

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ

А.А. Христенко, Л.Н. Бурлакова, Л.К. Корецкая

ННЦ “Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н.Соколовского”

Дана сравнительная оценка современным методам определения содержания в почвах подвижных соединений макроэлементов. Предложена система усовершенствованных химических методов и новых нормативных документов их устанавливающих. Знание реального состояния плодородия почв позволит усовершенствовать систему удобрения культур, повысить окупаемость удобрений и предотвратить их негативное воздействие на окружающую среду.

Ключевые слова: почвы, подвижный калий, подвижный фосфор, азот, точность анализа, стандарты

Вступление. Земледелие страны испытывает острый недостаток веществ, необходимых для оптимального питания растений и, прежде всего, азота, фосфора и калия. Дефицит вызван двумя основными факторами: высокой стоимостью минеральных удобрений и относительно низкой их эффективностью (около 4 кг зерна на 1 кг действующего вещества удобрений), обусловленной как низкой культурой земледелия в целом, так и недостаточным научным обеспечением, в частности, нерешенностью ряда теоретических и методических вопросов.

В современных условиях наиболее реальным и экономичным путем повышения урожаев и получения при этом качественной продукции является разработка оптимальных систем удобрения на основе точной оценки состояния плодородия почв в отношении питательных веществ. К сожалению, большинство межгосударственных стандартов СНГ на методы определения содержания NPK в почвах устарели или не вполне соответствуют условиям страны и требованиям международных нормативных документов.

Проведенный системный анализ показал, что использование всех без исключения межгосударственных стандартов СНГ, устанавливающих методы определения содержания подвижных соединений фосфора и калия в почвах, во многих случаях ведет к значительным ошибкам (50-200 %). Это связано с тем, что большинство этих методов основано на использовании в качестве экстрагентов растворов сильных кислот или щелочей, то есть они относятся к так называемым “жестким” методам.

Недостаточная проработка методических аспектов диагностики питания растений ведет к искажению (завышению или, напротив, занижению) оценки состояния плодородия почв целых регионов.

Так, например, на сильно кислых почвах (дерново-подзолистых или буроземах Карпат), по данным кислотных методов обнаруживаются лишь

“следы” подвижного фосфора. В таких условиях сельскохозяйственные культуры вообще не могли бы расти, однако, как свидетельствует практика земледелия, растут и иногда неплохо.

На одних из самых “плодородных” почв мира - черноземах Украины, урожаи культур по европейским меркам очень низки. Орошение этих почв без применения удобрений (несмотря на якобы “высокое” содержание подвижных форм питательных веществ) не дает достаточных прибавок урожаев и является экономически убыточным. На почвах юга Украины существует прямая зависимость экономической окупаемости орошения от применения удобрений. Установлено, что как бы ни совершенствовалась агротехника на поливных землях, без удобрений высокий урожай не достигается. Более того, наблюдается постепенное падение [1].

В настоящее время методы анализов, которые основаны на применении чистых растворов минеральных или органических кислот, нигде в мире, кроме Украины и нескольких стран СНГ (в том числе России), не используются. Да и в самой России было признано, что нормативная база для оценки фосфатного и калийного состояния почв (методы Кирсанова и Чирикова), далека от совершенства [2].

Методика исследований. Статистическая обработка материалов автоматизированного информационного банка данных (в системе управления базами данных Access). Анализ и обобщение литературных данных, а также материалов собственных исследований, систематизация методов и нормативных документов, устанавливающих методы определения содержания макроэлементов в почвах.

Результаты исследований. Анализ мировой практики показал, что для оценки содержания подвижных соединений фосфора и калия в почвах довольно широкое распространение получили экстрагенты на основе фтористого аммония: методы Брея (Braun), Мелиха (Mehlich), Килоуна (Kelowna, Van Lierop) и их модификации. К сожалению, все они, как и методы, основанные на использовании чистых растворов минеральных или органических кислот, характеризуются кислой реакцией растворов, что не позволяет успешно использовать их на почвах, имеющих хотя бы следы карбонатов. Есть сведения о том, что рН растворов экстрагентов (методы Braun-Kurtz 1, Mehlich 2, Mehlich 3, Kelowna 2) при определении подвижного фосфора в карбонатных почвах (6,7-38,2 % CaCO₃) изменялся от 2,5-3,1 перед экстракцией, до 2,7-6,8 после взаимодействия экстрагента с почвой [3], что, конечно же, ведет к занижению оценки обеспеченности почв фосфором.

