

УДК 631.4

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПОЧВАХ

Безуглова О.С., Горбов С.Н., Карпушова А.В., Тагивердиев С.С.

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: lola314@mail.ru

Выполнен сравнительный анализ методик определения содержания гумуса в почве косвенным методом Тюрина в модификации Симакова и методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu. Показано, что определение содержания гумуса по методу Тюрина дает несколько заниженные показатели по сравнению с данными, полученными методом прямого сжигания на анализаторе, что, вероятно, обусловлено спецификой и недостатками самого метода, так как нет уверенности в полноте окисления исследуемого 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 учете двуокиси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв.

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

THE COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF METHODS FOR DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN SOILS

Bezuglova O.S., Gorbov S.N., Karpushova A.V., Tagiverdiev S.S.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: lola314@mail.ru

A comparative analysis of the two methods of determining the total humus content in the soil was carried out: an indirect Tyurin's method by modification of Simakov and a method of high-temperature catalytic combustion on the analyzer of total organic carbon (TOC-L CPN Shimadzu). It is shown that the definition of the total soil humus content according to Tyurin's method gives somewhat underestimated data compared with the data obtained by the method of high-temperature catalytic combustion. This fact probably caused by specificity and imperfection of 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 showed himself as a more exact and suitable for the purposes of scientific research and in production. It also allows to get a representative and reproducible results, because of this method is based on the direct determination of carbon dioxide resulting from the combustion of organic matter in the soil.

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

В настоящее время проблема сохранения гумуса приобретает все большую практическую значимость, поскольку в глобальном масштабе происходят его потери (до 1 т/га в год и более), качественные и структурно-функциональные изменения, влекущие за собой снижение плодородия почв. Примером могут служить черноземы, которые за последнее столетие потеряли одну треть своих гумусовых запасов в результате интенсивного использования без должной заботы о поддержании их гумусового состояния. Значительные потери гумуса имеют место как по причине эрозии почв и антропогенном опустынивании территорий сельхозугодий, так и в результате отчуждения огромных площадей под воздействием прогрессирующих процессов урбанизации. При этом наряду со снижением общей доли органического вещества происходит изменение и состава гумуса, что может влиять на результаты определения его содержания, так как классический метод Тюрина основан на определении окисляемости гумуса, а она в свою очередь может меняться в зависимо-

сти от самой природы естественных или антропогенно-привнесенных соединений.

По сравнению с природными ландшафтами в антропогенных городских условиях изменяется и качественный состав органического вещества почв (Прокофьева и др., 2013). Анализ результатов группового и фракционного состава гумуса почв лесной зоны позволяет отметить преобладание гуминовых кислот в ряде поверхностных слоев и горизонтов (Сгк:Сфк 1,0–1,7), в то время как для естественных дерново-подзолистых ненарушенных и разной степени нарушенности почв характерно уменьшение этого отношения с глубиной: Сгк:Сфк в нижних горизонтах, как правило, составляет 0,6–0,9 (Строганова, Агаркова, Мягкова, 1997).

В изменяющихся условиях формирования и функционирования почвенного покрова в зоне влияния крупного города в лесной зоне урбаноэмы приближаются к кальций-гумусовым почвам по таким показателям, как высокое содержание Сорг., величине отношения Сгк:Сфк >1,0, низкие количества свободных ГК и ФК, преобладание

фракций, связанных с Са, низкие величины негидролизованного остатка (Строганова, Агаркова, Мягкова, 1997).

Ранее проведенные исследования (Безуглова и др., 2014) показывают, что урбано-земы (урбостратоземы) степной зоны также имеют низкие величины негидролизованного остатка (20–40% от общего содержания углерода), характеризующего прочность закрепления гумусовых веществ с минеральной частью почвы, в большинстве случаев снижающиеся с глубиной.

Анализ фракционного состава городских почв степной зоны показывает, что в них практически отсутствуют лабильные фракции: как ГК-1, так и, в особенности, ФК-1. Обусловлено это прекращением поступления извне свежего органического вещества, в то же время продолжающиеся процессы минерализации и трансформации гумуса приводят к тому, что эти фракции или переходят в более стабильные формы, скорее всего ГК-2, или минерализуются.

