

**Моржухина С.В.,
Титова Т.В.,
Скубино А.Е.,
Зуев Б.К.**

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА В ТОРФЯНЫХ И ОТОРФОВАННЫХ ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ

Аннотация. В работе предпринята попытка определить содержание валового органического углерода $C_{орг}$ (%) образцов почвы с высоким содержанием органического вещества новым методом – окситермографии и сравнить полученные результаты с аттестованным методом сухого озоления. Содержание гумуса приведены в единицах $C_{орг}$ %.

Ключевые слова: окситермография, гумус, анализ почвы, высокотемпературное окисление.

Содержание гумусовых веществ является важным критерием при оценке плодородия почв. В свою очередь плодородие почвы характеризует ее способность одновременно обеспечивать растения водой, необходимыми элементами питания, воздухом, а также создавать для них благоприятные условия для роста и развития [www.gumat.ru]. В формировании плодородной почвы органическая часть оказывает прямое влияние, поскольку является источником питательных элементов для растений, которые получают путем минерализации различных ее форм. Кроме того, что органическое вещество является источником питательных элементов для растений, оно непосредственно влияет на формирование физических свойств почвы (к примеру, способность почвы удерживать воду) и в большой мере определяет такие физико-химические свойства, как объем вещественного обмена и свойства или возможности накопления [www.eco-organic.ru]. Эти свойства играют большую роль не только в питании растений и их содержании в почве, но и в подавлении вредного эффекта кислотности почвы. Таким образом, плодородие почвы зависит от наличия в ней необходимых питательных веществ в доступной для растений форме. Именно гумусовые соединения являются резервом питательных элементов. С другой стороны, определение содержания гумуса в почве важно при оценке антропогенного загрязнения почв, так как гумусовые кислоты способны образовывать комплексы с тяжелыми металлами.

Таким образом, измерение плодородия почв, а именно содержание органического вещества является одним из важных вопросов агрохимии, которая являлась одной из областей научных интересов Д.И. Менделеева.

Термин “органическое вещество” в научной практике используется часто, подразумевая “углерод органический” ($C_{орг}$), рассчитанный на основании окислительно-восстановительного процесса. В среднем содержание $C_{орг}$ в гуминовых кислотах составляет приблизительно 58 %, поэтому для расчёта содержания органического вещества пользуются коэффициентом равным 1,724 ($100/58 = 1,724$). Фактически эта норма совсем не постоянна даже для горизонтов около поверхности почвы. Для мало гумифицированных почв (лесные почвы, торфы) требуется коэффициент до 2 или даже 2,5. Поэтому термин “органическое вещество” является приблизительной оценкой плодородия и не может использоваться как индекс [1, 400]. Поэтому в своих расчётах мы будем оценивать содержание органического вещества в единицах $C_{орг}$ %.

Экспериментальная часть

Целью данного эксперимента является определение содержания органического углерода в образцах почвогрунтов с высоким содержанием $C_{орг}$ новым методом окситермографии, а также сравнение полученных результатов с методом сухого озоления (ГОСТ 27784).

Для исследования были выбраны образцы почвогрунтов от различных производителей. Они подвергались высушиванию при $T = 120^{\circ}C$ в течение 1 часа, перетиранию и просеиванию [2].

Предлагаемый метод окситермографии для определения $C_{орг. \%}$ в почвогрунтах основан на количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на высокотемпературное окисление органического вещества в пробе [3, 4].

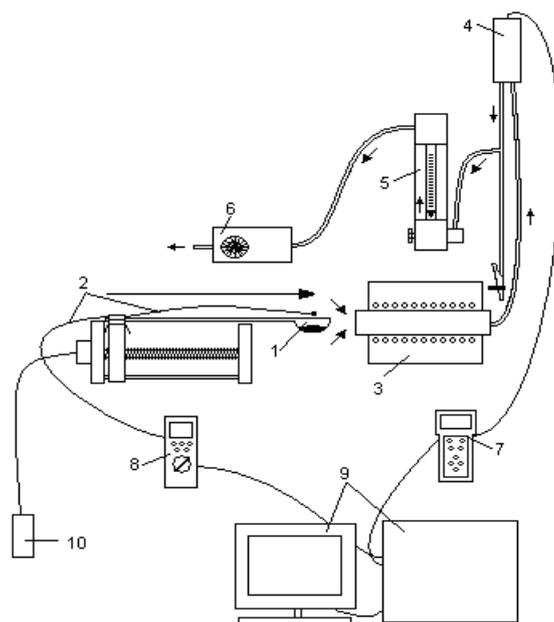


Рис. 1 Схема установки. 1 - Кварцевая лодочка с образцом навески, 2 – термопара, 3 - высокотемпературная печь, 4 - датчик кислорода, 5 –ротаметр, 6 - побудитель расхода воздуха, 7 - блок регистрации кислорода, 8 – мультиметр, 9 - персональный компьютер, 10 - блок управления шаговым двигателем.

