

JAN ŁABĘTOWICZ, WOJCIECH STEPIEŃ, GRZEGORZ OŻAROWSKI

# OCENA NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW DETERMINUJĄCYCH RÓZNICE W ZAWARTOŚCI C ORGANICZNEGO OZNACZANEGO METODĄ TIURINA I BEZPOŚREDNIĄ METODĄ SUCHEJ DESTYLACJI

Katedra Chemii Rolniczej SGGW w Warszawie

## WSTĘP

Na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych przeprowadzono w Polsce wiele badań nad porównaniem różnych metod oznaczania C organicznego w glebie [Boratyński 1958, Michajluk 1963, Roszyk 1960, Wilk 1961]. Na podstawie wyników tych badań PTG przyjęło do masowych oznaczeń C org. w glebie metodę pośrednią Tiurina, zamiast klasycznej metody bezpośredniej (opartej na oznaczaniu ilości CO<sub>2</sub> po spaleniu) ze względu na łatwość i szybkość oznaczania [Boratyński 1958, Kollender-Szych 1967, Wilk 1961].

Postęp w analizie chemicznej, jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich lat, powodował wprowadzanie na coraz szerszą skalę metod instrumentalnych w badaniach rolniczych. Jedną z takich metod jest metoda określania zawartości C organicznego oparta na oznaczaniu ilości CO<sub>2</sub> w glebie lub roztworach po spaleniu na sucho z wykorzystaniem aparatury firm Strohleim lub Leco. Metody te pozwalają oznaczać zawartość C organicznego bardzo szybko (3-6 min) i z dużą dokładnością.

Powstaje pytanie, w jakim stopniu wyniki uzyskane przy użyciu dotychczasowych klasycznych metod analizy odbiegają od wyników analiz otrzymanych przy użyciu przyrządów analitycznych nowej generacji. Zagadnienie to może być istotne wszędzie tam, gdzie zachodzi potrzeba porównania lub śledzenia wyników z tego samego obiektu badań na przestrzeni kilku lat, np. w wieloletnich doświadczeniach. Zmiana metody analizy w tych warunkach może wpływać na uzyskane wyniki, a zatem i na ich interpretację.

Celem niniejszej pracy jest określenie skali różnic w zawartości węgla organicznego w glebie oznaczanego klasyczną metodą Tiurina w stosunku do zawartości węgla organicznego oznaczonego bezpośrednią metodą suchej destylacji. Jednocześnie podjęto próbę określenia czynników, które determinują różnice w zawar-

tości C uzyskane przy użyciu tych metod.

## MATERIAŁ I METODY

Porównanie metod przeprowadzono na podstawie 50 próbek z poziomu A gleb losowo pobranych z obszaru kraju. W glebach tych oznaczono:

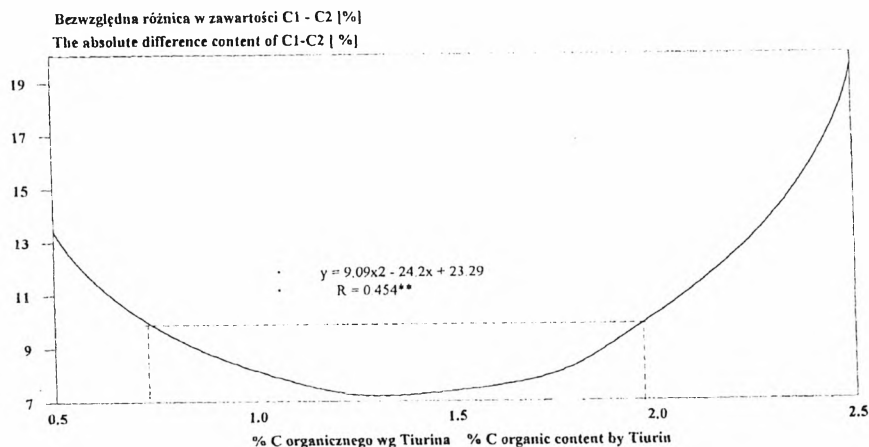
- zawartość C organicznego metodą Tiurina oraz metodą bezpośrednią suchej destylacji przy użyciu aparatu C-Mat 5500 firmy Strohlein,
- odczyn w 1 M KCl,
- skład granulometryczny metodą Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego,
- zawartość aktywnych form Fe i Mn w roztworze glebowym [Łabętowicz 1995].

