za α in β iz modela.



Slika 12: Vsebnost karbonatov v tleh pri različnih pH vrednostih.

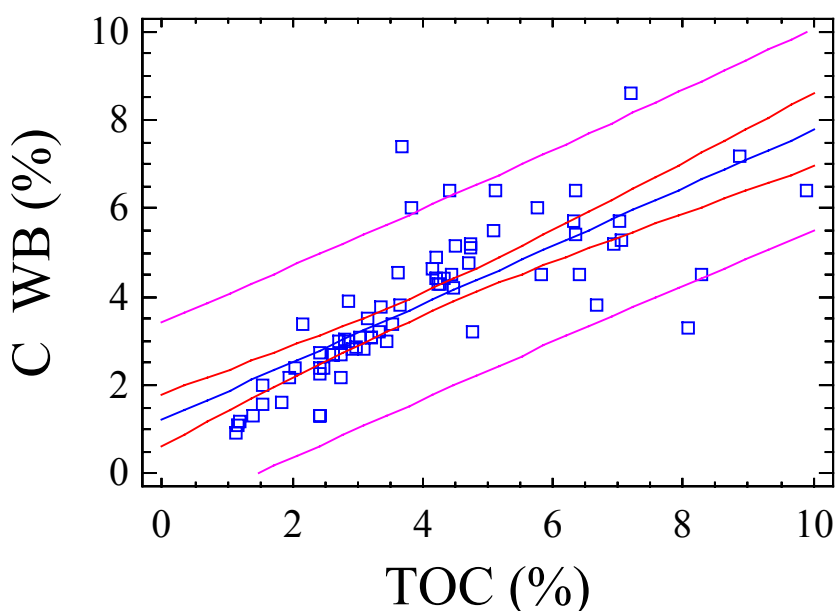


Slika 13: Enostavna linearna regresija med vrednostmi TOC in TC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 1 %, model: $TOC = 0,004 + 1,02 \times TC$ ($r^2 = 0,983$).

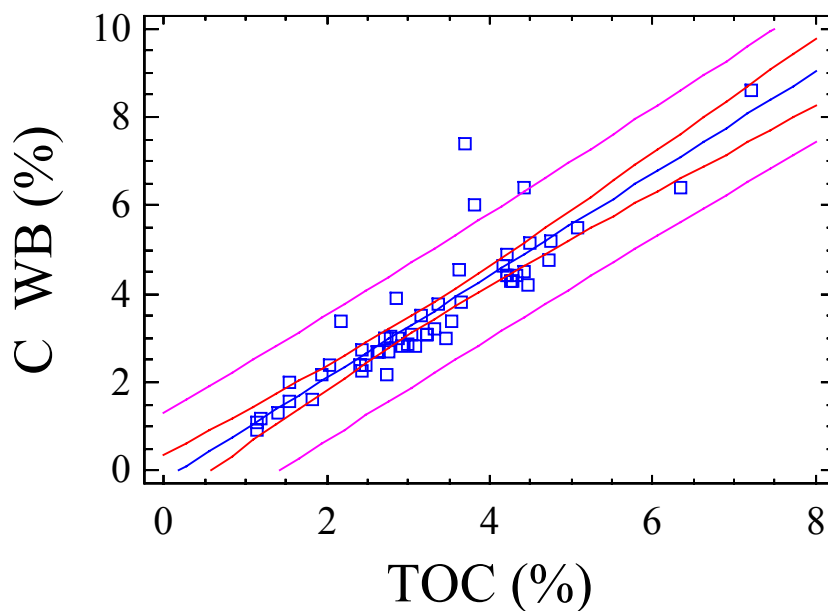
4.3 PRIMERJAVA METODE WALKLEY-BLACK Z MERITVAMI, KI JIH DAJE INŠTRUMENT VARIO MAX CN