Вообще резкое снижение содержания нерастворимого остатка – это существенный и отличительный признак погребенных и запечатанных почв. К аналогичным выводам пришла М.И. Дергачева (1984) при изучении ископаемых плейстоценовых почв Западной Сибири.

На наш взгляд (Горбов, Безуглова, 2014), при анализе погребенных почвенных горизонтов мы имеем дело с истинными гуминами – гумусовыми кислотами, наиболее прочно связанными с минеральной частью почвы. В отличие от естественных почв, здесь отсутствуют неполно гумифицированные растительные остатки, как правило, превышающие в первых содержание гуминов. Поэтому гумин, определяемый в ходе анализа группового состава гумуса, не идентичен по своим свойствам в естественных и погребенных почвах.

При этом тип гумуса погребенных и запечатанных почв существенно не меняется, оставаясь фульватно-гуматным, в редком случае – гуматным. Это объясняет тот факт, что при очень значительном сокращении общего содержания органического вещества с «момента» погребения или запечатывания до настоящего времени, групповой состав гумуса остается практически постоянным. Как указывают М.И. Дергачева, Зыкова (1988), в ископаемых почвах система гумусовых веществ может поддерживать свой состав за счет «внутренних ресурсов»: именно таким образом гумус может сохранять столь длительное время соотношение отдельных групп гумусовых веществ на уровне, присущем ему в период равновесного функционирования почв.

Однако количественный учет такого органического вещества, основанный на косвенном методе по окисляемости гумуса бихроматом калия, может приводить к получению ошибок, как в сторону завышения истинного содержания гумуса, так и в сторону занижения. Именно поэтому возникает необходимость поиска альтернативных способов определения содержания $C_{орг}$ в почвах, испытывающих на себе чрезмерную антропогенную нагрузку (Schmidt M.W.I. et al., 1999, Koegel-Knabner I., 2000).

Материалы и методы

Нами было проведено определение органического углерода двумя принципиально различными методами: косвенным методом Тюрина в модификации Симакова и методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu. Первый основан на окислении органического вещества раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте и последующем определении избытка окислителя методом титрования солью Мора. На TOC-L анализаторе органический углерод (ТОС) определяется как разность между общим суммарным (ТС) и неорганическим (ИС) углеродом (Руководство..., 2004).

Объектом исследования служили естественные и антропогенно-преобразованные почвы населенных пунктов Ростовской агломерации, их краткая характеристика дана ниже.

Разрез № 1205. Аксайский район, поселок Янтарный, чернозем обыкновенный карбонатный мощный тяжелосуглинистый на лессовидном суглинке. Глубина разреза 130 см, окраска темно-серая в верхней части профиля и неоднородная по окраске, буровато-серая с белесым оттенком в нижних горизонтах. Гранулометрический состав: тяжелый суглинок.

Разрез № 1301. Аксайский район, ст. Старочеркасская: урбостратозем черноземный на погребенной лугово-черноземной тяжелосуглинистой почве. Глубина разреза 160 см, почва темно-серая с бурым отливом, переходы между горизонтами не заметные по цвету. По всему профилю ГМС тяжелосуглинистый.

Разрез № 1302. Ростов-на-Дону, центр города: урбостратозем экранированный мощный. Глубина разреза 176 сантиметров. Почва по окраске от бурой до желтой с серыми вкраплениями. Во всех горизонтах ГМС среднесуглинистый, в горизонте «урбик» UR2 – супесчаный.

Разрез № 1303. Ростов-на-Дону, микрорайон Западный: урбостратозем мощный. Глубина разреза 200 см. Почвенные горизонты «урбик» UR неоднородные по окраске: серовато-бурые с желтыми пятнами. ГМС суглинистый.

Разрез № 1304. Ростов-на-Дону, микрорайон Западный: урбостратозем на погребенном черноземе. Глубина почвенного разреза 135 см. горизонты не равномерно окрашены. Верхний и нижний горизонты темно-серые, а срединные горизонты – неоднородные по окраске, буровато-серые. ГМС в верхних горизонтах суглинистый, а в нижележащих – среднесуглинистый. Горизонт «урбик» UR2 – щебнистый.