Учитывая свойства данных экстрагентов, можно предположить, что их широкое использование в Украине, особенно в лесостепной и степной зонах, нецелесообразно. Здесь часто встречаются почвы, имеющие щелочную реакцию в пахотном слое, а также повышенное и высокое содержание апатитоподобных соединений. Все это может привести к получению неточной информации, что и происходит в других странах. Так, по мнению [4], реактив Braun имеет ограниченную область применения из-за слабой буферности и селективности. Исследованиями [5], установлено, что на вулканических почвах

вытяжки Brau 1 и Mehlich 1 легко растворяли содержащиеся в пепле соединения типа Ca-P, что давало завышенную оценку обеспеченности почв подвижным фосфором.

Страны Балтии, а также часть стран Центральной и Южной Европы используют для почв, близких к нейтральным, реактивы, содержащие молочную кислоту или ее соли (CAL, DL, AL). Эти соли могут также применяться и на слабокарбонатных почвах [6].

Статистическая обработка материалов собственного автоматизированного информационного банка данных показала, что между данными, полученными по методу Чирикова (Chiricov) и по методу Эгнера-Рима (Egner-Riehm, DL-метод), существует прямая связь (рис.1), описываемая уравнением:

$$Y = 1,0 + 0,34 X, (r = 0,82) \quad (1)$$

где Y - содержание P_2O_5 по Эгнеру-Риму, мг/100 г; X - содержание P_2O_5 по Чирикову, мг/100 г.

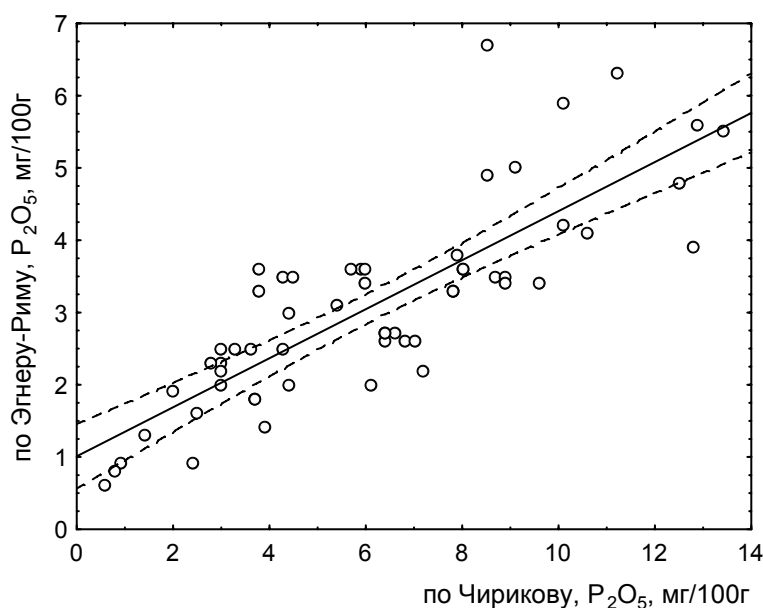


Рис. 1. Связь между результатами анализов содержания в почвах P_2O_5 по методам Чирикова и Эгнера-Рима

Высокая корреляция между “жестким” методом Чирикова (0,5 н НОAc, pH- 2,5) и считающимся буферным, методом Egner-Riehm (0,04 н CaLak + 0,02н HCl, pH-3,6) объясняется тем, что результаты анализа обоими методами сильно зависят от свойств почв.

