

УДК 543.86

**М.В. ПОПОВА, Е.Ю. МАКАРОВА**

Восточно-Казахстанский государственный университет имени С. Аманжолова,  
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГУМУСНОГО СОСТАВА ПОЧВ

Органическое вещество играет ведущую роль в формировании почвенного плодородия, снабжении энергией, питательными веществами и снижении последствий химического загрязнения почв. Поэтому контроль за *содержанием гумуса* является первостепенной задачей. В статье приведен обзор методов анализа и сравнительная характеристика различных методик, а также их применимость к различным условиям.

**Ключевые слова:** гумус, определение, физико-химические и химические методы анализа.

### ТОПЫРАҚТАҒЫ ГУМУСТЫҢ ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУ ӘДІСТЕРІНІҢ САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУЫ

Органикалық заттың топырақ құнарлығын қалыптастыруда, қуатпен жабдықтауда, қоректі заттармен және химиялық заттармен ластану салдарын төмендетудегі рөлін көпшілік мойындайды. Сондықтан гумустың құрамын бақылау бірінші кезектегі міндет болып табылады. Мақалада талдау әдістерінің және әртүрлі әдістемелердің салыстырмалы сипаттамасына шолу келтірілген, сондай-ақ олардың әртүрлі жағдайларда қолданылуы қарастырылған.

**Түйін сөздер:** гумус, анықтау, физика-химиялық және химиялық талдау әдістері.

### COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS FOR DETERMINATION OF HUMUS COMPOSITION IN SOILS

Organic matter takes a leading role in the formation of soil fertility, the supply of energy, nutrients and mitigating the effects of chemical pollution of soils. Therefore, control over the content of humus is a paramount importance. The article provides an overview of methods of analysis and comparative characteristics of different methods and their applicability to different conditions.

**Keywords:** humus, determination, physico-chemical and chemical methods of analysis.

Одним из главных показателей, определяющих уровень почвенного плодородия, является гумусовый состав. С гумусом связаны многие особенности и свойства почв, он определяет запасы питательных веществ, емкость поглощения, реакцию почвенной среды, физико-механические, физические и тепловые свойства почв.

Гумус – это совокупность высокомолекулярных темноокрашенных органических веществ, образующихся в результате биохимического превращения

растительных и животных остатков. Важной особенностью гумуса является его динамичный характер, поскольку в почвах происходят непрерывные процессы образования специфических гумусовых веществ и разложения органического вещества.

Содержание, его запасы и качественный состав не только не одинаковы в различных типах и подтипах почв, но и в значительной степени зависят от характера растительного покрова, особенностей рельефа и увлажнения. Резко меняется гумусовое состояние под влиянием агротехнических приемов, удобрений, мелиоративных мероприятий, при развитии эрозионных процессов.

На рисунке 1 представлена номенклатура органических веществ почвы по Д.С. Орлову [1].



Рисунок 1 – Гумусовый состав почвы по Д.С. Орлову [1]

В составе гумуса различают неспецифические органические соединения и специфические гумусовые вещества, представленные гумусовыми кислотами - гуминовыми и фульвокислотами и негидролизуемым остатком; а также промежуточные продукты распада и гумификации.

К основным показателям гумусового состава относятся содержание гумуса, запасы гумуса в слое, обогащенность азотом(C:N), тип гумуса.

В таблице 1 представлены показатели и основные характеристики

гумусового состояния почв [2].

Таблица 1 – Показатели гумусового состояния почв

Признак	Уровень	Пределы величин
Содержание гумуса, %	Очень высокое Высокое Среднее Низкое Очень низкое	Более 10 6-10 4-6 2-4 Менее 2
Запасы гумуса в слое 0-100см, т/га	Очень высокие Высокие Средние Низкие Очень низкие	Более 600 400-600 200-400 100-200 Менее 100
Обогащенность азотом (C:N)	Очень высокая Высокая Средняя Низкая Очень низкая	Менее 5 5-8 8-11 11-14 Более 14
Тип гумуса, $C_{ГК}:C_{ФК}$	Гуматный Фульватно-гуматный Гуматно-фульватный Фульватный	Более 2 1-2 0,5-1 Менее 0,5

Содержание гумуса в почве обуславливает выбор метода анализа.

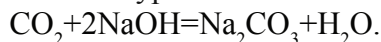
На сегодняшний день известны различные способы определения содержания гумуса в почве. Все эти методы можно разделить на две группы – прямые и косвенные методы определения гумуса в почве.

Прямые методы основаны на количественном определении диоксида углерода, образующегося при окислении углерода органических соединений. Разложение органического вещества до воды и углекислого газа осуществляется способом сухого озоления – путем нагревания почв, либо мокрым озолением – путем обработки почвы раствором сильного окислителя. В свою очередь все прямые методы определения гумуса можно разделить на четыре подгруппы:

- гравиметрические;
- газоволюмометрические;
- титриметрические;
- экспресс-методы.

