

НАУКА — ПРОИЗВОДСТВУ

УДК 631.84: 631.445.12

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В АНТРОПОГЕННО-ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ДЕГРАДИРОВАННЫХ ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ

Н.Н. Семененко, доктор сельскохозяйственных наук

С.И. Жмачинская, агрохимик

В.А. Журавлев, научный сотрудник

Институт мелиорации и луговодства НАН Беларуси

Урожайность сельскохозяйственных культур в условиях Беларуси на 50-80% и более формируется за счет доступных растениям соединений элементов минерального питания почвы. Агрохимической наукой установлено, что между содержанием в почвах элементов питания и усвоением их из удобрений существует обратная связь: чем больше почва обеспечена доступными растениям элементами питания, тем меньше, в расчете на единицу урожайности, требуется применять удобрений. Поэтому в повышении эффективности использования удобрений, увеличения продуктивности и качества сельскохозяйственных культур, снижении затрат на их возделывание важнейшее значение имеет объективная оценка эффективного плодородия почв.

Среди почв, используемых в сельскохозяйственном производстве, особое место занимает тип антропогенно-преобразованных деградированных торфяных (содержание органического вещества менее 50%), которые образовались в результате длительного использования и минерализации органического вещества торфа. Площади их в настоящее время составляют около 300, в ближайшие годы будут увеличиваться и по прогнозу могут достигнуть 500 тыс. га и более. Деградированные торфяные почвы по степени содержания органического вещества, водно-физическим и агрохимическим свойствам значительно отличаются как от торфяных, так и от минеральных [1, 2 и др.].

Результаты наших исследований показывают, что содержание минеральных соединений азота в деградированных торфяных почвах может по отдельным полям различаться в 4-5 раз. Однако из-за отсутствия методов содержания в таких почвах доступных растениям соединений азота в производственных условиях не определяется. Поэтому применение рекомендуемых доз (до 90 кг/га) азотных удобрений [2, 3 и др.] без учета содержания минеральных соединений азота в них или с учетом определения азота по методам, принятым для минеральных почв [4], приводит к значительному снижению эффективности удобрений, полеганию посевов, усилению поражения их болезнями и минерализации органического вещества, накоплению нитратов в растениях и грунтовых водах. При этом в целом

повышается себестоимость произведенной растениеводческой продукции.

Ниже изложены впервые разработанные высокопроизводительные, энерго- и ресурсоэкономные, максимально безопасные методы определения нитратного и аммонийного азота на основе многокомпонентного экстрагирования. Методы основаны на извлечении нитратов, обменного аммония, растворимых соединений фосфора и калия из почвы 0,2 М раствором уксусной кислоты при отношении почвы к экстрагенту 1:20 с последующим определением азота нитратов и обменного аммония фотометрически в виде окрашенных соединений. Методы максимально унифицированы с существующей в Агрохимслужбе приборной и аналитической базой. Пробы почвы, поступающие на анализ, должны быть предварительно доведены до воздушно-сухого состояния, измельчены и пропущены через сито с круглыми отверстиями диаметром 1-2 мм. Хранят пробы почвы в коробках или пакетах. При определении доступных растениям соединений азота, фосфора и калия с использованием свежих (влажных) проб последние высыпают из полиэтиленовых пакетов на ровную поверхность, разрушают комочки и удаляют крупные растительные остатки. Одновременно с пробой на анализ берут пробу для определения общей влажности почвы. Если невозможно провести анализ в свежих пробах в день отбора, то необходимо обеспечить их хранение при температуре не выше +4°C, но не более 2 суток.

Получение вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 5 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, переносят в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или мерным цилиндром по 100 см³ экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора – 18-21°C. Почву с раствором перемешивают мешалкой или вручную в течение 1 мин. и оставляют на 18-20 час. На следующий день суспензии перемешивают и фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения азота нитратов и аммония. При определении всех показателей отбирают соответствующие пробы фильтрата холостого опыта и проводят их через все стадии анализов.

В качестве экстрагирующего раствора используется 0,2 М раствор уксусной кислоты, который готовится следующим образом: 12 см³ ледяной уксусной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Концентрацию полученного раствора проверяют титрованием, для чего отбирают по 10 см³ приготовленного раствора в коническую колбу, прибавляют 2 капли фенолфталеина и оттитровывают раствором гидроокиси натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³ (фиксанал) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Допускается использование раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,19-0,21 моль/дм³.