Использование метода Egner-Riehm на почвах как с сильно кислой, так и щелочной реакцией ведет к получению сильно заниженных данных. Если же в почвах увеличилось содержание апатитоподобных соединений, результаты, наоборот, искусственно завышаются (рис. 2). Тенденция к “снижению”

содержания P_2O_5 на почвах с очень высоким содержанием апатитов (это, прежде всего почвы степной и, частично, лесостепной зон Украины) объясняется их щелочной реакцией. Установленные зависимости описываются следующим уравнением:

$$Z = -39,43 + 0,60 X + 12,34 Y - 0,007 X^2 - 0,048 XY - 0,925 Y^2, \quad (2)$$

где Z – содержание P_2O_5 по Эгнеру-Риму, мг/100 г почвы; X – содержание высокоосновных фосфатов кальция (фракция Ca-P, метод Чанга-Джексона, Chang, Jackson), P_2O_5 мг/100 г почвы; Y – значение pH_{KCl} почвенного раствора.

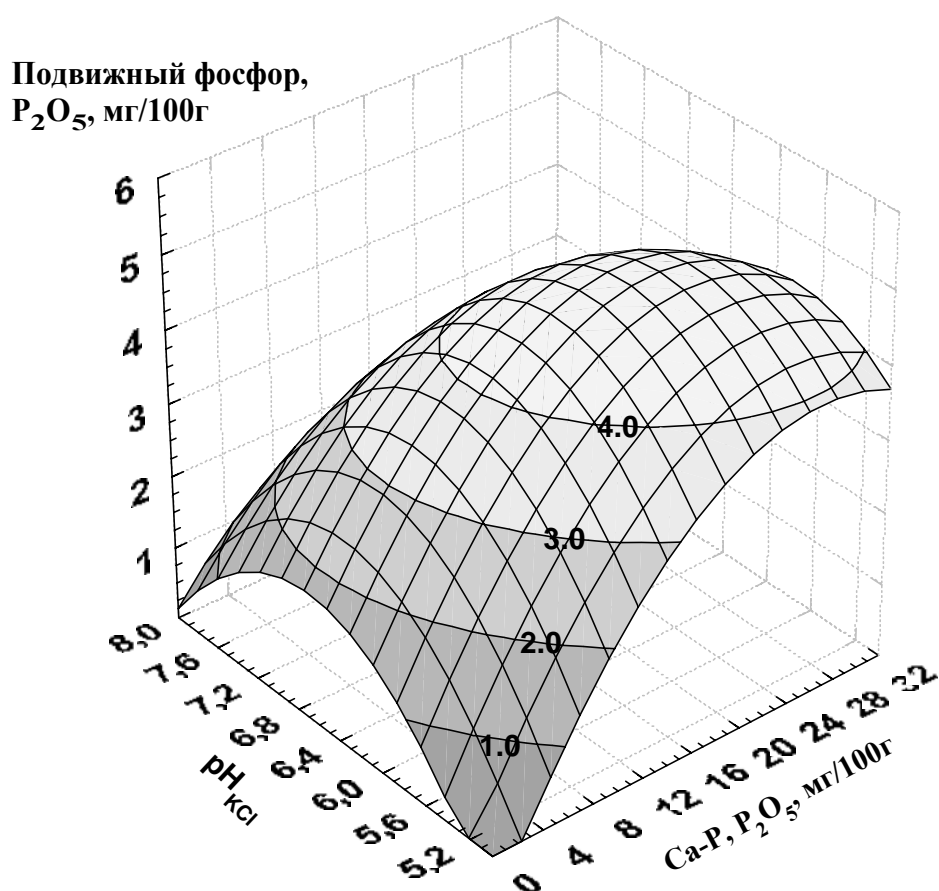


Рис. 2. Зависимость результатов определения содержания P_2O_5 в почвах пометоду Эгнера–Рима от величины pH_{KCl} почвенного раствора и содержания апатитов

Сравнительный анализ нормативных документов показал, что кроме упомянутого метода Egner-Riehm (ГОСТ 26209-91), для оценки плодородия почв Украины, в отношении питательных элементов, по причине малой распространенности, дублирования или полной непригодности нецелесообразно использовать следующие нормативные документы: ГОСТ 26211-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора по методу Аррениуса (Arrhenius) в модификации ВИУА; ГОСТ 26206-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Ониани в модификации

ЦИНАО; ГОСТ 26208-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Эгнера-Рима-Доминго (Egner-Riehm-Domingo - AL).