Разрез № 1305. Ростов-на-Дону, парк Авиаторов: чернозем обыкновенный карбонатный среднemocный. Глубина закладки разреза 65 сантиметров. Верх-

ние горизонты по цвету темно серые, а нижележащие – бурые. ГМС меняется сверху вниз от среднего суглинка к тяжелому.

Разрез № 1306. Ростов-на-Дону, парк Авиаторов: чернозем обыкновенный карбонатный мощный среднесуглинистый. Глубина разреза 130 сантиметров. Цвет в верхних слоях разреза темно-серый и постепенно переходит в неоднородный, темно-бурый с

темно-палевыми включениями. Гранулометрический состав среднесуглинистый.

Результаты и обсуждение

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют, что содержание общего количества углерода гумуса, найденное разными методами, весьма близкое.

Содержание гумуса в почвах Ростовской агломерации

Горизонт	C _{1орг} [*] (на ТОС-анализаторе)	C _{2орг} [*] (метод Тюрина)	Фактическая ошибка	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Поправка (C1/C2)
Разрез № 1301, Убостратозем черноземный мощный на погребенной лугово-черноземной почве					
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
Разрез № 1302, Урбостратозем экранированный мощный					
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
Разрез № 1303, Урбостратозем мощный					
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
Разрез № 1304, Урбостратозем мощный на погребенном черноземе					
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
Разрез № 1306, Чернозем обыкновенный карбонатный мощный					
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

Данные по органическому углероду из горизонтов почв естественного сложения (погребенная лугово-черноземная почва, разрез 1301, и чернозем мощный, разрез 1306) фактически полностью совпадают – значения отличаются друг от друга на величину, не превышающую ошибку определения $C_{\text{орг}}$ методом Тюрина. Необходимо отметить, что определение содержания гумуса по методу Тюрина дает несколько заниженные показатели по сравнению с данными, полученными методом прямого сжигания на анализаторе, что, вероятно, обусловлено спецификой и недостатками самого метода, так как нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Возможные ошибки сопряжены и с особенностями аналитического процесса. К примеру, на начальном этапе добавления хромовой смеси (раствор двуххромовокислого калия в серной кислоте) на точность ее дозирования оказывает влияние скорость истечения из бюретки, кроме того, не поддается унификации и операция кипячения пробы, так как интенсивность нагрева зависит от вида используемого нагревательного прибора. Погрешности могут возникать при титровании пробы, где все зависит от опыта аналитика.

Занижение результатов, возможно, скрыто в специфике и особенностях косвенного определения количества углерода по его окисляемости: если окисляемость гумуса, определяемая структурой молекул гумусовых кислот, по каким-либо причинам снижается, то и результат определения гумуса оказывается заниженным.

Инструментальный метод определения органического углерода на анализаторе ТОС-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 катализатором окисления, и нагретой до 680 °С. В процессе окисления 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. На выходе имеет место быть суммарное содержание органических (ТОС) и неорганических (ИС) форм углерода. Метод определения неорганического углерода (ИС) 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 объем 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 (ИС).

Как следует из данных таблицы, по этому методу получены более высокие результаты. Учитывая принцип метода, на наш взгляд, они в большей степени соответствуют реальному содержанию гумуса в исследованных образцах.

В настоящей работе особый интерес вызвали результаты по разрезам, заложенным на урбостратоземах (урбаноземах) и запечатанных урбостратоземах (экраноземах). В ряде горизонтов урбик количество углерода, учтенное методом высокотемпературного каталитического сжигания, оказалось ниже, чем при определении классическим методом Тюрина. Ранее проведенные исследования (Горбов, Безуглова, 2013, 2014) свидетельствуют, что в антропогенно-преобразованных горизонтах гумус принципиально отличается по своему качественному составу. Есть вероятность, что окисляемость этих форм гумуса в горизонте урбик выше, чем в естественных почвенных горизонтах. Это позволяет предположить наличие в его структурах повышенного количества новообразованных компонентов алифатической природы.

Выполненный сравнительный анализ методик учета содержания гумуса в почве позволяет рекомендовать инструментальный метод высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода ТОС-L CPN Shimadzu, как более точный и высоко воспроизводимый. Этот метод более удобен как для проведения анализов для целей научных исследований, так и в производстве, он также позволяет получить репрезентативные результаты, так как основан на прямом учете двуокиси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв.