Charakterystykę właściwości fizykochemicznych gleb wziętych do badań przedstawiono w tabeli 1.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zawartość węgla organicznego oznaczona metodami Tiurina i suchej destylacji w 50 próbkach glebowych była zróżnicowana. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że różnice te zależą istotnie od poziomu C organicznego w glebie, od zawartości części spławialnych oraz zawartości aktywnych form żelaza i manganu w glebie.

**Zawartość węgla organicznego w glebie.** Analiza uzyskanych wyników wykazała, że największa zgodność między obu porównywanymi metodami występowała przy zawartości C org. około 1,5% (rys. 1). Zarówno przy niższych, jak i przy wyższych ilościach węgla wzrastały różnice w jego zawartości oznaczanej obu metodami. Dla najniższej zawartości C org. w badanych próbkach gleb (0,5%) bezwzględna różnica między obu metodami wynosiła ok. 14%, a dla najwyższych

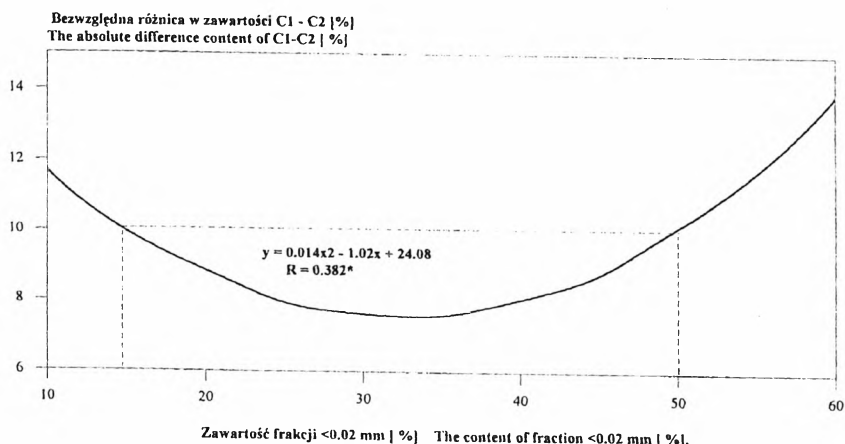


RYSUNEK 1. Współzależność między zawartością C organicznego a bezwzględną różnicą w zawartości C organicznego oznaczonego metodami: Tiurina (C1) i metodą suchej destylacji (C2)  
FIGURE 1. The relation between the C organic content and the absolute difference in the C organic content by Tiurin's method (C1) and dry distillation method (C2)

zawartości C (2.5%) około 20%. Analiza danych na rysunku 1 pozwala stwierdzić, że dla przedziału zawartości węgla 0,75–2,0% bezwzględna różnica między wynikami uzyskanymi obu metodami kształtowała się na poziomie poniżej 10%, co można uznać za różnicę dopuszczalną. W tym przedziale mieści się 75% badanych prób glebowych (tab. 1).

**Zawartość części spławialnych.** Największa zgodność w zawartości C org. oznaczonego obu metodami występowała przy zawartości części spławialnych w glebie w granicach 25–35% (rys. 2). Zarówno wzrost ilości części spławialnych powyżej 35%, jak i ich spadek poniżej 25% powodowały zwiększenie różnic w zawartości węgla oznaczanego obu metodami. Różnica w zawartości C org. oznaczanej obu metodami była niższa niż 10% dla przedziału zawartości części spławialnych w glebie wynoszącego 15–50%. W tym zakresie mieści się 72% badanych gleb.