Исследования показали, что содержание тонкодисперсных частиц, апатитоподобных соединений (фракция Ca-P, метод Chang, Jackson и его модификации) и pH почвенного раствора оказывают существенное влияние на результаты определения P_2O_5 всеми кислотными методами, в том числе, методами Кирсанова (Kirsanov) и Чирикова. Использование кислотных методов без учета этих особенностей может привести к ошибочной оценке фосфатного состояния почв [7,8].

Было также установлено, что использование стандартных методов определения подвижного калия в почвах: Кирсанова (ГОСТ 26207-91), Чирикова (ГОСТ 26204-91), Масловой (Maslova) - ГОСТ 26210-91 без учета гранулометрического состава почв может так же привести к большим ошибкам [9]. На почвах легкого гранулометрического состава применение данных методов ведет к существенному занижению результатов, а на тяжелых почвах, наоборот, - к завышению.

Установлены регионы и типы почв, на которых использование химических методов наиболее применимо. Предложены нормативы погрешностей результатов определения подвижных соединений фосфора и калия в зависимости от состава и свойств почв, в том числе от их гранулометрического состава.

Полученные материалы использованы при разработке 5 новых национальных стандартов Украины [10-14].

На основе установленных закономерностей сформулировано следующее положение: различие в составе и свойствах почв даже одного типа, может существенно отразиться на результатах количественного определения содержания подвижных соединений фосфора и калия. Чем больше отклоняется величина pH применяемого экстрагента от нейтрального значения (как в кислую, так и в щелочную сторону) и чем ниже его буферность, тем выше вероятность ошибки и тем уже диапазон почв, где получаемые с помощью того или другого метода результаты реально отвечают принятым группам обеспеченности растений питательными веществами.

По сути, данное положение является теоретической посылкой для разработки новых химических методов или для правильного подбора метода из уже существующих.

В этой связи особое внимание мы уделяем исследованию эффективности “мягких” методов (на основе солевых и щелочных экстрагентов).

Метод Олсена (Olsen) основан на извлечении P_2O_5 раствором гидрокарбоната натрия (pH- 8,5) [15]. Этот метод и различные его модификации (например, метод Hunter) получили очень широкое распространение в мировой практике [16,17]. Данному экстрагенту свойственна высокая буферность, что обеспечивает объективность анализа не только на нейтральных и щелочных, но и на кислых почвах [18,19]. Многие исследователи указывают на высокую диагностическую ценность этого метода [20,21].

Исследования, проведенные лабораторией агрохимии ИПА УААН, пока-

зали, что метод Olsen универсален и может быть использован для определения содержания подвижного фосфора во всех основных почвах Украины.

Вместе с тем, статистическая обработка материалов банка данных показала, что на почвах, имеющих щелочную реакцию, использование метода Olsen ведет к существенному “снижению” содержания подвижного фосфора, вплоть полного его “исчезновения”. Искусственное занижение получаемых данных связано с тем, что щелочной экстрагент в щелочной среде теряет свою экстрагирующую силу.

Разработана математическая модель, позволяющая учесть влияние физико-химических свойств почв на результат химического анализа данным методом и установить реальную насыщенность почв фосфором.

Международный стандарт ISO 11263, в основе которого лежит метод Olsen, рекомендован нами для определения содержания подвижного фосфора в почвах Украины. В соавторстве разработан национальный стандарт Украины [22], гармонизированный с международным стандартом серии ISO.

Следует отметить, что в Украине существует аналог стандарта ISO 11263 – ДСТУ 4114-2002 "Грунти. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Мачигіна". Метод Мачигина (Machigin) базирується на екстрагуванні рухомих сполук фосфору і калію 1 %-м розчином вуглекислого амонію (рН екстрагенту – 9,0). Сфера використання даного стандарту нами суттєво розширена.