4.3.1 Primerjava metode Walkley-Black z meritvami skupnega organskega ogljika (TOC) z inštrumentom Vario MAX CN

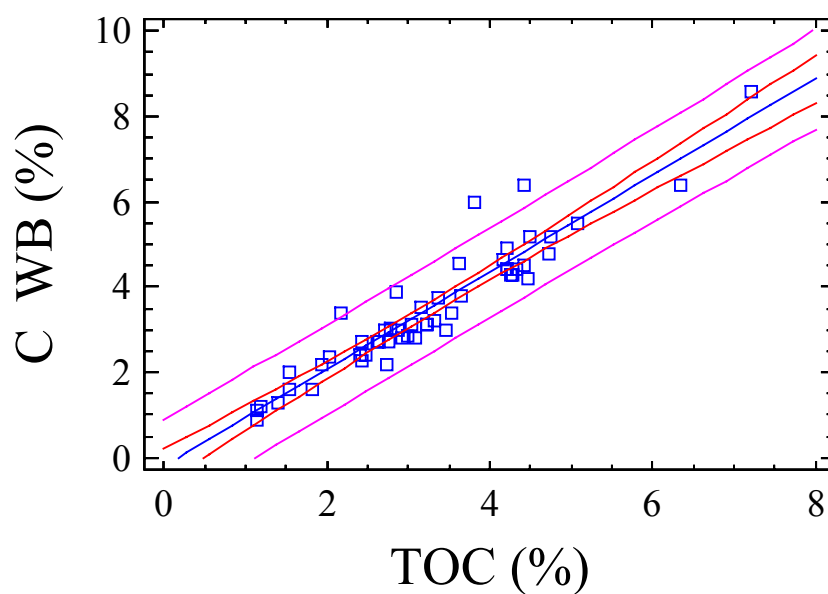
Testirali smo povezavo med meritvami organskega ogljika z metodo Walkley-Black (C WB) in inštrumentom Vario MAX CN (TOC) z modelom linearne regresije. Povezavo prikazuje slika 14 in model $C\ WB = 1,21 + 0,66 \times TOC$. Koefficient determinacije kaže, da je pojasnjene le 59,1 % variabilnosti, verjetno zaradi vključitve vseh meritev, tudi vzorcev z več kot 15 % karbonatov, za katere vemo, da je meritev TOC netočna. Če vključimo le podatke z vsebnostjo karbonatov pod 15 %, dobimo model $C\ WB = -0,2 + 1,15 \times TOC$, ki pojasni 81,3 % variabilnosti (slika 15), vendar pa na sliki vidno izstopa vzorec z laboratorijsko številko 475/03. Pri tem vzorcu je razlika med TOC in C WB največja, kljub temu, da vsebuje le 6,9 % karbonatov, zaradi tega predvidevamo, da je prišlo do napake v meritvi C WB. Če vzorec 475/03 izločimo iz analize, dobimo model $C\ WB = -0,21 + 1,12 \times TOC$, s katerim je pojasnjene 88,7 % variabilnosti (slika 16). S sliko 17 pa smo prikazali porazdelitev studentiziranih ostankov, ki je normalna.



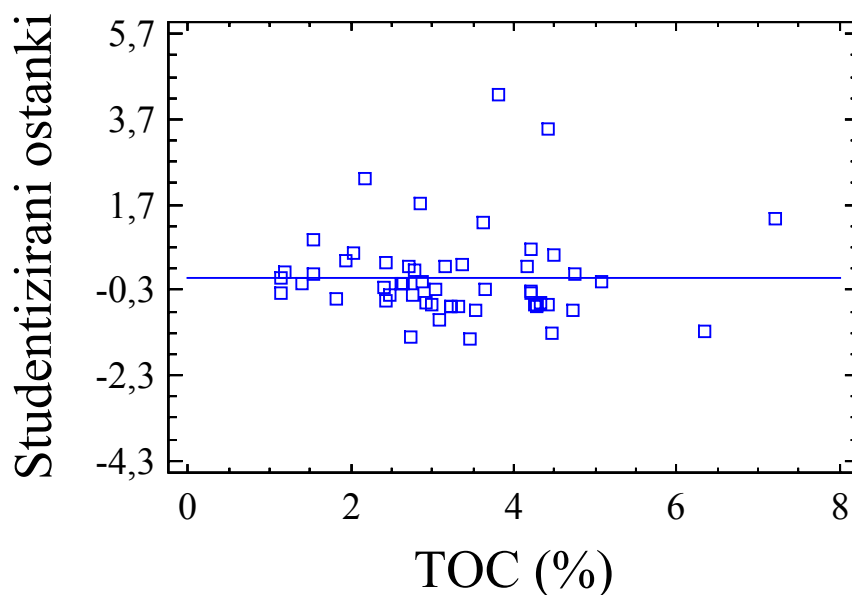
Slika 14: Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOC za vse vzorce, model: $C\ WB = 1,21 + 0,66 \times TOC$ ($r^2 = 0,591$).



Slika 15: Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, model: $C\ WB = -0,2 + 1,15 \times TOC$ ($r^2 = 0,813$).



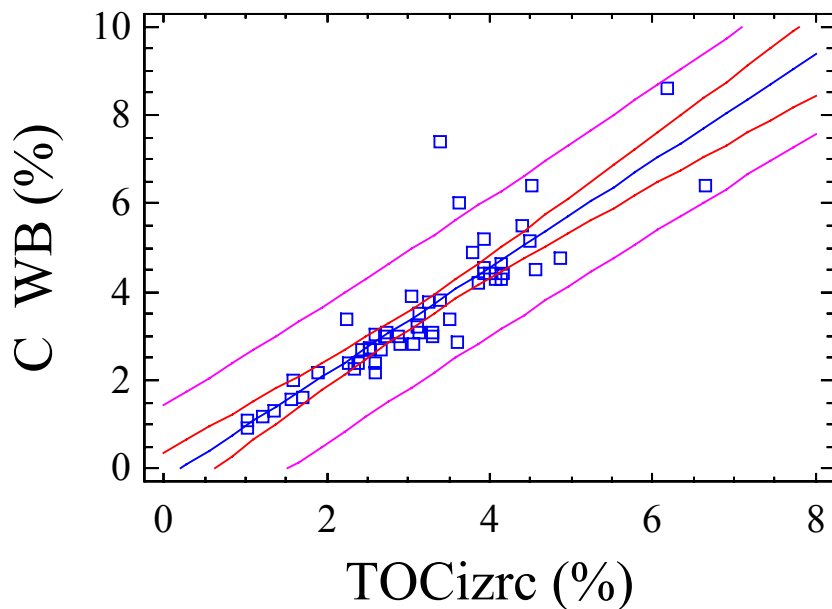
Slika 16: Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model: $C\ WB = -0,21 + 1,12 \times TOC$ ($r^2 = 0,887$).