Работа выполнена при поддержке проекта № 213.01-2014/007 ВГ, реализуемого в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ, а также при государственной поддержке ведущей научной школы Российской Федерации (НШ-2449.2014.4) с использованием оборудования ЦКП «Биотехнология, биомедицина и экологический мониторинг» Южного федерального университета.

Список литературы

1. Безуглова О.С., Горбов С.Н., Морозов И.В., Невидомская Д.Г. Урбопочвоведение. – Ростов-на-Дону, 2012. – С. 196–200.

2. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Элементный состав гуминовых кислот почв урбанизированных территорий (на примере Ростова-на-Дону) // Почвоведение. – 2013. – № 11. – С. 1316–1324.
3. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение. – 2014. – № 8. – С. 1–11.
4. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика (на примере Западной Сибири). – Новосибирск, 1984. – 152 с.
5. Дергачева М.И., Зыкина В.С. Органическое вещество ископаемых почв. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд., 1988. – 128 с.
6. Прокофьева Т.В., Розанова М.С., Попутников В.О. Некоторые особенности органического вещества почв на территориях парков и прилегающих жилых кварталов Москвы // Почвоведение. – 2013. – №3. – С. 302–314.
7. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры / под ред. в.н.с. ВНИРО А.И. Агатовой. – М.: Изд-во ВНИРО, 2004. – 123 с.
8. Строганова М.Н., Мягкова А.Д., Прокофьева Т.В. Роль почв в городских экосистемах // Почвоведение. – 1997. – № 1. – С. 96–101.
9. Koegel-Knabner I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 609–625.
10. Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E., Koegel-Knabner I. Charred organic carbon in German chernozemic soils // *Eur. J. Soil Sci.* – 1999. – V. 50. – P. 351–365.
3. Gorbov S.N., Bezuglova O.S. Specifica organicheskogo veshchestva pochv Rostova-na-Donu // *Pochvovedenie*, 2014. № 8. – P. 1–11.
4. Dergacheva M.I. Organicheskoe veshchestvo pochv: statika i dinamika (na primere Zapad-noj Sibiri). Novosibirsk, 1984. 152 p.
5. Dergacheva M.I., Zykina V.S. Organicheskoe veshchestvo iskopaemyh pochv. Novo-sibirsk: Nauka. Sib.otd., 1988. – 128 p.
6. Prokof'eva T.V., Rozanova M.S., Poputnikov V.O. Nekotorye osobennosti organiche-skogo veshchestva pochv na territoriyah parkov i prilgayushchih zhilyh kvartalov Moskvy // *Pochvovedenie*. 2013. №3. – P. 302–314.
7. *Rukovodstvo po sovremennym biohimicheskim metodam issledovaniya vodnyh ehkosi-stem, perspektivnyh dlya promysla i marikul'tury*. Pod red. v.n.s. VNIRO A.I. Agatovoj. M.: Izd-vo VNIRO, 2004. – 123 p.
8. Stroganova M.N., Myagkova A.D., Prokof'eva T.V. Rol' pochv v gorodskih ehkositemah // *Pochvovedenie*. 1997. № 1. – P. 96–101.
9. Koegel-Knabner I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. – P. 609–625.
10. Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E., Koegel-Knabner I. Charred organic carbon in German chernozemic soils // *Eur. J. Soil Sci.* 1999. V. 50. – P. 351–365.

References

1. Bezuglova O.S., Gorbov S.N., Morozov I.V., Nevidomskaya D.G. *Urbopochvovedenie*. Rostov-na-Donu, 2012. P. – 196–200.

2. Gorbov S.N., Bezuglova O.S. *Elementnyj sostav guminovyh kislot pochv urbaniziro-vannyh territorij (na primere Rostova-na-Donu)* // *Pochvovedenie*. 2013. № 11. – P. 1316–1324.

Рецензенты:

Симонович Е.И., д.б.н., с.н.с., Академия биологии и биотехнологии, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону;
 Вардуни Т.В., д.п.н., к.б.н., профессор Академии биологии и биотехнологии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 29.07.2014.