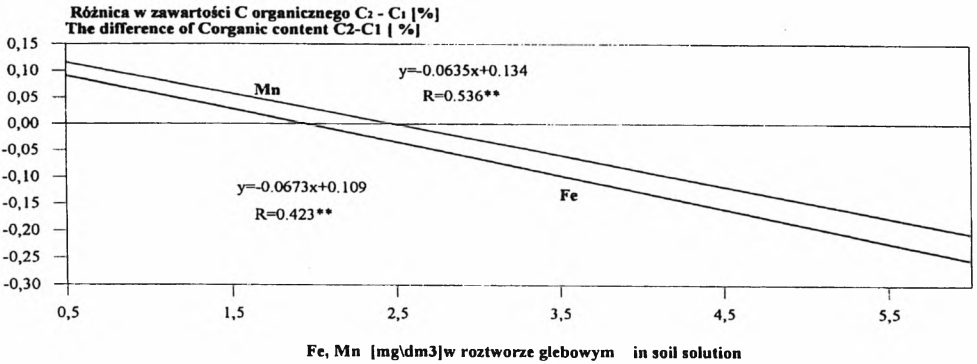
**Zawartość aktywnych form Fe i Mn oraz pH gleby.** Przy stężeniu aktywnych form Fe i Mn w glebie odpowiednio 1,5 i 2,0 mg/dm<sup>3</sup> obie metody wykazywały tę samą zawartość C organicznego. Zarówno wzrost, jak i spadek stężenia Fe i Mn powodowały zwiększenie różnic w zawartości węgla organicznego określanego obiema metodami (rys. 3). Przy maksymalnym stężeniu Fe i Mn w analizowanych próbkach gleby (ok. 5 mg/dm<sup>3</sup>) oraz maksymalnej zawartości węgla i części spławialnych ilość C organicznego oznaczona metodą Tiurina była wyższa o 16–22% niż ilość C organicznego oznaczona metodą suchej destylacji. Przy minimalnym stężeniu Fe i Mn (ok. 0,5 mg/dm<sup>3</sup>) metoda Tiurina wykazywała niższe zawartości C w glebie w stosunku do metody suchej destylacji o około 10%. Wpływ aktywnych form Fe i Mn na różnice w zawartości C oznaczanego porównywanymi metodami był mniejszy niż wpływ zawartości węgla i części spławialnych. Różnice większe niż 10% między wynikami oznaczeń obiema metodami zaznaczały się dopiero przy wzroście stężenia Fe i Mn powyżej 3–4 mg/dm<sup>3</sup> roztworu glebowego.



RYSUNEK 2. Wpływ zawartości części spławialnych (<0,02 mm) na bezwzględną różnicę w zawartości C organicznego oznaczonego metodami: Tiurina (C1) i suchej destylacji (C2)  
FIGURE 2. The influence of the content of fraction below 0.02 mm on the absolute difference in the C organic content by Tiurin's method (C1) and dry destillation method (C2)

TABELA 1. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych badanych prób glebowych  
 TABLE 1. Characteristic of physico-chemical properties of investigated soils

% prób sam- ples	Zawar- tość C Con- tent of C met. Tiurina [%]	% prób sam- ples	% C sucha destyla- cja dry distil- lation	% prób sam- ples	pH <sub>KCl</sub>	% prób sam- ples	% < 0,02 mm	Aktywne formy – Active forms			
								% prób sam- ples	Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]	% prób sam- ples	Mn [mg/dm <sup>3</sup> ]
8	do 0,4	4	do 0,4	12	do 4,5	10	do 10	22	do 0,5	14	do 0,5
12	0,5–0,7	22	0,5–0,8	12	4,6–5,0	12	11–15	30	0,6–1,0	24	0,6–1,0
56	0,8–1,2	48	0,9–1,2	18	5,1–6,0	38	16–25	26	1,1–1,5	24	1,1–1,5
14	1,3–1,6	20	1,3–1,6	18	6,1–6,5	16	26–35	16	1,6–2,5	18	1,6–2,5
64	1,7–2,0	2	1,7–2,0	30	6,6–7,2	18	36–50	2	2,6–3,5	10	2,6–3,5
	> 2,0	4	> 2,0	10	> 7,2	6	> 50	4	> 3,5	10	> 3,5
$\bar{x}$	0,97		0,99		6,0		24,2		1,1		1,57