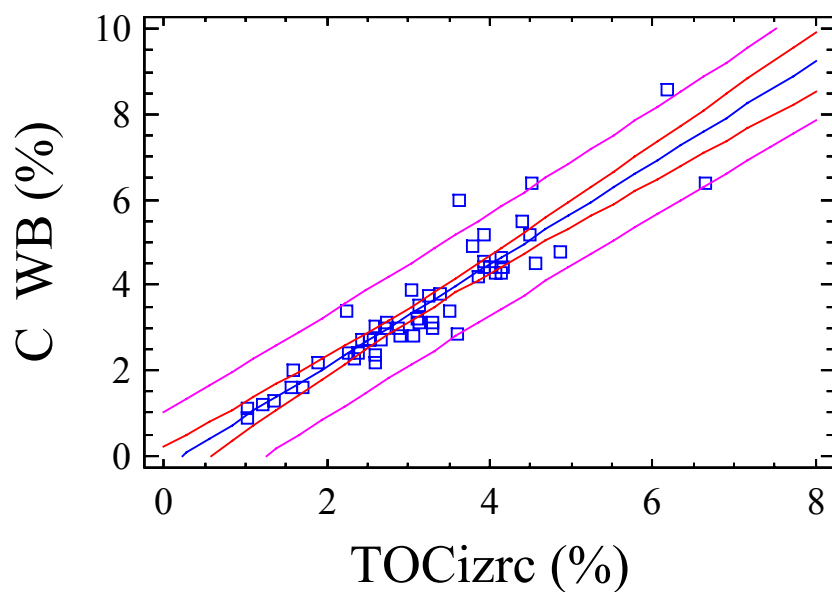
Slika 17: Porazdelitev studentiziranih ostankov za vzorce z manj kot 15 % karbonatov in brez vzorca 475/03.

4.3.2 Primerjava rezultatov po metodi Walkley-Black z izračunanim organskim ogljikom na osnovi razlike med skupnim ogljikom in mineralnim ogljikom

Iskali smo model za preračunavanje rezultatov med metodo Walkley-Black in izračunanim organskim ogljikom (TOC_{izrc}) na osnovi meritev inštrumenta Vario MAX CN (TC) in meritev količine mineralnega C v vzorcih (Min C). Uporabili smo enostavno linearno regresijo. Povezavo, kjer so zajeti vsi vzorci, kaže slika 18. Z modelom $C_{WB} = 0,007 + 1,14 \times TOC_{izrc}$ je pojasnjene 75,8 % variabilnosti. Če iz primerjave izključimo vzorce z vsebnostjo karbonatov nad 15 % in vzorec 475/03, dobimo model $C_{WB} = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$, s katerim je pojasnjene 85,2 % variabilnosti (slika 19).

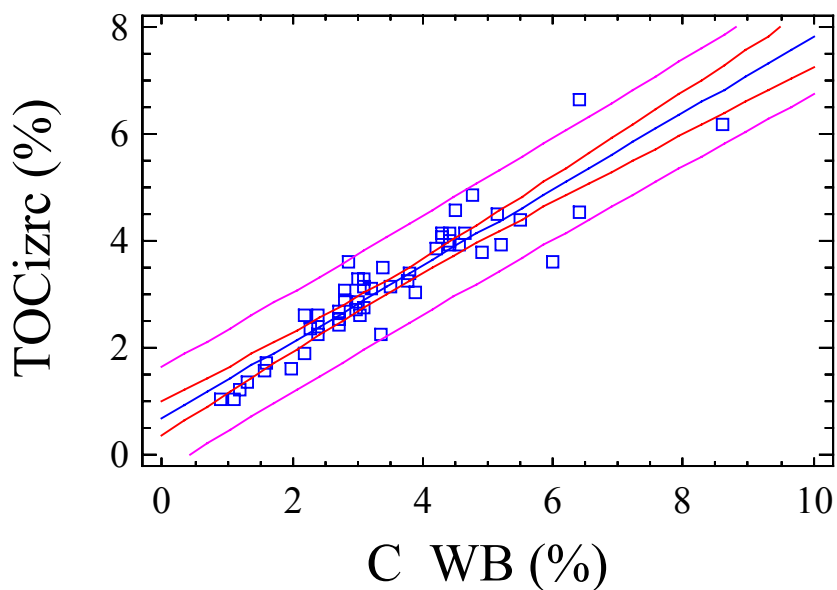


Slika 18: Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOCizrc za vse vzorce, model: $C\ WB = 0,007 + 1,14 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,758$).



Slika 19: Enostavna linearna regresija med vrednostmi C WB in TOCizrc za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model: $C\ WB = -0,27 + 1,19 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,852$).

Preračunavanje v obratni smeri (da na osnovi podane meritve z metodo Walkley-Black izračunamo TOC_{izrc}) je možno z modelom $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C_{WB}$, ki pojasni 85,2 % variabilnosti. Model je postavljen z enostavno linearno regresijo, z vključitvijo vzorcev z manj kot 15 % karbonatov in brez vzorca 475/03 (slika 20).



Slika 20: Enostavna linearna regresija med izračunanim organskim ogljikom na osnovi razlike med skupnim ogljikom (TC) in mineralnim ogljikom (Min C) in rezultati po metodi Walkley-Black, za vzorce z vsebnostjo karbonatov manjšo od 15 %, brez vzorca 475/03, model $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C_{WB}$ ($r^2 = 0,852$).

