

Eltérés a kutatási szerződéstől

A kutatási időszak második felében a téma szempontjából kulcsfontosságú műszer meghibásodott, majd többszöri próbálkozás után javíthatatlannak bizonyult. A vizsgálatokat külső laboratóriumban kellett végezteni. A jelentős idővesztés miatt a projekt meghosszabbítását kértük 2014. december 31.-ig, az engedélyt megkaptuk. A kutatás első évében haláleset miatt személyi változás történt. Kiss Jenő fizikus munkáját (Rock-Eval mérések) a zsüri engedélyével dr. Bózsó Gábor vette át, aki az említett műszer meghibásodása után, a projektben eredetileg nem tervezett ásványos összetétel meghatározásokat végezte.

Előzmények

A talajok szerves anyaga (SOM), amelyben az atmoszféra CO₂ tartalmának megfelelő karbon több mint kétszerese raktározódik, kulcsszerepet játszik számos környezeti folyamatban, így pl. a szárazföldi C-ciklusban. A talajok és a recens üledékek szerves anyag (OM) tartalmának mennyisége és minősége befolyásolja a táp- és nyomelemek, a szennyező anyagok mobilitását és így hatással van a felszíni és a felszín alatti vizek minőségére is. Mivel ez a nagytömegű OM az atmoszférában lévő CO₂ elnyelője és forrása is, mennyiségének és összetételének minden változása módosítja az atmoszféra CO₂ tartalmát. Mindezek fényében érthető, hogy napjainkban az agrárkutatások mellett a környezeti kutatások is egyre nagyobb figyelmet fordítanak az SOM tanulmányozására. Az utóbbi kutatások súlyponti kérdése az SOM biogeokémiai stabilitásának meghatározása. A feladat megoldása nem egyszerű, a becslésére alkalmas mérési módszer kiválasztásán túl, azt is figyelembe kell venni, hogy az SOM kémiai és kinetikailag is rendkívül heterogén anyag, az egymás mellett jelenlévő alkotók stabilitása széles határok között ingadozik, azaz a mért stabilitás nagyon eltérő értékek eredője. Az individuális komponensek azonosítása és mennyiségük meghatározása rendkívül nehéz, és az esetek többségében nem is szükséges, célszerűbb a jellegzetes csoportok részarányának becslésére alkalmas módszert keresni.

A K81181 OTKA project célja az SOM stabilitásának becslésére és a különböző stabilitású csoportok részarányának meghatározására alkalmas, korábbi kutatásaink során kiválasztott mérési módszer verifikálása, és a stabilitást befolyásoló körülmények hatásának elemzése volt. A vizsgálatokat a magyarországi fő genetikai talajtípusokból származó mintákon végeztük.

Az SOM stabilitásának jellemzése korábban a kémiai oldható és oldhatatlan frakciók elválasztása, vagyis kémiai stabilitás alapján történt. Azonban, amint ezt Schmidt és mtsai (2011) kimutatták, a különböző (fizikai, kémiai, biológiai) természetes és antropogén hatásoknak kitett OM ellenálló képessége csak részben függ molekuláris szerkezetétől. Számos biológiai, kémiai és termikus eljárást összehasonlítva, a termikus és a biogeokémiai stabilitás között megállapított jó korreláció alapján, a termikus analízis bizonyult legalkalmasabb módszernek a biogeokémiai stabilitás jó közelítésű becslésére (Plante et al., 2009; 2011). A termikus stabilitás meghatározására jól használható az eredetileg az üledékes kőzetek szerves anyagának jellemzésére kifejlesztett, majd a recens üledékekben és a talajban lévő OM mennyiségi és minőségi mutatóinak meghatározása érdekében módosított Rock-Eval pirolízis (RE). A RE az összes szerves szén (TOC) mennyiségét az inert atmoszférában

végzett pirolízis során képződött szénhidrogének, CO és CO₂ (ezeket a készülék S₂, S₃CO és S₃CO₂ jelű görbék formájában detektálja) és a nem pirolizálható, rezisztens OM oxidációjával képződő CO és CO₂ (S₄CO és S₄CO₂ görbék) széntartalmából (PC és RC) számítja. A legújabb kutatások bebizonyították, hogy az S₂ pirogram matematikai bontásával lehetséges az SOM csoport-összetételének meghatározása, a primer biomassza átalakulásainak nyomon követése. Az S₂ pirogram az OM négy különböző stabilitású főcsoportját (labilis és stabil bio- és geopolimerek) reprezentáló Gauss görbe kombinációjával írható le (Sebag et al., 2005; Hetényi et al., 2014).