Солевой метод Карпинского-Замятиной (Karpinskiy-Zamiatina) является универсальным методом определения содержания подвижного фосфора, пригодным для большинства почв Украины. Метод основан на определении концентрации P_2O_5 в вытяжке раствора калия сернокислого молярной концентрации $c(1/2 K_2SO_4)=0,03$ моль/дм³, рН экстрагента 5,8. С целью повышения точности оценки плодородия почв для данного метода нами разработаны новые индексы обеспеченности почвы подвижным фосфором, уточнена сфера использования – на почвах с рН_{KCl} не ниже 4,5. Метод стандартизирован в Украине [23].

Усовершенствована и методология определения содержания соединений азота в почвах. Для диагностики обеспеченности растений азотом в мировой практике широко используется метод определения запаса минерального азота в определенном слое почвы. К сожалению, этот метод недостаточно широко используется в земледелии Украины. Одной из причин этого является несовершенство нормативной базы: определение содержания нитратного и аммонийного азота проводилось на основании разных нормативных документов (ГОСТ 26488-85 и ГОСТ 26489-85), разными методами и из разных навесок почв, что усложняло процесс анализа.

Лабораторией агрохимии совместно с лабораторией инструментальных методов исследований почв ННЦ ИПА разработана методика определения нитратов и обменного аммония в одной навеске почвы. Разработка является модификацией известных методов определения этих форм азота. Суть метода заключается в извлечении нитратов и обменного аммония из почвы 1 %-м раствором калия сернокислого и последующем определении в одной вытяжке:

обменного аммония - спектрофотометрическим методом с реактивом Неслера, а нитратов - спектрофотометрическим методом в модификации Цыганка или методом с дисульфохеноловой кислотой.

На основе модифицированного метода разработан национальный стандарт Украины [24], использование которого позволит повысить точность проведения химического анализа, снизить его трудоемкость и себестоимость и, как следствие этого, своевременно, оперативно и точно проводить диагностику потребности растений в азотном питании.

Кроме данного нормативного документа, полученные в результате исследований материалы использованы при разработке еще 3-х национальных стандартов (или окончательных проектов) Украины [25-27].

В результате внедрения разработок лаборатории агрохимии (создания новых ДСТУ) отменены следующие нормативные документы: ГОСТ 26204-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО; ОСТ 46 41-76 Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почве по методу Чирикова в модификации ЦИНАО; ГОСТ 26205-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО; ГОСТ 26207-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО; ОСТ 46 40-76 Метод агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почве по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО; ГОСТ 26261-84 Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия.

С 2008 года будут отменены: ГОСТ 26107-84 Почвы. Методы определения общего азота и ГОСТ 26488-85 Почвы. Определение нитратов по методу ЦИНАО.

Таким образом, предложена новая система методов и нормативных документов, устанавливающих методы определения содержания валовых и подвижных соединений азота, фосфора и калия, во всех почвах Украины.

Согласно предварительным расчетам, введение новых национальных стандартов на методы определения макроэлементов в почвах позволит существенно повысить точность почвенной диагностики питания растений и, тем самым, повысить экономический эффект от применения удобрений минимум на 25-30 %.

Кроме того, знание реального состояния питательного режима почв имеет важное экологическое значение. Научно обоснованная система удобрения позволяет оптимизировать дозы удобрений и, тем самым, уменьшить негативное воздействие агрохимикатов на окружающую среду.

Выводы.

Дана сравнительная оценка методам определения содержания подвижных соединений азота, фосфора и калия в почвах. Показано, что несовершенство методических аспектов диагностики питания растений приводит к искажению (завышению либо к занижению) информации о питательном режиме почв как отдельных полей, так и целых регионов.

