

Мониторинг гумусного состояния и определение содержания гумуса в почвах различного генезиса

© 2015. О. С. Безуглова^{1,2}, д.б.н., профессор, С. Н. Горбов¹, к.б.н., в.н.с., зав. лабораторией, Е. А. Полиенко², зав. испытательной лабораторией, С. С. Тагивердиев¹, аспирант, А. В. Карпушова, студент, К. В. Чурсинова, студент,

¹Южный федеральный университет,

²Донской зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства,
e-mail: lola314@mail.ru

Выполнено сравнение результатов определения содержания гумуса в почве косвенным методом Тюрина в модификации Симакова и по ГОСТ 26213-9 с данными, полученными путём высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu. Установлено, что определение содержания гумуса по методу Тюрина, в том числе с применением гостированной методики, даёт заниженные показатели по сравнению с данными, полученными методом прямого сжигания на анализаторе, что обусловлено спецификой и недостатками косвенного метода, так как нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Особенно низкие результаты получаются в образцах почвы, отобранных весной из пахотного слоя чернозёма, а также в урбанизированных горизонтах, содержащих примесь непочвенного материала. Инструментальный метод высокотемпературного каталитического сжигания проявил себя как более точный, пригодный для целей научных исследований и в производстве. Он также позволяет получить репрезентативные результаты, так как основан на прямом учёте двуокиси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв.

A comparative analysis of the two methods of determining the total humus content in the soil was carried out: an indirect Tyurin's method (modification by Simakov), and modification according to State Standard 26213-9 were compared with a method of high-temperature catalytic combustion in the analyzer of total organic carbon (TOC-L CPN Shimadzu). It is shown that the determination of the total soil humus content by Tyurin's method and as described in State Standard 26213-9 gives somewhat underestimated data compared with the data obtained by the method of high-temperature catalytic combustion. Especially low results were obtained in soil samples taken at spring from the arable layer of chernozem and from urban horizons of urbostratozems containing an admixture of non-soil material. This fact was probably caused by specific imperfection of the method itself, as there is no confidence in the fullness of oxidation of the material under investigation. The instrumental method of high-temperature catalytic combustion was shown to be more precise and suitable for the purposes of scientific research and production. It also allows to obtain representative and reproducible results, because this method is based on the direct determination of carbon dioxide resulting from the combustion of organic matter in the soil.

Ключевые слова: гумус, органический углерод почв, метод Тюрина, ГОСТ 26213-9, метод каталитического сжигания, анализатор общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu.

Keywords: humus, soil organic carbon, Tyurin's method, State Standard 26213-9, method of high-temperature catalytic combustion, total organic carbon analyzer TOC-L CPN Shimadzu.

В почвенном покрове юга Европейской части России на долю чернозёмов, лучших по многим показателям почв мира, приходится 43%. Особенно много чернозёмов в Ростовской области – 64,4% всей территории донского края, несколько меньше в Краснодарском крае – 59,7%, а в Ставропольском крае – только 34%.

Являясь главным пахотным фондом региона, чернозёмы всегда привлекали пристальное внимание исследователей, их генезис и свойства рассмотрены в целом ряде работ, в том числе, крупных монографических [1–7].

Характерная черта чернозёмов Предкавказья – их малогумусность при большой мощности гумусового профиля, обусловленная климатическими условиями формирования этих почв: соотношение осадков и положительных температур выше 10°C, продолжительный безморозный период и небольшая глубина промерзания почв способствуют почти непрерывному протеканию процессов минерализации и гумификации органических остатков в этих почвах.

Повсеместная распашка и нарушение технологий возделывания сельскохозяй-

ственных культур, а также широкое развитие процессов водной эрозии и дефляции сопровождаются потерей гумуса почвами, и это становится одной из самых острых проблем земледелия. Так, в поверхностном слое чернозёмов Ростовской области в 1916 г. по данным Л. И. Прасолова [8] содержание гумуса было около 6%, результаты последнего тура агрохимического обследования (2006–2010 гг.) свидетельствуют, что в пахотных почвах эта величина составила 3,1% [9]. Причём тот факт, что с 1965 г. гумусированность пахотного слоя чернозёмов уменьшилась всего на 0,5%, свидетельствует, что изменился качественный состав органического вещества в сторону преобладания инертных форм, слабо участвующих в формировании актуального почвенного плодородия. Использование такого показателя, как содержание гумуса в целях мониторинга состояния почв является широко распространённым [10]. Оценка степени деградации гумусного состояния проводится с учётом убыли содержания гумуса в пахотном слое (в % к исходному содержанию). Причём уменьшение гумусированности почвы на 5–10 относит. % уже позволяет отнести почвы к первой категории деградации. Поэтому выбор метода определения содержания гумуса в почве принципиально важен.