A munkaterv alapján elvégzendő feladatok

(a) a magyarországi fő genetikai talajtípusok (Stefanovits, 1981) egy-egy jellegzetes példájának RE pirolízise, a mennyiségi és minőségi mutatók meghatározása, az S₂ pirogramok matematikai bontása, (b) az SOM alapadatok és a különböző stabilitású SOM-csoportok mélységprofiljának értékelése, (c) az SOM oldható és nem oldható frakcióinak izolálása 3db kiválasztott mintából és az egyes frakciók kémiai jellemzése.

Teljesítés

A munkatervben vállaltak teljesültek, több vonatkozásban jelentősen túlteljesültek:

- a tervezett méréseket a tervezettnél jóval több mintán végeztük el,
- eredetileg nem tervezett méréseket is végeztünk,
- az alkalmazott módszereket fejlesztettük, módosítottuk,
- új módszert dolgoztunk ki.

Előkísérletek

A szerves geokémiai módszerek alkalmazhatóságának ellenőrzése egy közel 500 cm vastagságú sekélytavi üledékszelvényből vett mintasorozaton történt. Az ülepedési környezet jellemzői (éghajlat, vízszint) és a biológiai prekursor anyag többszöri változása lehetőséget adott a módszerek és az adatokból levonható következtetések ellenőrzésére. Eredményeinknek korábban már publikált paleoökológiai adatokkal történő összevetése igazolta a módszer hatékonyságát, alkalmasságát az adott feladat megoldására.

1. Jelentősen növeltük a mintaszámot

- A munkatervvel összhangban, a főtípusok egy-egy reprezentáns mintáján meghatároztuk a RE alapadatokat és megtörtént az S₂ pirogram matematikai bontása. Néhány főtípusból azonban több altípust is részletesen vizsgáltunk (pl. a közethatású talajok közül a fekete, a barna és a vörös agyagos rendzinát, a közép- és délkelet-európai barna erdőtalajok főtípusából a podzolos barna erdőtalajt és az agyagbemosódásos barna erdőtalajt, az utóbbinak a teljes és a csonkult szelvényét hasonlítottuk össze). A mintaszám növelése módot

adott arra, hogy a tervezett feladatokon túl, vizsgáljuk az anyakőzet hatását az azonos, vagy nagyon hasonló összetételű biomasszából képződött SOM minőségére és stabilitására. A magyarországi fő genetikai talajtípusok és néhány altípus reprezentáns mintáin végzett részletes RE vizsgálat eredményeit a különböző kémiai eljárásokkal meghatározott adatokkal együtt értékelve nem találtunk karakterisztikus összefüggést az SOM geokémiai jellemzői, stabilitása és a talajtípus között. Az egyes talajtípusok létrejötte ugyanis számos, egymás hatását erősítő, vagy gyengítő tényező kölcsönhatásának eredője. Eredményeink alapján a különböző stabilitású csoportok részaránya elsősorban a biológiai prekursor anyag és a talaj ásványos összetételének függvénye, de a kilúgozódás és a talajhasználat is jelentős módosító tényező.