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V diplomskem delu smo primerjali dve metodi za določevanje organske snovi v tleh. Primerjali smo rezultate, ki jih daje metoda Walkley-Black, z rezultati inštrumenta Vario MAX CN. Metoda Walkley-Black je zelo stara metoda, saj začetki razvoja te metode segajo v trideseta leta prejšnjega stoletja. V nadaljnjih letih so metodo izpopolnili in v sedanji obliki jo uporabljajo številni pedološki laboratoriji po svetu. Prednost te metode je, da je sorazmerno hitra, da ne zajame elementarnega ogljika, pač pa le humus in slabše razkrojene organske ostanke, ter da je oprema preprosta in cenovno dostopna širšemu krogu laboratorijev. To metodo so na CPVO uporabljali vse do leta 2006. Slabost te metode je v uporabi agresivnih reagentov, kot sta kalijev dikromat in žveplova kislina, ki sta škodljiva zdravju in onesnažujeta okolje. Modernejši inštrumenti, ki pa so zelo dragi, delujejo na principu suhe oksidacije in detekcije izločenega CO₂ v posebnih kolonah. Tak inštrument je Vario MAX CN, ki ga na CPVO uporabljajo od leta 2006. Sam postopek je dokaj preprost in avtomatiziran. Prednost inštrumenta pa je tudi v tem, da daje hkrati rezultate za elementarni C in N ter njuno razmerje. Z inštrumentom lahko določamo skupni C, ki zajema organsko vezani in mineralni C (TC), ter skupni organski ogljik, ki zajema le organsko vezan C (TOC). Analiza TOC zahteva predpripravo vzorca s HCl, ki raztopi mineralni C (karbonati) v tleh. Organski ogljik pa lahko tudi izračunamo z razliko med meritvijo TC in neodvisno določenim deležem karbonatov (Min C) v vzorcu (TOCizrc).

V prvem delu naloge smo iskali povezavo med vrednostjo TOC, ki jo daje Vario MAX CN in razliko med vrednostjo TC in Min C (TOCizrc). Z modelom linearne regresije smo dobili zvezo $TOC = -0,42 + 1,31 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,736$). Izstopali pa so vzorci z večjo vsebnostjo karbonatov (več kot 15 %) zaradi netočne meritve TOC. Razlog je v tem, da v postopku predpriprave vzorca velikost posodic ne omogoča dodatek zadostne količine HCl. Postopek predpriprave je bil očitno zadosten le za vzorce z manjšim deležem karbonatov. Če smo iz statistične analize izločili vzorce, ki so imeli karbonatov več kot 15 %, smo dobili bistveno tesnejšo zvezo, ki jo opiše model $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOCizrc$ ($r^2 = 0,962$). Praktično bi lahko rekli, da je TOC enak TOCizrc, kar potrjuje 95 % interval zaupanja za α in β iz modela. Na osnovi teh rezultatov bi priporočili, da se rutinsko izvajajo samo meritve TC, TOC pa se izračunava na osnovi predhodne preproste in cenovno ugodne analize karbonatov.

Kot je pokazala povezava med pH vrednostjo in vsebnostjo karbonatov v tleh, v tleh s pH vrednostjo pod 6,8 ne moremo pričakovati vsebnosti karbonatov nad 1 %. Ker je meja določljivosti z uporabljenimi metodo 1 %, bi lahko svetovali, da za vzorce, ki imajo pH pod 6,8, ni potrebno določevati deleža karbonatov. Z metodo enostavne linearne regresije smo poiskali povezavo med vrednostmi TOC in TC za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov manjšo od 1 %. Dobili smo model ($TOC = -0,04 + 1,02 \times TC$), ki pojasni 98,3 %

variabilnosti. Intervali zaupanja za α in β v zgornjem modelu so potrdili, da je TOC praktično enak TC, kar potrjuje 95 % interval zaupanja za iz modela.

Ker so v letu 2006 zamenjali metodo Walkley-Black, ki so jo na CPVO uporabljali več kot 40 let, z analizatorjem Vario MAX CN, je dobro poznati računsko povezavo med rezultati. Z metodo linearne regresije smo ugotovili, da je model, kjer so zajeti v analizi vsi vzorci, zopet slabši od modela, v katerega so zajeti le vzorci z vsebnostjo karbonatov pod 15 %. Izločili smo tudi vzorec 475/03, ki je zelo odstopal v meritvi C WB in za katerega menimo, da je prišlo do napake v meritvi, in dobili model $C\ WB = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$, s katerim je pojasnjene 85,2 % variabilnosti. Želeli smo ugotoviti tudi povezavo in model za izračun TOC_{izrc} na osnovi rezultatov metode Walkley-Black in dobili model $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C\ WB$ ($r^2 = 0,852$).