Определение нитратного азота

Метод основан на восстановлении нитратов до нитритов гидразином в присутствии

меди в качестве катализатора с последующим фотоколориметрическим определением в виде розового окрашенного диазосоединения. Аппаратура, материалы и реактивы, а также приготовление растворов: катализатора, окрашивающего реактива проводят по ГОСТу [4].

Для оценки результатов определения содержания нитратного азота в почве готовят образцовые растворы с его известной концентрацией. Для этого 0,722 г. азотнокислого калия, высушенного при температуре 100-105°C до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в растворе 0,2 м. уксусной кислоты, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 месяца. Полученный раствор содержит 0.1 мг азота N-NO₃ в 1 см³.

Из этого исходного образцового раствора готовят рабочую шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 1 объемы исходного раствора и доводят объемы до меток раствором уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Для этого аликвоты (5,0 см³) рабочего образцового раствора, соответствующие 0,002; 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060 и 0,100 мг N-NO₃ в 50 см³, окрашивают точно так же, как испытуемые растворы, и просматривают затем на фотоколориметре.

Таблица 1. Приготовление шкалы образцовых растворов

Показатели	Номер раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного образцового раствора, см ³	0	2,5	5,0	10	20	30	50
Концентрация азота нитратов в растворах сравнения: мг/дм ³	0	1	2	4	8	12	20
мг/5,0 см ³	0	0,005	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10
Концентрация азота нитратов в почве, мг/кг	0	20	40	80	160	240	400

Согласно полученным отсчетам фотоколориметра (оптическая плотность), соответствующим известным концентрациям рабочего образцового раствора нитратного азота, составляется калибровочный график.

При фотометрировании испытуемых растворов, выполнив на приборе отсчет, на графике находят, какому содержанию N-NO₃ в данном объеме соответствует отсчет.

Содержание нитратного азота в почвах определяют по формуле:

$$X = \frac{a \times b \times 1000}{c \times H};$$

где X – количество нитратного азота, мг/кг почвы;

a – количество азота, определяемое во взятом объеме раствора по калибровочному графику, мг;

b – общий объем экстрагента, см^3 ;

C – объем вытяжки, взятый для определения, см^3 .

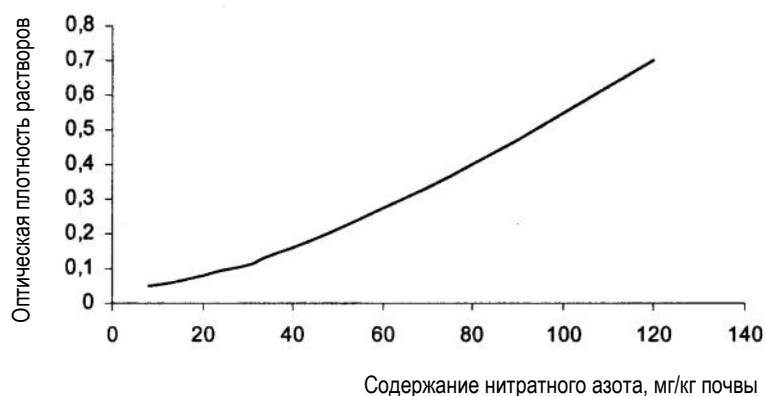
H – навеска почвы, г.

Пример: при просмотре на фотоколориметре испытуемого раствора, содержащего в 50 см^3 колбе 5 см^3 вытяжки, полученной при соотношении почва: раствор = 5:100, определили отсчет по шкале фотоколориметра – 0,12; на калибровочном графике этому отсчету соответствует 0,02 мг N-NO_3 .

В данном конкретном примере содержание N-NO_3 в мг на 1 кг почвы выразится в следующих величинах:

$$X = \frac{0,02 \times 100 \times 1000}{5 \times 5} = 80 \text{ мг / кг почвы .}$$

Калибровочный график можно строить непосредственно с пересчетом в мг N-NO_3 на 1 кг почвы (см. рисунок).