-A kémiai módszerekkel és a RE pirolízissel meghatározott geokémiai jellemzők mélységprofilját együtt értékelve a mutatók egymást kölcsönösen megerősítve, azonos mélységben jelezték a genetikai szintek határát, továbbá a RE mutatók egyes szinteken belüli további finomításokat is lehetővé tettek. A pirogrammok matematikai bontásának eredményeivel nyomon követtük a labilis (friss növényi anyag, avar) és rezisztens (lignin és cellulóz) biopolimerek, az éretlen (humín anyagok) és érett, stabil (természetesen stabil biológiai anyagok, fizikokémiai folyamatok révén stabilizálódott OM és black carbon) geopolimerek arányának, a biopolimerek transzformációjának, a humín anyag képződésének vertikális változását a talajszelvényekben. A talajkémiai, a legfontosabb RE adatok és a matematikai bontás eredményei vertikális változásának integrációja alapján az SOM mennyiségének, összetételének és a biomassza transzformáció előrehaladásának változása a vizsgált szelvények egy részében megfelelt az SOM általános evolúciós trendjének. Jelentősebb eltéréseket elsősorban a mezőgazdaságilag művelt és az intenzíven kilúgozódott talajokban találtunk.

- Megfelelő munkaszervezéssel lehetővé vált a tervezett 3 db minta helyett 11 db mintából elvégezni a rendkívül időigényes kémiai izolálást. Bár a kis OM tartalom miatt a humuszos homokból és a szikes talajból az izolált frakcióknak csak a részarányát tudtuk meghatározni, a tervezetthez képest még így is kétszer több mintából történt meg az egyes frakciók részletes vizsgálata. Két talajtípus esetén három, illetve négy szintből végeztünk kémiai izolálást, határoztuk meg az egyes (a szerves oldószerben oldódó (lipid), a vízben oldódó (fulvo- és huminsav) és a nem oldódó (ROM)) frakciók mennyiségi és minőségi jellemzőinek mélységtrendjét. Összességében tehát 3db helyett 16 db mintából történt meg a kémiailag különböző frakciók elválasztása.

2. Nem tervezett mérések

Egyes talajszelvények értékelésénél a szerves geokémiai adatokból levont következtetéseket szervesetlen geokémiai mérések (XRD, XRF, spektrofotometria) eredményeivel erősítettük meg, ezért néhány talajprofil az ásványos összetétel és az elemeloszlás alapján is jellemeztünk. A kapott eredmények együttes értelmezésével a szerves és szervesetlen kölcsönhatásra (pl. az ásványi fázisnak az SOM stabilitásában játszott szerepére) vontunk le következtetést.

Néhány esetben az ROM frakció elemi összetételének (H, C, N, S) meghatározására is sor került. A H/C atomarány és a RE pirolízissel mért fő minőségi mutató, a hidrogén index közötti korreláció igazolta, hogy az utóbbi kellően érzékeny minőségi mutató és így megbízhatóan alkalmazható az OM korai érési folyamatának, transzformációjának nyomon követésére, az egyes genetikai szintek közötti eltérések értelmezésére.

Felkérésre talaj vizsgálattal kapcsolódtunk be a vörösiszap szennyezésnek az aeroszolokra gyakorolt hatását elemző együttműködésbe.

3. Módszerfejlesztés

- Bár a szerves oldószerben oldódó lipid frakció az OM-nek csak töredéke, csoport- és molekuláris összetétele a forrásul szolgáló biomassza összetételének és diagenetikus változásainak kiváló jelzője. A kutatás első felében módosítottuk az eredetileg érettebb OM vizsgálatára kialakított módszert és az eredmények értelmezésének megalapozására modellkísérleteket végeztünk. A lipid frakciókon végzett stabil izotóp vizsgálat eredményei segítettek a talajok vizsgálatára alkalmas extrakció körülményeinek kialakítását. A különböző talajtípusokat képviselő mintasorozat lipid frakcióin végzett részletes szerves geokémiai analízis (csoport összetétel, GC-MS) és a stabilizotóp arányok együttes értékelése hozzájárult az OM eredete és a környezeti jellemzők közötti kapcsolat jobb megismeréséhez.

Az RE mért és számított mutatóit a korábbiaknál szélesebb körben tudtuk alkalmazni. Igazoltuk pl., hogy a biológiai forrásanyag legjobb indikátorának tartott oxigén index a terrigén és az aquatikus növényi biomassza megkülönböztetésén túl, a környezet változásának jelzésére is alkalmas. Dokumentáltuk a talajhasználat szerepét az SOM mennyiségének minőségének és stabilitásának változásában.