5.2 SKLEPI

1. Tako kot smo predvidevali, je povezava med TOC in izračunanim TOC (TOC_{izrc}) kot razlika med skupnim ogljikom (TC) in mineralnim ogljikom (Min C) zelo tesna in jo opiše model linearne regresije $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0,962$ (str. 20, slika 11), vendar le za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov pod 15 %, saj so v tem območju meritve TOC točne. 95 % interval zaupanja za α in β iz modela je potrdil, da je TOC praktično enak TOC_{izrc} .
2. Karbonati v tleh vplivajo na pH. Vsi vzorci s pH manj kot 6,8 so imeli karbonatov manj kot 1 %. Z enostavno linearno regresijo smo prikazali povezavo med TOC in TC za vzorce z manj kot 1 % karbonatov in dobili model $TOC = 0,04 + 1,02 \times TC$ z 98,3 % pojasnjene variabilnosti (str. 21, slika 12, 13). Iz tega lahko zaključimo, da je v tleh s pH pod 6,8 vsebnost skupnega ogljika praktično enaka vsebnosti organskega.
3. Z metodo linearne regresije smo na vzorcih z manj kot 15 % karbonatov testirali povezavo med meritvami organskega ogljika z metodo WB in inštrumentom Vario MAX CN (metoda TOC). Dobili smo model $C\ WB = -0,2 + 1,14 \times TOC$, s katerim je pojasnjene 88,7 % variabilnosti (str. 23, slika 16).
4. Na podoben način smo testirali tudi povezavo med WB z izračunanim TOC (TOC_{izrc}), kjer smo dobili model $C\ WB = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$ in koeficient determinacije, ki pojasnjuje 85,2 % variabilnost. Preračunavanje v obratni smeri je možno z modelom $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C\ WB$, $r^2 = 0,852$ (str 25, slika 19, str. 26, slika 20).
5. Na osnovi rezultatov študije lahko zaključimo, da je smiselna zamenjava metode Walkley-Black z inštrumentom Vario MAX CN, da je bolj smiselno analizirati samo TC in vsebnost organskega ogljika izračunati kot razliko med TC in Min C ter da vzorcem s pH pod 6,8 ni potrebno določati Min C.

6 POVZETEK

Organska snov je najbolj dinamična in za kvaliteto in rodovitnost tal najbolj pomembna sestavina tal. Največji pomen organske snovi pa je verjetno njena vloga pri oblikovanju strukture tal in pri sorptivni sposobnosti tal ter založenosti tal z dušikom. Organsko snov v tleh določamo posredno preko določanja organskega ogljika v tleh. Delež ogljika v organski snovi je relativno konstanten (55-58 % organske snovi) (Rowell, 1994). Obstaja več metod, ki temeljijo na suhi ali mokri oksidaciji organske snovi. Na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) so več let določali organsko snov po metodi Walkley-Black. Mokri sežig po metodi Walkley-Black temelji na spontani oksidaciji organske snovi v raztopini kromove in žveplove kisline. Postopek ne zajame mineralnih oblik ogljika ter manj aktivnih organskih oblik (elementarnega ogljika), kar je njena prednost. Slaba stran te metode je, da uporabljamo okolju in zdravju škodljive kemikalije. V letu 2006 so na CPVO kupili instrument Vario MAX CN, ki deluje na principu suhe oksidacije, kjer se delež organske snovi določa preko izhajajočega CO₂, ki ga zaznamo s pomočjo toplotno prevodnostnega detektorja. Na ta način lahko določimo skupni ogljik in posledično organsko snov v tleh nato izračunamo z odštevanjem karbonatov v tleh, ki jih je potrebno predhodno analizirati. Določamo lahko tudi skupni organski ogljik z predhodno predpripravo vzorca z HCl. Sicer lahko skupni organski ogljik izračunamo kot razliko med skupnim ogljikom in mineralnim ogljikom, ki je določen z ločeno analizo. In ker so na CPVO več let določali organsko snov po metodi Walkley-Black, sedaj pa je za to na voljo analizator Vario MAX CN, je bilo potrebno ugotoviti ujemanje rezultatov med obema metodama in določiti eventuelne pretvorbene faktorje.

V analizo smo vključili 71 vzorcev, ki se razlikujejo po vsebnosti karbonatov in organske snovi. Vsebnost karbonatov smo določali po metodi (SIST ISO 10693), vsebnost organske snovi pa po metodi Walkley-Black in s suhim sežigom z inštrumentom Vario MAX CN. Določali smo TOC (skupni organski ogljik) in TC (skupni ogljik).

V nalogi smo najprej iskali povezavo med izmerjenim skupnim organskim ogljikom (TOC) in izračunanim (TOC_{izrc}). Izračunani TOC_{izrc} je razlika med skupnim ogljikom (TC) in mineralnim ogljikom (Min C). Povezava je zelo tesna in jo opiše model linearne regresije $TOC = -0,04 + 1,04 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0,962$ (str. 20, slika 11), vendar le za vzorce, ki imajo vsebnost karbonatov pod 15 %, saj so v tem območju meritve TOC točne. 95 % interval zaupanja za α in β iz modela je pokazal, da je TOC enak TOC_{izrc}.

Meja detekcije določevanja karbonatov je 1 %. Pri pH vrednostih tal manjših od 6,8 je vsebnost karbonatov pod mejo detekcije in lahko meritev opustimo. Z metodo enostavne linearne regresije smo poiskali povezavo med vrednostmi TOC in TC za vzorce z vsebnostjo karbonatov pod 1 % in dobili model $TOC = 0,004 + 1,02 \times TC$, ki pojasni 98,3 % variabilnosti. Torej lahko rečemo, da je v primeru vsebnosti karbonatov pod 1 % TC praktično enak TOC.

Z metodo linearne regresije smo ugotavljali tudi, kakšno je ujemanje rezultatov dobljenih z inštrumentom Vario MAX (TOC, TC) z rezultati, ki jih daje metoda Walkley-Black (WB). V primeru zamenjave metode WB z metodo TC, smo poiskali modela za preračunavanje

rezultatov v obe smeri. $C_{WB} = -0,27 + 1,19 \times TOC_{izrc}$, $r^2 = 0,852$ in $TOC_{izrc} = 0,67 + 0,72 \times C_{WB}$, $r^2 = 0,852$.