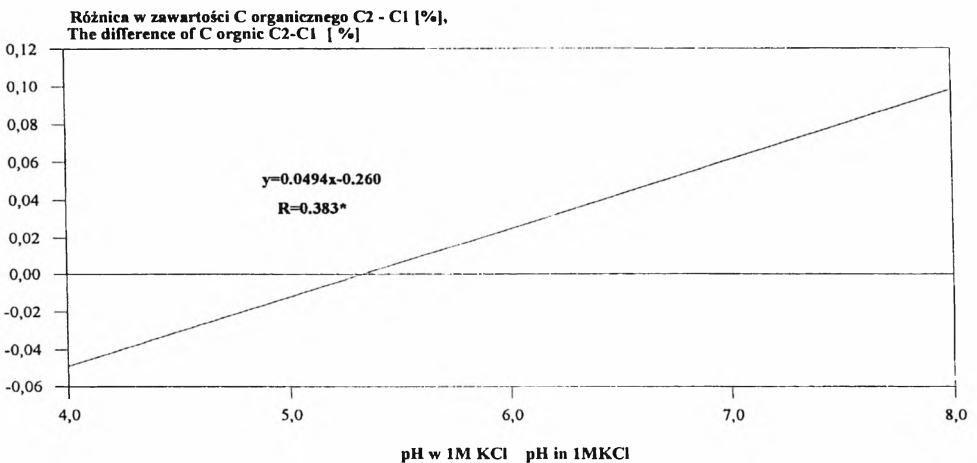


RYSUNEK 3. Wpływ zawartości aktywnych form Fe i Mn w glebie na różnice w ustalonych zawartościach C organicznego oznaczonego metodami: Tiurina (C<sub>1</sub>) i suchej destylacji (C<sub>2</sub>)  
FIGURE 3. The influence of the content of active forms of Fe and Mn in soil on the difference of organic carbon content between two methods: the Tiurin's method (C<sub>1</sub>) and the dry distillation (C<sub>2</sub>)

Wpływ pH na różnice w zawartości węgla określanego obu metodami nie był zbyt duży. Pełna zgodność obu metod miała miejsce przy pH 5,0–5,5. Zarówno spadek, jak i wzrost stopnia zakwaszenia gleby powodował wzrost różnic w zawartości węgla, który jednak nie przekraczał poziomu 10% w stosunku do wartości bezwzględnej (rys. 4).

## DYSKUSJA

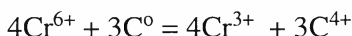
Różnice w zawartości węgla organicznego, które zaznaczyły się między obu porównywanymi metodami, były w znacznym stopniu oczekiwane.



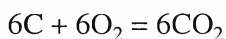
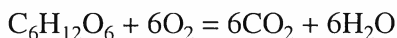
RYSUNEK 4. Wpływ odczynu na różnicę w zawartości C organicznego oznaczonego metodami: Tiurina (C<sub>1</sub>) i suchej destylacji (C<sub>2</sub>)  
FIGURE 4. The influence of the soil acidity on the difference of C organic content between two methods: the Tiurin's method (C<sub>1</sub>) and the dry distillation (C<sub>2</sub>)

W metodzie suchej destylacji jako metodzie bezpośredniej pomiar polega na całkowitym spalaniu substancji organicznej i obliczeniu zawartości węgla z ilości wydzielanego  $\text{CO}_2$ . W ten sposób oznaczanie C zależy w bardzo niewielkim stopniu od właściwości gleby.

Metoda Tiurina jako metoda pośrednia wykazywała odchylenia w zawartości C w stosunku do metody suchej destylacji, co można uzasadnić kilkoma przyczynami. Głównym powodem różnic w zawartości węgla jest mniejszy stopień spalania substancji organicznej w metodzie Tiurina, mniej lub bardziej zbliżony do całkowitego jej rozkładu [Lityński i in. 1968]. W konsekwencji im większa zawartość węgla organicznego oraz skorelowana z nią zawartość części spławialnych w glebach mineralnych, tym błąd spowodowany niecałkowitym spalaniem substancji organicznej osiąga wyższą wartość (rys. 1). Niekiedy jednak przyczyny rozbieżności między wynikami uzyskiwanymi porównywanymi metodami mogą być inne. W metodzie Tiurina jako metodzie pośredniej w rzeczywistości oznacza się ilość tlenu potrzebną do przekształcenia węgla substancji organicznej w  $\text{CO}_2$ , zakładając przy tym, że tlen dwuchromianu potasu zużywa się wyłącznie na utlenianie węgla:



W rzeczywistości tylko dla substancji organicznej, w której stosunek H : O wynosi 2 : 1 (węglowodany), utlenianie przebiega tak jakby utleniał się wyłącznie węgiel [Łoginow, Cwojdzński 1976]:



Zmienność stosunku H : O w substancji organicznej różnych gleb może być więc istotnym powodem rozbieżności w oznaczaniu zawartości C organicznego metodą Tiurina w porównaniu z metodą bezpośrednią.

Metoda Tiurina może dawać wyższe wyniki w stosunku do rzeczywistych zawartości C również w tych warunkach glebowych, które cechuje podwyższona zawartość innych niż C organiczny reduktorów glebowych, którymi najczęściej są  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . W tych warunkach pomiar ilości zużytego utleniacza ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) jako wskaźnika ilości C jest obciążony błędem, ponieważ zostaje on zużyty nie tylko na utlenienie C org., ale również na utlenienie  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . Takie warunki, w których poziom stężenia aktywnych form  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  może istotnie wpływać na zawartość C oznaczanego metodą pośrednią, mogą występować w glebach ciężkich o wysokim potencjale redoks [Łabętowicz 1995].