Основными блоками установки (рис.1) являются: кварцевая лодочка-1, термопара-2, высокотемпературная печь-3, анализатор кислорода-4, ротаметр-5, побудитель расхода воздуха-6, шаговый двигатель-10, компьютер с необходимым программным обеспечением-9.

С помощью шагового двигателя лодочка (1) с навеской образца почвогрунта отправляется в печь (3). Через печь происходит непрерывная прокачка воздуха, которая осуществляется побудителем расхода воздуха (6). Полученная газоздушная смесь после печи попадет в газоанализатор (4), где происходит регистрация кислорода в объемных процентах воздуха. Результаты опыта отображаются в виде кривых окисления на экране компьютера (9). Продолжительность опыта составляет 3-4 минуты.

В данном измерении аналитическим сигналом G (полнота окисления) была выбрана площадь фигуры над пиком (рис. 2).

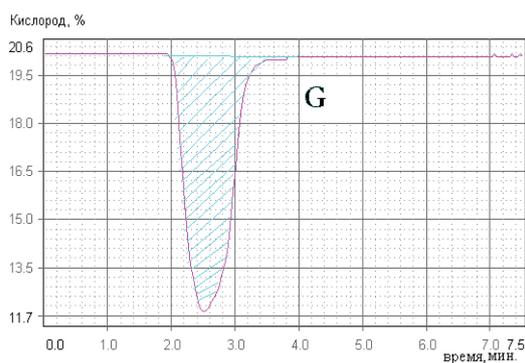


Рис. 2 Аналитический сигнал

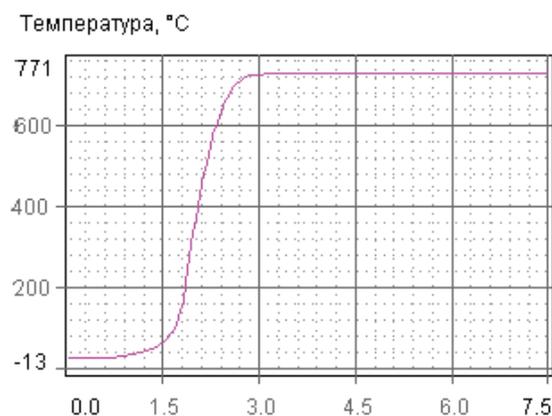


Рис. 3 Изменение температуры

Важным дополнением данной установки является программное обеспечение, позволяющее производить измерения в многоканальном режиме, то есть одновременно фиксировать изменение температуры (рис. 3) и содержание кислорода в газовой смеси (рис. 2).

Предлагаемый метод имеет ряд преимуществ перед другими существующими методами. Среди них можно перечислить следующие: экспрессность анализа, использование самого дешёвого реагента – кислорода из воздуха, возможность проведения анализа в полевых условиях, а также возможность исследования кинетики окисления. На прибор, названный как «Устройство для определения содержания органических веществ в грунтах и донных отложениях», Зуевым Б.К. и Моржухиной С.В. было получено положительное решение на авторское свидетельство заявка № 2006133718/22(036672), а также патент № 0059836 от 21.09.2006.

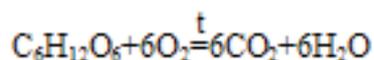
При выборе оптимальных условий были исследованы следующие параметры: температура печи, скорость потока воздуха, скорость движения лодочки, масса навески. Указанные параметры влияют на полноту окисления. Чем выше температура печи, масса навески и скорость движения лодочки, тем быстрее происходит спекание верхних слоёв навески, при этом затрудняется доступ кислорода к нижним слоям и окисление происходит не полностью. Неполное окисление наблюдается и при низкой температуре. При высокой скорости потока воздуха возможен пронос, когда анализатор кислорода не успевает фиксировать изменения в содержании кислорода в газовой смеси. А при очень низкой скорости потока воздуха наблюдается уширение пиков и увеличение времени на окисления. Варьированием четырех параметров были получены оптимальные условия, занесенные в таблицу №1.

Таблица 1.