7 VIRI

- Bisutti I., Hilke I., Schumacher J., Raessler M. 2006. A novel single-run dual temperature combustion (SRDTC) method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples. *Talanta*, 71: 521–528
- Bongiovanni M.D., Lobartini J.C. 2006 Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and microaggregates as affected by cultivation. *Geoderma*, 136: 660-665
- Brady N.C., Weil R.R. 2002. The nature and properties of soils. 13th edition. New Jersey, Upper Saddle River: 960 str.
- Ćirić M. 1986. Pedologija. II izdanje. Sarajevo, SOUR »Svjetlost«, OOUR Zavod za udžbenike i nastavna sredstva: 64 str.
- Leskošek M., 1993. Gnojenje. Ljubljana: ČZP Kmečki glas: 197 str.
- Leštan D., 2001. Organska snov tal. Študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehnoška fakulteta, oddelek za agronomijo: 68 str.
- McDowell W.H., A. Zsolnay, J.A. Aitkenhead-Peterson, E.G. Gregorich, D.L. Jones, D. Jödemann, K. Kalbitz, K. Kalbitz, B. Marschner, D. Schwesig. 2006 A comparison of methods to determine the biodegradable dissolved organic carbon from different terrestrial sources. *Soil Biology & Biochemistry*, 38: 1933-1942
- Miller R. W., Donahue R. L., 1990. Soils: an introduction to soils and plant growth. 6th edition. Englewood cliffs, Prentice – Hall international: 767 str.
- Nelson D.W., Sommers L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. V: *Methods of soil analysis*. Bartels J.M., Bigham J.M. (eds.). Wisconsin, Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy: 961-1011
- Plaster E.J. 1992. Soil Science and management. 2nd edition. Delmar Publisher: 514 str.
- Rowell D.L. 1994. Soil science: methods and applications. Essex, England, Longman Scientific & Technical: 350 str.
- SIST ISO 10390. Kakovost tal - ugotavljanje pH. 1996: 5 str.
- SIST ISO 10693. Kakovost tal - ugotavljanje vsebnosti karbonatov – volumetrijska metoda. 1996: 7 str.
- SIST ISO 10694. Soil quality- determination of organic and total carbon after dry combustion. (elemental analysis). 1995: 8 str.

SIST ISO 13878. Soil quality- Determination of total nitrogen content after dry combustion (incineration at 900 C in the CN analyser and defining with the tcd detector). 1995: 5 str.

Vario MAX CNS: macro elemental Analyzer, operating instructions. 2005. Hanau, Elementar Analysensysteme GmbH: 60 str.

Zupan M., Grčman H., Kočevar H. 1998. Navodila za vaje iz pedologije: za študente agronomije. Ljubljana, Biotehnoška fakulteta, oddelek za agronomijo: 47 str.

ZAHVALA

Iz srca se zahvaljujem moji mentorici doc. dr. Heleni Grčman za vso pomoč in podporo pri izdelavi diplomskega dela. Hvala tudi moji družini, ki mi je stala ob strani.

PRILOGA A

Meritve vzorcev

Pril. A1: Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti N (%), C (%), TOC (%), organske snovi izmerjene z metodo Walkley-Black (%) in pH tal

Vzorec (laboratorijska oznaka)	N %	C %	TOC %	WB %	pH
1437/05	0,13	1,36	1,40	1,30	4,30
1439/05	0,28	2,73	2,75	2,70	5,10
1441/05	0,10	1,22	1,18	1,20	4,70
1443/05	0,33	3,50	3,52	3,40	5,60
1444/05	0,08	1,03	1,14	0,90	5,50
1446/05	0,23	2,48	2,63	2,70	5,50
1447/05	0,21	2,32	2,41	2,40	5,50
1448/05	0,30	3,83	3,22	3,10	7,00
1449/05	0,25	3,15	2,48	2,40	7,10
1451/05	0,26	2,76	3,04	3,10	4,80
1452/05	0,09	1,05	1,15	1,10	4,60
1454/05	0,28	3,33	3,22	3,10	5,60
1455/05	0,28	3,29	3,46	3,00	5,60
1457/05	0,11	3,31	2,42	1,30	7,20
1458/05	0,11	3,30	2,43	1,30	7,30
1459/05	0,27	3,12	3,09	2,80	5,30
1460/05	0,25	2,94	2,91	2,80	5,30
1464/05	0,39	4,08	4,22	4,40	6,10
1465/05	0,26	2,60	2,62	2,70	6,00
1467/05	0,28	2,90	2,87	3,00	5,00
1470/05	0,58	10,90	9,90	6,40	6,90
1471/05	0,31	9,42	8,07	3,30	7,10
1472/05	0,40	4,57	4,27	4,30	7,10
1473/05	0,34	3,75	3,32	3,20	7,10
1475/05	0,39	6,86	5,83	4,50	6,90
1476/05	0,30	5,86	4,78	3,20	7,10
1478/05	0,43	7,22	6,42	4,50	7,30
1479/05	0,35	7,77	6,68	3,80	7,40
1481/05	0,63	6,90	6,35	6,40	6,90
1482/05	0,44	5,05	4,43	4,50	7,02
1483/05	0,36	3,93	4,32	4,40	5,50
1484/05	0,18	1,70	1,82	1,60	5,30
1486/05	0,40	4,40	4,25	4,30	6,80
816/06	0,22	3,32	2,42	2,72	7,10