Учитывая, что мониторинг гумусного состояния является приоритетной задачей в деле охраны и восстановления плодородия почв, была поставлена цель – сравнение результатов определения содержания гумуса в почвах различными методами.

Объекты и методы

Исследования проводили с чернозёмом обыкновенным карбонатным (чернозём миграционно-сегрегационный [11]), широко представленным в почвенном покрове области – 22,4%. Для этих целей на опытном поле Донского зонального научно-исследовательского института сельского хозяйства были отобраны из пахотного горизонта почвенные образцы в трёхкратной полевой повторности методом конверта. Образцы также отбирали из полнопрофильных разрезов на чернозёме обыкновенном карбонатном сельскохозяйственной округи Ростова-на-Дону и на территории самого города, в урбостратозёмах, преимущественно представленных чернозёмами, погребёнными под толщей городских отложений различного генезиса. В каждом образце в двукратной

аналитической повторности было проведено определение органического углерода двумя различными по сути методами: косвенным методом определения углерода по Тюрину в модификации Симакова и по ГОСТ 26213-9 и методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu (органический углерод – ТОС – определяется как разность между общим и неорганическим углеродом) [12, 13].

Как известно, классический метод Тюрина, лежащий в основе гостированной методики (ГОСТ 26213-91), основан на определении окисляемости гумуса, а она может меняться в зависимости от качественного состава. В связи с этим образцы отбирали весной и летом, так как из литературных данных известно, что качественный состав гумуса во время вегетационного периода меняется весьма существенно [2, 14].

Результаты и их обсуждение

Результаты определения гумуса в пахотных образцах чернозёма обыкновенного карбонатного представлены в таблице 1.

Они свидетельствуют, что определение содержания гумуса по методу Тюрина даёт заниженные показатели по сравнению с данными, полученными на ТОС-анализаторе, что, вероятно, можно объяснить спецификой и недостатками самого метода, т. к. нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Возможные ошибки обусловлены особенностями аналитического процесса. К примеру, на начальном этапе добавления хромовой смеси (раствор двуххромовокислого калия в серной кислоте) на точность её дозирования оказывает влияние скорость истечения из бюретки, кроме того, не поддаётся унификации и операция кипячения пробы, так как интенсивность нагрева зависит от вида используемого нагревательного прибора. Ошибки могут быть при титровании пробы, где всё зависит от опыта аналитика.

Инструментальный метод определения органического углерода на анализаторе TOC-L CPN Shimadzu не имеет большей части изложенных недостатков, что сопряжено с непосредственным определением отдельно общих (валовых) и неорганических форм углерода, представленных в почве. Принцип определения общего углерода (ТС) основан на прямом сжигании пробы в специализированной трубке сжигания ТС, заполненной ка-

Таблица 1

Содержание гумуса в чернозёме обыкновенном карбонатном					
Сроки отбора образцов	Г1 (на ТОС-анализаторе)	Г2 (метод Тюрина)	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Фактическая ошибка (Г1–Г2)	Поправочный коэффициент (Г1/Г2)
23.04.2014	6,24±0,16	4,69±0,22	0,47	-1,55	1,33
	5,60±0,09	4,76±0,18	0,48	-0,84	1,18
	5,71±0,12	4,64±0,23	0,46	-1,07	1,23
	5,65±0,04	4,89±0,14	0,49	-0,76	1,20
	5,55±0,02	4,72±0,11	0,47	-0,83	1,18
	5,43±0,02	4,80±0,33	0,48	-0,63	1,13
11.07.2014	5,34±0,06	5,32±0,06	0,53	-0,02	1,00
	5,50±0,05	5,47±0,18	0,55	-0,03	1,01
	5,84±0,09	5,38±0,21	0,54	-0,46	1,09
	5,53±0,01	5,08±0,08	0,51	-0,45	1,09
	5,40±0,05	4,93±0,09	0,49	-0,47	1,10
	5,15±0,06	5,06±0,11	0,51	-0,09	1,02