Калибровочный график для определения содержания нитратного азота в почвах

Проведение анализа. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 5 см^3 фильтратов и растворов сравнения. К пробам добавляют по 10 см^3 0,5%-ного щелочного раствора натрия пиродифосфорнокислого, перемешивают и прибавляют по 10 см^3 рабочего восстанавливающего раствора и снова перемешивают. Через 10 мин. приливают по 25 см^3 рабочего окрашивающего раствора и перемешивают. Окрашенные растворы не ранее чем через 15 мин. и не позднее чем через 1,5 часа после прибавления рабочего окрашивающего раствора фотометрируют в зависимости от интенсивности окраски растворов в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10-30 мм относительно раствора сравнения №1 при длине волны 545 (желто-зеленый светофильтр), если использовался $\text{N-}(1\text{-нафтил})\text{-этилендиамин дигидрохлорид}$ и при 520 нм. (зеленый светофильтр), если используется альфа-нафтиламид. Растворы сравнения

фотометрируют в тех же кюветах, что и растворы анализируемых вытяжек.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1%.

Массовую долю азота нитратов в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения азота нитратов. Результат анализа выражают в мг на 1 кг почвы с округлением до целого числа.

Допускаемое отклонение от среднего арифметического при повторных анализах проб в пахотном горизонте почв составляет в разных лабораториях от 10 до 20%.

Ориентировочные градации содержания нитратного азота в деградированных торфяных почвах представлены в табл. 2.

Таблица 2. Ориентировочные градации содержания минеральных доступных растениям азота соединений в деградированных торфяных почвах, мг/кг

Группа	Содержание	N-NO ₃	N-NH ₄
1	Очень низкое	Менее 10	Менее 20
2	Низкое	10-30	20-40
3	Среднее	31-50	41-60
4	Повышенное	51-80	61-80
5	Высокое	81-100	81-100
6	Очень высокое	Более 100	Более 100

Определение азота обменного аммония

Метод основан на фотоколориметрическом определении аммония в виде окрашенного зеленого индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии с гипохлоритом и салицилатом натрия. Аппаратура, материалы и реактивы, а также приготовление растворов окрашивающего реактива, гипохлорита натрия проводят по ГОСТу [4].

Для определения содержания аммонийного азота в испытуемых почвах готовят образцовые растворы азота аммония. Для этого берут 0,382 г хлористого аммония, высушенного при температуре 100-105°С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в уксусной кислоте концентрации 0,2 моль/дм³ доводя объем до метки. Полученный раствор содержит 0,1 мг азота в одном см³.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более месяца. Из него готовят рабочую шкалу образцовых растворов: в мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 3 объемы исходного раствора и доводят объемы до меток раствором уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³.

Таблица 3. Приготовление шкалы образцовых растворов

Показатели	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного образцового раствора, см ³	0	2,5	5	10	15	20	30
Концентрация азота аммония: в растворе сравнения, мг/дм ³ .	0	1	2	4	6	8	12
то же в пересчете на почву, мг/кг.	0	20	40	80	120	160	240

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектродиметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

Проведение анализа. Для анализа используют фильтраты вытяжек. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 2,5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам прибавляют по 45 см³ рабочего окрашивающего раствора, затем по 2,5 см³ раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,2%. Растворы перемешивают после каждого добавления реагентов. Окрашенные растворы не ранее чем через 1 час и не позже чем через 2,5 часа после прибавления раствора гипохлорита натрия фотометрируют в зависимости от интенсивности окраски растворов в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10-30 мм относительно раствора сравнения №1 при длине волны 655 нм, или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 630-670 нм. Растворы сравнения фотометрируют в тех же кюветах, что и растворы анализируемых вытяжек.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1%.

Обработку результатов проводят следующим образом. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график: по оси абсцисс откладывают концентрации азота аммония в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат – соответствующие им показания фотоэлектродиметра.

Массовую долю азота аммония в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

За результат анализа принимают значение единичного определения аммония. Результат анализа выражают в мг на 1 кг почвы и с округлением до целого числа.

Таблица 4. Результаты определения содержания нитратного и аммонийного азота в деградированных торфяных почвах

Группа	Содержание органического вещества в почве, %.	Количество проб в выборке	Содержание, мг/кг почвы	
			N-NO ₃	N-NH ₄
1	9,0 / менее 10	2	12,6	28,2
2	15,4 / 10-20	16	24,8	51,1
3	24,9 / 21-30	9	31,5	59,2
4	33,5 / 31-40	10	61,6	64,1
5	45,8 / 41-50	4	83,4	78,1

Примечание. В числителе – среднее, знаменателе – пределы колебаний.

Допускаемое отклонение от среднего арифметического при повторных анализах проб почв составляет в разных лабораториях 10-20%.

Ориентировочные градации содержания нитратного и аммонийного азота в деградированных торфяных почвах приведены в табл. 2.