Среди гравиметрических методов широко распространен метод Густавсона, который основан на сухом озолении органического вещества

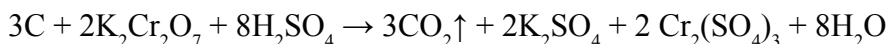
почв при температуре 650-750°C. Озоление, по методу Густавсона, проводят в тугоплавкой трубке, через которую непрерывно пропускают кислород или воздух, лишенный диоксида углерода. Летучие компоненты почв и продукты окисления гумуса улавливают специальными поглотителями. Для поглощения углекислого газа используют аскарит, помещенный в U-образные поглотительные трубки. Реакция в трубках протекает согласно уравнению:



В связи с тем, что одним из продуктов реакции является  $\text{H}_2\text{O}$ , в поглотительную трубку помимо аскарита помещают и хлорид кальция, который количественно поглощает образующуюся при взаимодействии диоксида углерода и гидроксида натрия воду:  $\text{CaCl}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Поглотительные трубки взвешивают до и после озоления органического вещества и по увеличению массы, обусловленному поглощением диоксида углерода, находят содержание углерода в почве [3].

Следующим методом гравиметрического определения содержания гумуса в почве является метод Кнопа-Сабанина. Данный метод основан на мокром озолении органического вещества почвы сернокислым раствором дихромата калия. В результате взаимодействия почвы с раствором дихромата калия углерод органического вещества превращается в диоксид углерода, а шестивалентный хром в трехвалентный.



По количеству углерода органических соединений, подвергшихся мокрому озолению, можно судить как непосредственно по количеству выделившегося углекислого газа, так и по количеству окислителя, пошедшего на сжигание органического вещества.

Выделившийся диоксид углерода улавливают в трубках с поглотителем, заполненными аскаритом и хлористым кальцием и учитывают весовым способом. Данный метод можно применять для определения содержания гумуса и в карбонатных почвах. Если карбонатов в почвах немного, то их определение можно проводить в той же навеске, что определение гумуса. Сначала разведенной (1:1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разрушают карбонаты и находят их содержание по количеству выделившегося  $\text{CO}_2$ . После этого приливают к почве хромовую смесь и устанавливают количество  $\text{CO}_2$  выделившееся в результате окисления органических соединений почвы. При высоком содержании карбонатов и низком содержании гумуса целесообразно брать отдельные навески для каждого из определений [3-4].

Метод Робинзона и Жоиса основан на разрушении некоторых органических соединений 6%-ным раствором перекиси водорода, не разрушая при этом другие соединения. По данному методу, навеску почвы обрабатывают пероксидом водорода до тех пор, пока он не перестанет реагировать с почвой. После этого

раствор фильтруется, остаток промывается несколько раз горячей водой, затем смывается с фильтра в тарированную фарфоровую чашечку, просушивается до постоянного веса при 100°C и взвешивается [5].

Следующей группой прямых методов определения содержания гумуса являются газовольнометрические методы. Данные методы основаны на вычислении количества углерода по объему диоксида углерода, выделившегося в процессе озоления гумуса. При вычислении учитывается температура и давление, при которых проводится анализ. Для газовольнометрического определения углерода в почвах применимы газоанализаторы.

В случае титриметрического метода определения гумуса в почве, выделившийся при озолении углекислый газ поглощают раствором едкого калия. В щелочной среде диоксид углерода трансформируется в карбонат-ион, который осаждают хлоридом бария. Осадок карбоната бария отфильтровывают, промывают водой и растворяют в титрованном растворе соляной кислоты, избыток которой определяют титрованием щелочью. По количеству хлороводородной кислоты, пошедшему на растворение карбоната бария судят о количестве диоксида, образовавшегося при озолении гумуса [3].

В настоящее время широко распространены экспрессные методы определения гумуса. Наиболее распространенным экспрессным методом является определение на анализаторе АН-7529. При проведении анализа происходит сжигание навески до образования диоксида углерода, который поглощается раствором и в щелочной среде трансформируется в карбонат-ион. Образовавшийся карбонат-ион реагирует с ионом стронция с образованием труднорастворимого карбоната. При этом в растворе появляются ионы водорода. Данный метод основан на определении количества электричества, пошедшего на восстановление протона, происходит пересчет, и результат анализа выдается на табло в процентах углерода [3].

Второй группой методов определения гумусности почв, которые также нашли широкое применение, являются косвенные методы.

Косвенные методы определения гумуса основаны на учете кислорода, необходимого для его окисления, и исходят из предположения, что при окислении весь кислород расходуется только на окисление углерода.