тализатором окисления и нагретой до 680°C. В процессе сжигания пробы весь углерод превращается в углекислый газ. В дальнейшем продукты сжигания проходят очистку от хлоридов и других галогенов, после чего в кювете бездисперсионного инфракрасного детектора (NDIR) происходит определение двуокиси углерода. При этом определяется суммарное содержание органических (ТОС) и неорганических (IC) форм углерода. Метод определения неорганического углерода основан на измерении двуокиси углерода, выделяющейся в газовую фазу при реакции кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами, и сравним с методом Шейблера с той разницей, что общий объём газообразной двуокиси углерода измеряется тем же NDIR-детектором. Таким образом, соотношение между указанными формами углерода можно выразить уравнением:

Органический углерод ТОС = Общий углерод (ТС) – неорганический углерод (IC).

Как следует из данных таблицы, инструментальным методом получены более высокие результаты, которые, на наш взгляд, в большей степени соответствуют реальному содержанию гумуса в исследованных образцах.

Вероятнее всего, занижение результатов обусловлено особенностями косвенного определения количества гумуса по его окисляемости: если окисляемость гумуса по каким-либо причинам снижается, то и результат определения гумуса оказывается заниженным. Это хорошо иллюстрируется результатами определений в образцах разного срока отбора:

содержание углерода гумуса, определённое разными методами, оказалось близким в том случае, когда образцы отбирали летом, и весьма существенно различаются в образцах, отобранных весной. В образцах почвы, отобранных в июле, результаты фактически полностью совпадают, значения отличаются друг от друга на величину, не превышающую ошибки определения органического углерода методом Тюрина. Коэффициент пересчёта данных, полученных косвенным методом, на истинное содержание в этих образцах составляет в среднем 1,07. В весенних образцах различия в некоторых случаях превысили в абсолютном исчислении 1%, а поправочный коэффициент вырос до величины 1,21. Как можно объяснить такое расхождение результатов определения в весенних образцах? Как показали наши исследования [2] весной в составе гумуса несколько выше участие фульвокислот, окисляемость которых выше, но и заметно выше доля негидролизуемого остатка, который представляет собой как необратимо связанные с минеральной частью гумусовые соединения, так и не до конца гумифицировавшиеся вещества. Именно поэтому в весенних образцах содержание гумуса при его определении по степени окисляемости оказывается заниженным.

Однако в данной работе особый интерес вызвали результаты, полученные в антропогенно-преобразованных почвах (табл. 2). В некоторых горизонтах урбик (UR2 № 1302, UR3 № 1303) количество углерода, учтённое методом высокотемпературного каталитического сжигания, оказалось

Таблица 2

Содержание гумуса в почвах Ростова-на-Дону

Горизонт	$C_{\text{тогр.}}$ (на ТОС-анализаторе)	$C_{\text{2огр.}}$ (метод Тюрина)	Фактическая ошибка	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Поправка ($C1/C2$)
Урбостратозём чернозёмный мощный на погребённой лугово-чернозёмной почве (разрез № 1301)					
RAT1, 0-10	2,00	1,94	-0,06	0,19	1,03
RAT2, 10-35	1,84	1,83	-0,01	0,18	1,01
RAT3, 35-60	1,16	1,13	-0,03	0,11	1,03
RAT4, 60-95	1,22	1,19	-0,03	0,12	1,03
A погр., 95-140	0,92	1,24	+0,32	0,12	0,74
B1, 140-160	0,51	0,49	-0,02	0,05	1,04
Урбостратозём экранированный мощный (разрез № 1302)					
UR1, 45-95	1,08	1,03	-0,05	0,10	1,05
UR2, 95-105	0,11	0,24	+0,13	0,02	0,46
UR3, 105-135	1,99	1,54	-0,45	0,15	1,29
UR4, 165-176	0,64	0,58	-0,06	0,06	1,10
C, 176-дно	0,19	0,19	0	0,02	1,00
Урбостратозём мощный (разрез № 1303)					
UR1, 0-45	0,91	0,77	-0,14	0,06	1,18
UR2, 45-70	1,46	1,31	-0,15	0,13	1,11
UR3, 70-103	1,25	1,42	+0,17	0,14	0,88
BC, 103-130	0,54	0,38	-0,16	0,04	1,42
Cca, 130-200	0,32	0,29	-0,03	0,03	1,10
Урбостратозём мощный на погребённом чернозёме (разрез № 1304)					
URd, 0-21	2,41	2,62	+0,21	0,26	0,92
UR1, 21-43	0,86	0,96	+0,1	0,10	0,90
UR2, 43-72	1,06	1,08	+0,02	0,11	0,98
UR3, 72-110	1,15	0,97	-0,18	0,10	1,19
A1погр, 110-135	1,34	1,25	-0,09	0,13	1,07
Чернозём обыкновенный карбонатный мощный (разрез № 1306)					
Ad, 0-8	4,18	4,05	-0,13	0,41	1,03
A, 8-20	2,00	1,82	-0,18	0,18	1,10
A, 20-45	1,7	1,6	-0,1	0,16	1,06
B1, 45-60	1,56	1,54	-0,02	0,15	1,01
B2, 60-85	1,35	1,37	+0,02	0,14	0,99
BC, 85-110	0,60	0,51	-0,09	0,05	1,18
Cca, 110-130	0,54	0,51	-0,03	0,05	1,06