## WNIOSKI

1. Zawartość węgla organicznego w glebie, zawartość części spławialnych oraz stężenie aktywnych form  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  istotnie różnicują wyniki zawartości węgla organicznego oznaczanego metodą Tiurina w stosunku do wyników uzyskanych bezpośrednią metodą suchej destylacji.

2. Obie porównywane metody wykazały wystarczającą zgodność wynoszącą  $\pm 10\%$  dla piasków gliniastych mocnych, glin lekkich i średnich oraz gleb o zawartości węgla organicznego w przedziale 0,75–2,0%. Dla gleb lżejszych lub

cięższych niż powyższe przedziały oraz gleb o niższej lub wyższej zawartości węgla, maksymalne różnice między obu metodami co do wartości bezwzględnej C org. nie przekraczały 20%.

3. Wzrost stężenia aktywnych form  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  w glebie zwiększał zawartość węgla organicznego oznaczanego metodą Tiurina w stosunku do metody suchej destylacji. Różnica przekraczająca 10% wystąpiła dopiero przy stężeniach powyżej  $3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$  i  $3,6 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ .

4. Średnie zawartości C organicznego oznaczone obu metodami dla badanej populacji prób glebowych nie różniły się istotnie, stąd dla większości gleb można porównywać wyniki uzyskane tymi metodami.

## LITERATURA

- BORATYŃSKI K. 1958: O metodach oznaczania węgla organicznego w glebie. *Rocz. Glebozn.* dodatek do t. 7: 3–12.
- KOLLENDER-SZYCH A. 1967: Zmodyfikowana metoda oznaczania węgla w glebie przez suche spalanie. *Zesz. Nauk. WSR, Wrocław* 65: 7–15.
- LITYŃSKI T., JURKOWSKA H., GORLACH E. 1968: Analiza chemiczno-rolnicza. PWN, Warszawa, Kraków.
- ŁABĘTOWICZ J. 1995: Skład chemiczny roztworów glebowych w zróżnicowanych warunkach glebowych i nawozowych. Rozprawa habilitacyjna. SGGW, Warszawa.
- ŁOGINOW W., CWOJDZIŃSKI W. 1976; Chemia rolna. ART Bydgoszcz.
- MICHAJLUK L. 1963: Porównanie metod ilościowego oznaczania próchnicy w glebach. *Rocz. Glebozn.* 13: 186–192.
- ROSZYK E. 1960: Porównanie niektórych metod oznaczania węgla organicznego w glebie. *Rocz. Glebozn.* 9: 151–153.
- WILK K. 1961: Porównanie metody Tiurina z innymi metodami oznaczania węgla organicznego w glebie. *Zesz. Nauk. WSR Wrocław* 38: 137–141.

J. Łabętowicz, W. Stępień, G. Ożarowski

THE ESTIMATION OF SOME FACTORS DETERMINE  
THE DIFFERENCES IN ORGANIC CARBON CONTENT  
OBSERVED BY THE TIURIN'S METHOD  
AND THE DRY DISTILLATION METHOD

Department of Agricultural Chemistry, Warsaw Agricultural University

SUMMARY

Fifty soil samples were collected from various locations in Poland and the organic carbon contents were determined by using two different analytical methods, namely Tiurin's method and dry distillation method by using Strohleim firm apparatus C- Mat 5500, as well as the pH, granulometric composition and the active forms of Mn, Fe present in the soil solution. The objective of the experiment was to differentiate between the differences in the organic carbon content of the soils by using the above mentioned methods and the factors that determine them.

The differences of both comparative methods were about 10% for heavy loamy sands, light and medium loams, for soils that contain between 0.75–2% organic carbon. The maximum differences between both methods in immediate values were not larger than 20% for the remaining soils. The growth in concentration of active  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in the soil increased the content of organic carbon as observed in the Turin's method in comparison with the dry distillation method. Differences of above 10% did not occur until the concentration are 3 mg  $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$  and 3.6 mg per  $\text{Mn}^{2+}$  per  $\text{dm}^3$ .

*Praca wpłynęła do redakcji w styczniu 1997 r.*

*Dr hab. Jan Łabętowicz  
Katedra Chemii Rolnej SGGW  
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30*