4. Új módszer

- Új módszert dolgoztunk ki, jelentősen bővítettük az SOM termikus degradációja során képződött vegyületcsoportoknak az RE görbék matematikai bontásával meghatározható körét. Bár a heterogén SOM pirolízise során a szénhidrogének mellett CO és CO₂ is keletkezik és ezek mennyiségét a készülék S₃CO és S₃CO₂ görbék formájában detektálja, napjainkig csak a szénhidrogének mennyiségét reprezentáló S₂ görbe matematikai bontásának eredményeit használták az OM stabilitásának jellemzésére. Nem történt meg az OM nagyobb hányadának, a nem pirolizálható, rezisztens OM-nek oxidációja során keletkező CO és CO₂ (S₄CO és S₄CO₂) görbék matematikai bontása sem. Az S₂ görbénél alkalmazott eljárást használva, biológiai standardokon (cellulóz, lignin, fulvinsav, huminsav) és néhány hazai talajmintán elvégeztük az említett négy görbe matematikai bontását. Elemeztük az OM prekurzorának és a legfontosabb környezeti hatásoknak a pirolizálható O-tartalmú vegyületcsoportok stabilitásában játszott szerepét. Lehetőséget kerestünk az SOM nagyobb hányadát képező, legstabilabb OM különböző stabilitású főcsoportjainak kvantitatív jellemzésére. Az említett standardokon és néhány talaj A-szintjéből származó mintákon végzett méréseinkből levont következtetéseket a témában elsőként publikáltuk (2014).

Eddigi eredményeink alapján a téma további kutatását tervezzük. Néhány talajból már elkezdtük a mintánként 5 db (S2, S3CO, S3CO₂, S4CO és S4CO₂) RE görbe matematikai bontásból származó adatok mélységtrendjének komplex értelmezését, továbbá az SOM és a belőle izolált, ásványi anyagtól mentes, kémiaiilag legstabilabb OM (ROM) megfelelő adatainak összehasonlítását. A már elvégzett vizsgálatok alapján, az SOM és az ROM RE görbéinek matematikai bontásából származó adatok összevetéséből megállapítható volt, hogy különböző talajokból izolált ROM frakciók stabilitásában az OM összetétele, vagy szerves-ásvány kölcsönhatás játszott meghatározó szerepet. Mivel az eredetileg tervezett mérések mellett néhány talajminta ásványos összetételét is meghatároztuk, ezeket az adatokat az SOM-ROM RE görbék matematikai bontásának összehasonlításából levont következtetésekkel együtt értékelve valószínűsítettük a stabilizálásban meghatározó szerepet játszó ásványokat. Az eredmények egy részét tartalmazó cikk kézírata elkészült, technikai kiegészítések után hamarosan benyújtjuk. A vizsgálatok folytatására, további minták elemzésére a projekt lezárása után kerül sor.

Az eredmények ismertetése

Eredményeinket publikáltuk, elsősorban nemzetközi, részben hazai konferenciákon mutattuk be (L. publikációs jegyzék). Két előadást tartottunk az MTA X. Osztály Geokémiai és Ásvány-Közzettani Tudományos Bizottságának ülésén (nyomtatásban nem jelentek meg, ezért a publikációs jegyzékben nincsenek felsorolva). Egy publikáció kézírata készen van, hamarosan benyújtásra kerül. A kutatás témaköréből 5 db szakdolgozat és 1db diplomamunka készült. A kutatásban résztvevő PhD hallgató képzési időszaka befejeződött, munkája jelenleg predoktori fázisban van.

Hivatkozások

- Hetényi, M. and Nyilas, T. 2014. Soil organic matter characterization using S3 and S4 signals from Rock-Eval pyrolysis. *Pedosphere* **24**(5): 563-574.
- Plante, A.F., Fernandez, J.M., Haddix, M.L., Steinweg, J.M. and Conant, R.T 2011. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry* **43**: 1051--1058.
- Plante, A.F., Fernandez, J.M. and Leifeld, J. 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* **153**: 1--10.
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, I.A., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D.A.C., Nannipier, P., Rasse, D.P., Weiner, S., and Trumbore, S.E. 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* **478**: 49--56.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P. and Durand, A. 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by Rock-Eval pyrolysis: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* **57**: 344-355.