...nadaljevanje

Vzorec (laboratorijska oznaka)	N %	C %	TOC %	WB %	pH
817/06	0,17	2,82	1,94	2,19	7,10
818/06	0,37	4,52	4,16	4,64	6,80
819/06	0,23	3,22	2,73	2,19	7,10
820/06	0,17	2,74	2,03	2,38	7,00
821/06	0,13	1,91	1,53	1,98	7,10
822/06	0,41	5,23	4,72	4,76	7,00
823/06	0,28	4,02	2,99	2,85	7,10
824/06	0,32	3,30	3,37	3,76	6,70
825/06	0,23	2,41	2,42	2,26	6,90
826/06	0,26	2,76	2,70	2,98	6,70
827/06	0,15	1,57	1,54	1,58	6,90
828/06	0,39	5,28	4,49	5,16	7,00
829/06	0,29	4,08	3,65	3,80	7,10
830/06	0,37	4,45	3,62	4,56	7,00
831/06	0,24	3,04	2,79	3,05	7,10
832/06	0,29	3,20	3,16	3,51	6,80
833/06	0,22	2,34	2,16	3,37	6,90
433/03	0,35	5,11	4,21	4,90	7,10
423/03	0,33	4,88	3,82	6,00	7,10
577/03	0,41	8,15	7,05	5,30	7,00
435/03	0,35	7,85	7,03	5,70	7,30
483/03	0,33	7,66	6,33	5,70	7,00
459/03	0,31	3,56	2,86	3,90	6,80
475/03	0,36	4,23	3,69	7,40	6,90
943/03	0,42	5,19	4,74	5,20	7,20
485/03	0,36	7,15	6,34	5,40	6,90
445/03	0,34	5,88	5,11	6,40	7,10
437/03	0,47	9,10	8,88	7,20	7,10
957/03	0,44	4,22	4,20	4,40	7,30
425/03	0,47	7,77	7,21	8,60	7,20
471/03	0,45	5,96	5,08	5,50	6,90
429/03	0,50	5,15	4,42	6,40	7,10
503/03	0,28	6,79	5,75	6,00	7,00
191/03	0,37	5,80	4,75	5,10	7,30
493/03	0,38	9,11	8,29	4,50	7,10
516/03	0,34	5,54	4,46	4,20	7,10
441/03	0,45	7,37	6,94	5,20	7,30

Pril. A2: Tabela A2: Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi vsebnosti karbonatov (%), mineralnega ogljika (Min C %) ter izračunane razlike TC (%) – TOC (%), TOC (%) – C WB (%) in izračunano organsko snov (C WB x 1,724)

Vzorec (laboratorijska oznaka)	Karbonati (%)	Mineralni C (karbonati x 0,12)	TC-TOC	TOC-C WB	Organska Snov
1437/05	0,21	0,02	-0,04	0,1	2,24
1439/05	0,62	0,07	-0,02	0,05	4,65
1441/05	0,14	0,02	0,04	-0,02	2,07
1443/05	0,00	0,00	-0,02	0,12	5,86
1444/05	0,00	0,00	-0,11	0,24	1,55
1446/05	0,33	0,04	-0,15	-0,07	4,65
1447/05	0,52	0,06	-0,10	0,01	4,14
1448/05	5,78	0,69	0,61	0,12	5,34
1449/05	6,31	0,76	0,67	0,08	4,14
1451/05	0,24	0,03	-0,28	-0,06	5,34
1452/05	0,32	0,04	-0,11	0,05	1,9
1454/05	0,28	0,03	0,11	0,12	5,34
1455/05	0,04	0,00	-0,17	0,46	5,17
1457/05	16,82	2,02	0,89	1,12	2,24
1458/05	17,47	2,10	0,87	1,13	2,24
1459/05	0,50	0,06	0,03	0,29	4,83
1460/05	0,34	0,04	0,03	0,11	4,83
1464/05	0,56	0,07	-0,14	-0,18	7,59
1465/05	0,55	0,07	-0,02	-0,08	4,65
1467/05	0,21	0,03	0,03	-0,13	5,17
1470/05	36,12	4,33	1,00	3,5	11,03
1471/05	48,43	5,81	1,35	4,77	5,69
1472/05	4,24	0,51	0,30	-0,03	7,41
1473/05	5,34	0,64	0,43	0,12	5,52
1475/05	20,93	2,51	1,02	1,33	7,76
1476/05	23,39	2,81	1,08	1,58	5,52
1478/05	25,86	3,10	0,80	1,92	7,76
1479/05	36,12	4,33	1,09	2,88	6,55
1481/05	2,05	0,25	0,55	-0,05	11,03
1482/05	4,10	0,49	0,62	-0,07	7,76
1483/05	0,00	0,00	-0,39	-0,08	7,59
1484/05	0,00	0,00	-0,12	0,22	2,76
1486/05	2,05	0,25	0,15	-0,05	7,41
816/06	6,64	0,80	0,90	-0,3	4,69
817/06	7,85	0,94	0,89	-0,25	3,78