Для оценки возможности использования рекомендуемых и разработки новых методов определения содержания в деградированных торфяных почвах минеральных соединений азота было подобрано 40 проб с широким (от 9 до 48%) диапазоном содержания в них органического вещества.

В результате проведенных исследований установлено, что использование для определения нитратного и аммонийного азота в деградированных торфяных почвах ГОСТа [4] из-за узкого соотношения почва: экстрагент 1:2,5 непригодно, так как почва слабо смачивается.

Таблица 5. Воспроизводимость результатов повторных определений содержания нитратного азота в деградированных почвах

Группа	Количество проб в группе	Содержание N-NO ₃ в почве, мг/кг		Отклонение от среднего, %
		пределы колебаний	среднее	
1	9	Менее 20	13,8	9,4
2	15	20-40	27,2	9,9
3	5	41-60	48,2	6,8
4	4	61-80	66,0	7,4
5	7	Более 80	93,3	7,5
Средневзвешенное				8,7

Таблица 6. Воспроизводимость результатов повторных определений содержания аммонийного азота в деградированных почвах

Группа	Количество проб в группе	Содержание N-NH ₄ в почве, мг/кг		Отклонение от среднего, %
		пределы колебаний	среднее	
1	6	Менее 30	24,1	4,0
2	14	30-60	41,9	6,6
3	14	61-80	69,8	4,0
4	6	Более 80	103,1	8,0
Средневзвешенное				7,3

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что содержание нитратного и аммонийного азота в деградированных торфяных почвах тесно зависит от содержания в них органического вещества. Эта зависимость для азота нитратов (y_1) и обменного аммония (y_2) выражается следующими уравнениями регрессии:

$$y_1 = 1,96x - 7,47; \quad R^2 = 0,96;$$

$$y_2 = 1,20x + 25,31; \quad R^2 = 0,90,$$

где y – содержание в почве нитратного и аммонийного азота, мг/кг почвы;

x – содержание органического вещества в почве, %.

Важным показателем в оценке аналитических методов является воспроизводимость повторных определений. Результаты исследований (табл. 5, 6) показывают, что этот показатель в среднем по азоту нитратов и обменного аммония составляет соответственно 8,7 и 7,3%. Для сравнения: допустимые отклонения от среднего при повторных определениях содержания в минеральных и торфяных почвах нитратного азота с применением метода ионометрии (ГОСТ 277532-88) составляют 18-34, а азота обменного аммония – 15-25% (ГОСТ 278943-88; ОСТ 4649-76).

Литература

1. Смяян Н.Н., Цытрон Г.С., Шибут Л.И., Песецкая О.В. Трансформация торфяно-болотных почв юго-западной части Республики Беларусь под влиянием осушения и длительного сельскохозяйственного использования (на примере Брестской области). // Известия Академии аграрных наук РБ. – 2000. – №3. – С. 54-57.
2. Использование и охрана торфяных комплексов в Беларуси и Польше. – Мн.: Хата, 2002. – 279 с.
3. Адаптивные системы земледелия. – Мн. – 2000. – 308 с.
4. Методы агрохимических анализов почв. Определение обменного аммония и содержания нитратов в почвах. ОСТ 4649-76. – М. – 1976. – 16 с.

Резюме

Представлены результаты исследований по разработке методов определения содержания нитратного и аммонийного азота в деградированных торфяных почвах. Дана оценка по воспроизводимости результатов повторных определений: отклонения от средних составляют по азоту нитратов – 8,7 и аммония – 7,3%, что существенно ниже, чем по другим методам. Установлена тесная связь между содержанием в почве органического вещества и содержанием нитратного и аммонийного азота.

Ключевые слова: метод, определение, содержание, деградированные, торфяные, почвы.

Summary

Semenenko N., Zhmachinskaya S., Zhuravlev N. Methods of determination of the contents of mineral compounds of nitrogen in anthropogenically-converted degraded peat soils

The outcomes of investigations on development of methods for determination of the contents of nitrate and ammonium nitrogen in degraded peat soils are represented. The estimation of

outcomes reproducibility of repeat determinations is given. Deflections from average account for 8,7% on nitrate nitrogen and 7,3 % on ammonium nitrogen. That is much lower, than by other methods. The close connection between contents of the organic matter and nitrate nitrogen and also ammonium nitrogen.

Keywords: method, determination of nitrogen contents, degraded peat soil.