Среди них выделяют следующие методы:

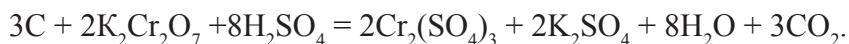
- окситермографию;
- титриметрические методы;
- фотометрические методы;
- рентгенофлуоресцентный метод.

Окситермография является новым методом определения содержания углерода органического происхождения. Метод основан на количественном определении

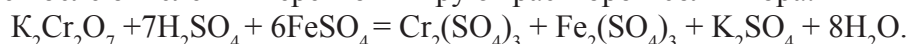
молекулярного кислорода, израсходованного на высокотемпературное окисление органического вещества в пробе.

Метод окситермографии применим для определения содержания углерода органического происхождения в образцах почвогрунтов с высоким содержанием органического углерода [6-7].

Одним из основных методов косвенного определения содержания органического углерода в почве является титриметрический метод. Наиболее распространенным среди титриметрических методов является метод И.В. Тюрина. Данный метод основан на окислении углерода перегнойной почвы избытком бихромата калия



Окисление происходит в сильноокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Избыток бихромата в растворе после окисления перегнойной титруют раствором соли Мора:



По разности мг·экв бихромата до и после окисления находят содержание органического углерода в почве [8].

На сегодняшний день существуют различные модификации данного метода, различие которых состоит в методах стабилизации температуры окисления гумуса (кипячение, термостатная обработка) [3].

В качестве недостатков метода Тюрина можно выделить неполное окисление органического вещества, особенно при анализе образцов из оторфованных или обогащенных разложившимися растительными остатками горизонтов. Содержание гумуса, найденное по методу Тюрина, составляет 85-95% от количества определяемого методом сухого сжигания по Густавсону. Для более полного окисления углерода органических соединений раствором дихромата калия И.В. Тюрин рекомендовал использовать в качестве катализатора 0,1-0,2 г  $Ag_2SO_4$ . В этом случае окисляется 95-97% углерода органических соединений, однако в практике массовых анализов катализатор обычно не применяется [4].

Одним из недостатков метода И.В. Тюрина также является нестабильность температуры окисления гумуса при нагревании. Кипение хромовой смеси при окислении гумуса почвы может происходить в интервале от 138 до 160°C, в то же время хромовая смесь без почвы начинает кипеть при 172°C, кипение делается постоянным при 182°C. В целях устранения недостатка Б.А. Никитин (1967) предложил проводить сжигание гумуса в сушильном шкафу при температуре 150°C [4].

Ускоренный метод определения состава гумуса в минеральных почвах (по М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой) основан на извлечении гумусовых веществ посредством однократной обработки почвы смесью раствора пирофосфата и

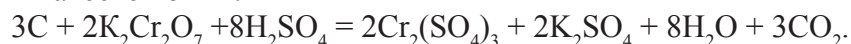
гидрооксида натрия с рН=13 с последующим анализом по методу Тюрина [9].

Метод Робинсона в модификации Лиана основан на окислении органических соединений почвы серной кислотой до диоксида углерода. Серная кислота при этом восстанавливается в эквивалентном количестве до диоксида серы:  $C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$ .

Выделившийся оксид определяется иодометрически. Метод дает в среднем 89,6% С по сравнению с методом сухого озоления гумуса, поэтому полученный результат должен быть скорректирован путем умножения на коэффициент 1,116 [10].

Еще одним методом косвенного определения содержания гумуса в почве является фотометрический метод.

При окислении гумуса раствором дихромата калия углерод органических соединений превращается в диоксид углерода, а шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного. Количество образовавшегося в процессе реакции трехвалентного хрома эквивалентно содержанию углерода органических соединений в навеске почвы:



Разница в расположении максимумов на кривых светопоглощения растворов окисленной и восстановленной форм хрома и практически нулевая оптическая плотность растворов бихромата калия в области длин волн, в которой измеряется оптическая плотность раствора трехвалентного хрома, позволяют фотометрическим методом определить концентрацию трехвалентного хрома в присутствии бихромата калия.

После взаимодействия дихромата калия с почвой измеряют оптическую плотность раствора в области длин волн, соответствующих максимуму поглощения излучения трехвалентного хрома, (590 нм), определяют количество хрома трехвалентного в растворе и рассчитывают эквивалентное ему количество углерода органических соединений [11].

Рентгенофлуоресцентный анализ заключается в определении содержания мышьяка и кобальта в образцах почвы. По величине их отношения на калибровочном графике определяют содержание гумуса в почве.

Все живые организмы, так же как и гумус, обогащены мышьяком и, напротив, обеднены кобальтом. Поэтому существует прямая пропорциональная зависимость между содержанием гумуса в почве и концентрацией мышьяка в ней. А отношение мышьяка к кобальту показывает эту зависимость более контрастно.