...nadaljevanje

Vzorec (laboratorijska oznaka)	Karbonati (%)	Mineralni C (karbonati x 0,12)	TC-TOC	TOC-C WB	Organska Snov
818/06	3,19	0,38	0,36	-0,48	8
819/06	5,13	0,62	0,49	0,54	3,78
820/06	1,15	0,14	0,71	-0,35	4,1
821/06	2,66	0,32	0,38	-0,45	3,41
822/06	3,02	0,36	0,52	-0,04	8,21
823/06	3,56	0,43	1,03	0,14	4,91
824/06	0,31	0,04	-0,07	-0,39	6,48
825/06	0,58	0,07	-0,01	0,16	3,9
826/06	0,51	0,06	0,06	-0,28	5,14
827/06	0,17	0,02	0,03	-0,04	2,72
828/06	6,58	0,79	0,79	-0,67	8,9
829/06	5,63	0,68	0,43	-0,15	6,55
830/06	4,22	0,51	0,83	-0,94	7,86
831/06	3,63	0,44	0,25	-0,26	5,26
832/06	0,60	0,07	0,04	-0,35	6,05
833/06	0,77	0,09	0,18	-1,21	5,81
433/03	10,90	1,31	0,90	-0,69	8,45
423/03	10,50	1,26	1,06	-2,18	10,34
577/03	31,70	3,80	1,10	1,75	9,14
435/03	32,50	3,90	0,82	1,33	9,83
483/03	30,30	3,64	1,33	0,63	9,83
459/03	4,30	0,52	0,70	-1,04	6,72
475/03	6,90	0,83	0,54	-3,71	12,76
943/03	10,50	1,26	0,45	-0,46	8,96
485/03	23,20	2,78	0,81	0,94	9,31
445/03	17,30	2,08	0,77	-1,29	11,03
437/03	20,10	2,41	0,22	1,68	12,41
957/03	0,50	0,06	0,02	-0,2	7,59
425/03	13,15	1,58	0,56	-1,39	14,83
471/03	12,90	1,55	0,88	-0,42	9,48
429/03	5,26	0,63	0,73	-1,98	11,03
503/03	26,90	3,23	1,04	-0,25	10,34
191/03	16,90	2,03	1,05	-0,35	8,79
493/03	34,40	4,13	0,82	3,79	7,76
516/03	14,10	1,69	1,08	0,26	7,24
441/03	16,20	1,94	0,43	1,74	8,96

PRILOGA B

Laboratorijske številke izbranih vzorcev CPVO z vrednostmi karbonatov in vsemi potrebnimi podatki za izračun le-teh (tlak, temperatura in odčitani volumen raztopljenih karbonatov)

Vzorec (laboratorijska oznaka)	P (Pa)	T (K)	Zatehta (g)	V (ml)	Karbonati (%)
1437/05	100700	295	3	3	0,21
1439/05	100700	295	3	4	0,62
1441/05	100700	295	3	1	0,14
1443/05	100800	296	5	0	0,00
1444/05	100800	296	5	0	0,00
1446/05	100800	296	5	4	0,33
1447/05	102900	293,5	3	4	0,56
1447/05	102900	293,5	2	3	0,63
1447/05	102900	293,5	5	5	0,34
1447/05	102900	293,5	5	2	0,38
1448/05	102900	293,5	5	68	5,74
1448/05	102900	293,5	5	69	5,82
1449/05	102900	293,5	5	74	6,37
1449/05	102900	293,5	5	74	6,24
1451/05	102900	293,5	5	3	0,21
1451/05	102900	293,5	5	5	0,25
1452/05	102900	293,5	5	5	0,21
1452/05	102900	293,5	5	2	0,25
1454/05	102900	293,5	5	4	0,25
1454/05	102900	293,5	5	5	0,30
1455/05	101800	292	5	0	0,04
1457/05	101800	292	5	200	16,82
1458/05	101800	292	3	124	17,47
1459/05	101800	292	5	6	0,50
1460/05	101800	292	5	2	0,34
1462/05	101800	292	1	128	52,84
1463/05	101800	293	1	196	81,91
1464/05	101800	293	3	5	0,56
1465/05	101800	293	5	5	0,54
1467/05	101800	293	5	3	0,21
1470/05	101000	296	1	88	36,12
1471/05	101000	296	1	118	48,43
1472/05	101000	296	3	30	4,17
1473/05	101000	296	3	39	5,34

...nadaljevanje

Vzorec (laboratorijska oznaka)	P (Pa)	T (K)	Zatehta (g)	V (ml)	Karbonati (%)
1475/05	101000	296	1	51	20,93
1476/05	101000	296	1	57	23,39
1478/05	101000	296	1	63	25,86
1479/05	101000	296	1	88	36,12
1481/05	101000	296	1	5	2,05
1482/05	101000	296	1	10	4,10
1483/05	101000	296	5	0	0,00
1484/05	101000	296	3	0	0,00
1486/05	101000	296	1	5	2,05
816/06	99600	296	3	49	6,68
817/06	100500	294	3	58	7,74
818/06	100500	294	3	23	3,22
819/06	99600	296	3	38	5,13
820/06	99600	296	3	8	1,21
821/06	99600	296	3	20	2,63
822/06	100500	294	3	22	3,02
823/06	100500	294	3	27	3,43
824/06	100500	294	3	2	0,34
825/06	100500	294	3	4	0,62
826/06	100500	294	3	4	0,48
827/06	100500	294	3	1	0,21
828/06	100500	294	3	48	6,58
829/06	102900	293	3	40	5,63
830/06	102900	293	3	30	4,22
831/06	102900	293	3	26	3,59
832/06	102900	293	3	4	0,63
833/06	102900	293	3	6	0,70