Оптимальный режим проведения анализа для почв с высоким содержанием органического вещества.

Температура печи	Скорость потока воздуха	Скорость движения лодочки	Масса навески
702°±2,1°С	0,67 см ³ /с	0,3 мм/с	0,02 г.

Так как стандартных образцов почвы с содержанием органического вещества более 15% не удалось найти, поэтому калибровка прибора проводилась легкоокисляемым веществом – глюкозой:



Для этого были приготовлены хорошо перетёртые смеси глюкозы и песка. При этом чистый песок не давал никакого сигнала на приборе. Полученный градуировочный график представлен на рис.4

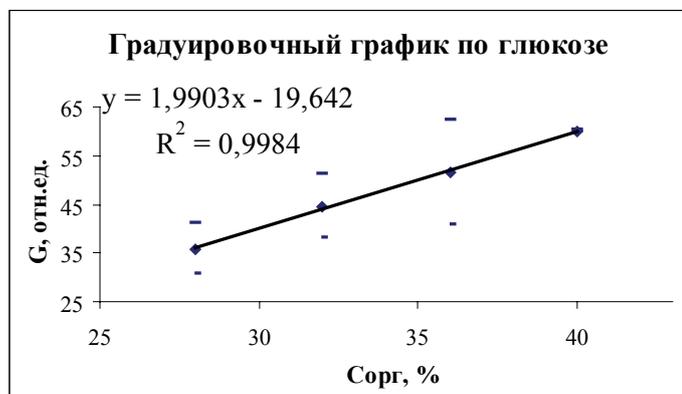


Рис. 4

Результаты и обсуждение

Содержание $S_{орг}$ в подготовленных образцах почвогрунтов определялось параллельно двумя методами – новым и методом сухого озоления (таблица №2).

Таблица 2.

Результаты определения содержания органического вещества в почвогрунтах двумя методами

Название почвогрунта	Новый метод		Метод сухого озоления, ГОСТ 27784	
	Сорг, %	относительная погрешность измерений, %	Сорг, %	относительное отклонение метода, %
Специализированный грунт для кактусов. "Сад чудес"	21±0	2	16±1	8,4
Специализированный грунт для роз. "Сад чудес"	28±1	4	27±2	8,4
Биогрунт для фиалок. "Сад огород"	24±0	1	20±2	8,4
Почвогрунт для традесканции. "Радуга"	33±0	1	29±2	8,4

Небольшое отклонение в результатах полученных разными методами, вероятно, вызвано неодинаковой температурой, использованной при окислении. Сухое озоление проводилось при температуре около $525^{\circ}C$, когда в новом методе используется температура приблизительно $700^{\circ}C$, поэтому в первом случае окисление возможно проходило не

полностью. Несмотря на несколько завышенные результаты, полученные новым методом относительно метода сухого озоления, можно сделать следующие выводы:

- Новый метод чувствителен к определению органического вещества в почвах, обогащённых органическим углеродом и требует более тщательного исследования;
- Соответствие с другим аттестованным методом наблюдается
- Использование нового метода открывает перспективу быстрого и качественного анализа почв на содержание $C_{\text{орг}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pansu M., Gautheyrou J. Characterization of Humic Compounds/ Handbook of Soil Analysis, 2006., Part2, P.400
2. 3 Всероссийская конференция «Аналитические приборы» (С.-Петербург, 22-26 июня 2008 г.)
3. Б.К. Зуев, С.В. Моржухина, Т.В. Титова, З.И. Горяйнова, И.В. Роговая. Безреагентный экспресс-метод определения органического вещества в грунтах и донных отложениях. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (г. Москва, 23-28 сентября, 2007 г.).
4. Б.К. Зуев, Каманина И.З., Каплина С.П., С.В. Моржухина, И.В. Роговая, Т.В. Титова. Экспресс-метод определения органического вещества в почвах и донных отложениях. II Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России» с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова) (Краснодар, 7-12 октября 2007г.)

S. Morzhuhina, T. Titova, A. Skubiro, B. Zuev

A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF HUMUS IN PEAT AND PEATY EARTH SOIL HORIZONS

Abstract. The determination of the contents of humus is the an important and rather labour-consuming ecological problem. In the given work we have undertaken an attempt to define the contents of total organic carbon (Corg%) in the samples of soil with high contents of organic substance with a new method – oxitermografy. We also tried to compare the received results to the certified dry combustion method. The contents of humus are given in the terms of Corg%.

Key words: oksitermography, humus, soil analysis, high-temperature oxidation.