При определении содержания гумуса в почве данным методом проводится рентгенофлуоресцентный анализ почвенных проб, направленный на определение содержания мышьяка и кобальта в исследуемом образце. На предварительно построенном калибровочном графике в координатах: процентное содержание

гумуса – отношения мышьяка к кобальту определяют содержание гумуса в почве [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд.-во МГУ, 1992. – 400 с.
2. Терпелец В.И. Учебное пособие по изучению агрофизических и агрохимических методов исследования почв / В.И. Терпелец, В.Н. Слюсарев. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 65 с.
3. Теория и практика химического анализа почв / Под редакцией Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
4. Мамонтов В.Г. Практическое руководство по химии почв: Учебное пособие / В.Г. Мамонтов, А.А. Гладков, М.М. Кузелев. – М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2012.
5. Воробьева Л.А. Химический анализ почв: учебник / Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
6. Зуев Б.К. Окситермография – новый кинетический метод анализа органических веществ. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии / Б.К. Зуев [и др.]. – М.: Граница, 2007. – С. 28.
7. Зуев Б.К. Безреагентный экспрессный метод определения органического вещества в грунтах и донных отложениях. Сборник материалов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Т. 4 / Б.К. Зуев [и др.]. – М.: Граница, 2007. – С. 145.
8. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – 2-е издание / Под ред. А.И. Бусева / Е.В. Аринушкина. – М.: МГУ, 1970. – 488 с.
9. Кречетов П.П. Химия почв. Аналитические методы исследования / П.П. Кречетов, Т.М. Дианова. – М.: Изд-во: Географический факультет МГУ, 2009.
10. Шеуджен А.Х. Органическое вещество почвы и методы его определения / А.Х. Шеуджен, Н.Н. Нещадим, Л.М. Онищенко. – Майкоп: ОАО Полиграфиздат «Адыгея», 2007. – 344 с.
11. Физико-химические методы исследования почв: учебное пособие / Л.А. Воробьева [и др.]; под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 383 с.

#### REFERENCES

1. Orlov D.S., *Ximiya pochv*. D.S. Orlov, M., *Izd. Moskva Universitet Press*, **1992**, 400 (in Russ).
2. Terpelets V.I., Slyusarev V.N., *Uchebnoe posobie po izucheniu agrofizicheskix i agrochimicheskix metodov issledovaniya pochv*. Krasnodar, **2010**, 65 (in Russ).
3. *Teoriya i praktika ximicheskogo analiza pochv. pod redaktsiei* L.A. Vorobyova. M., *GEOS*, **2006**, 400 (in Russ).
4. Mamontov V.G., Gladkov A.A., Kuzelev M.M., *Prakticheskoye rukovodstvo po ximii pochv*. M., *Izdatelstvo RGAU MSXA imeni K.A. Timiryazeva*, **2012**, 222 (in Russ).
5. Vorobeveva L.A., *Ximicheskii analiz pochv. Uchebnyk*. M., *Izd.vo MGU*, **1998**, 27 (in Russ).
6. Zuev B.K., Gladyshev P.P., Filonenko V.G., Morzhukhina S.V., Zuev Y.B., Gladyshev D.P., *Oksitermografiya noviy kineticheskij metod analiza organicheskix veshestv. Tesisy*



*dokladov XVIII Mendeleev Kongress po obshey i prikladnoy khimii. M., Granitsa, 2007, 28 (in Russ).*

7. Zuev B.K., Morzhukhina S.V., Titov T.V., Goryaynov Z.I., Horny I.V. *Bezreagentniy ekspresniy method opredeleniya organicheskogo veshstva v gruntax I donnyx otlozheniyax. Tesisi dokladov XVIII Mendeleev Kongress po obshey i prikladnoy khimii. T. 4 M., Granitsa, 2007, 145 (in Russ).*

8. Arinushkina E.V., *Pukovodstvo po khimicheskomy analysy pochv. 2e izdsanie. Pod redaktsiey A.I. Buseva. M., MGU, 1970, 488 (in Russ).*

9. Krechetov P.P., Dianova T.M., *Khimiya pochv. Analiticheskie metodi issledovaniya M., Moscovskiy Gosudarstvenniy universitet, 2009 (in Russ).*

10. Sheudzhen A.H., *Organicheskoe veshstvopochv i metodi ix opredeleniya. A.H. Sheudzhen, N.N. Neshchadim, L.M. Onishchenko. Maykop, JSC Poligrafizdat Adygeya, 2007, 344 (in Russ).*

11. *Fisiko-khimicheskie metodi issledovaniya pochv: uchebnoe posobie. L.A. Vorobyeva, podredaktsiey N.G. Zyrina, D.S. Orlov. M., Izd.vo MGU, 1980, 383 (in Russ).*