ниже, чем при определении классическим методом Тюрина.

Ранее проведённые исследования [15] свидетельствуют, что в антропогенно-преобразованных горизонтах гумус принципиально отличается по своему качественному составу. Возможно, что окисляемость этих форм гумуса в горизонте урбик выше, чем в естественных почвенных горизонтах, так как велика вероятность наличия в его структурах повышенного количества новообразованных компонентов алифатической природы.

Таким образом, в мониторинговых целях предпочтительнее определять содержание гумуса инструментальным методом, дающим более точные результаты, в меньшей степени зависящие от качественного состава гумуса.

Заключение

Выполненный сравнительный анализ методик учёта содержания гумуса в почве позволяет рекомендовать инструментальный метод высокотемпературного каталитического

сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu, как более точный, высоко воспроизводимый, лишённый недостатков классического метода Тюрина и методики ГОСТ, обусловленных различиями в качественном составе гумуса. Этот метод более удобен для проведения анализов, как для целей научно-исследовательской работы, так и в производстве, и позволяет получить более репрезентативные результаты, так как основан на прямом учёте двуокси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв. Именно поэтому его использование в мониторинговых целях предпочтительнее.

Литература

1. Антыков А.Я., Стомарев В.Я. Почвы Ставрополя и их плодородие. Ставрополь, 1970. 413 с.
2. Безуглова О.С. Гумусное состояние почв юга России. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦВШ, 2001. 228 с.
3. Вальков В.Ф. Генезис почв Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1977. 160 с.
4. Гаврилюк Ф.Я. Черноземы Западного Предкавказья. Харьков, 1955. 148 с.
5. Гаврилюк Ф.Я., Вальков В.Ф., Клименко Г.Г. Генезис и бонитировка черноземов Нижнего Дона и Северного Кавказа // Научные основы рационального использования и повышения производительности почв Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1983. С. 10–73.
6. Захаров С.А. Почвы Ростовской области и их агрономическая характеристика. Ростов-на-Дону, 1946. 124 с.
7. Кириченко К.С. Почвы Краснодарского края. Краснодар: Крайгосиздат, 1953. 240 с.
8. Прасолов Л.И. О черноземе приазовских степей // Почвоведение. 1916. № 1. С. 23–46.
9. Безуглова О.С., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Назаренко О.Г. Современное состояние черноземов Ростовской области // Материалы Международной научной конференции «Современное состояние черноземов», Ростов-на-Дону 24–26 сентября 2013 г. Ростов-на-Дону, 2013. С. 6–10.
10. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический проект-Гаудеамус, 2007. 237 с.
11. Классификация и диагностика почв России. Отв. ред. Г.В.Добровольский. Авторы и составители: Л.Л.Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. М.: Ойкумена, 2004. 342 с.
12. Агатов А.И., Сапожников В.В., Торгунов Н.И. Сравнительное определение растворенного органического вещества методом фотоокисления с персульфатом и методом высокотемпературного каталитического сожжения в различных морях // Океанология. 1996. Т. 36. № 3. С. 470–477.
13. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры /Под ред. А.И. Агатовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2004. 123 с.
14. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика (на примере Западной Сибири). Новосибирск. 1984. 152 с.
15. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение. 2014. № 8. С. 953–962.