Установлены регионы и типы почв, где применение конкретных химических методов наиболее эффективно. Предложены нормативы погрешностей определения подвижных соединений фосфора и калия в зависимости от свойств почв, в том числе от их гранулометрического состава. Для отдельных методов разработаны новые индексы обеспеченности почв подвижным фосфором.

Предложена система химических методов и разработаны новые нормативные документы на методы определения валовых и подвижных соединений азота, фосфора и калия в почвах Украины, дающие наиболее точные результаты.

Литература:

1. *Попова И.М.* Удобрение сельскохозяйственных культур при орошении В кн.: Агрохимическая характеристика почв СССР (Украинская ССР) /Под ред. А.В Соколова. и Н.К. Крупского. - М.: Наука, 1973. С. 293-315.
2. *Чумаченко И.Н., Янишевский Ф.В.* Симпозиум «Совершенствование методологии исследования фосфатного режима почв, оптимизации питания растений и баланса фосфора в экосистемах» //Агрохимия, 1999.-№ 1. -С. 94-96.
3. *Yee A.R., Broersma K.* The Bray, Mehlich and Kelowna soil P tests as affected by soil carbonates. Can. J. Soil Sci. - 1987. - V.67. - № 2. - P.399-404.
4. *Shongwe G.N.* Evaluation of methods for measuring plant-available phosphate in some acidic Swaziland soils. 1.Effects of varying the pH of the soils on the quantity of phosphate removed by different extractants // UNISWA Res.J. 1992.- № 6.- P.83-92.
5. *Leal J.E., Sumner M.E., West L.T.* Evaluation of available P with different extractants on Guatemalan soils // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. - 1994.- V.25.- № 9-10. - P.1161-1196.
6. *Янишевский П.Ф.* Химическая оценка фосфатного состояния почв // Агрохимия. -1996. - № 4.- С.95-116.
7. *Христенко А.А.* Влияние состава и свойств почв на результаты определения в них подвижного фосфора по методу Кирсанова // Агрохимия.-2004.- № 11. -С. 80-86.
8. *Христенко А.О.* Розробка стандарту України на методи визначення рухомих сполук фосфору і калію в ґрунтах //Вісник аграрної науки.–2003. - №6.-С.9-13.
9. *Христенко А.О.* Оценка химических методов определения содержания подвижного калия в почвах //Агрохімія і ґрунтознавство. Міжвід. тематичн. наук. зб. 2007.-Вып.67. -С.90-98.
10. ДСТУ 4115-2002. Ґрунти. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чирікова. Київ: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2002. -6 с.
11. ДСТУ 4114-2002 Ґрунти. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Мачігіна. Київ: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2002.- 6 с.
12. ДСТУ 4290:2004 Якість ґрунту. Методи визначення валового фосфору і валового калію в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського. –Київ: Держспоживстандарт України, 2005. –14 с.
13. ДСТУ 4405:2005 Якість ґрунту. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за методом Кірсанова в модифікації ННЦ ІГА –Київ: Держспоживстандарт України, 2006. –12 с.
14. ДСТУ Якість ґрунту. Визначення рухомих сполук калію за методом Маслової в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського (на розгляді).
15. *Olsen, R., Cole,C.V.,Watanabe, F.S. and Dean, L.A.* Estimation of availablephosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (1954), U.S. Dept of Agric.Cir.939.
16. *Hunter A.H.* New techniques and equipment for routine plant analytical procedure // Soil management in tropical America. Raleigh: North Carolina State University.- 1975.- P.467-483.
17. *Fernandes M.L.V.* Evaluation of soil test methods for the estimation of plant available phosphorus in the most representative soils from Portugal. // Proc. 2nd ESA Congress.- 1992. - Warwick, 1993. - P.246-247.
18. *Kamprath E.J.* Appropriate measurements of phosphorus availability in soils of the semi-arid tropics //

Phosphorus nutrition of grain legumes in the semi-arid tropics / Eds: Johansen C., Lee R.R., Sahrawat K.L. -1991. P.23-31.

19. *Admont P.H., Boniface R., Fardeau J.C.* Quelques observations sur methodes actuelles de dosage du phosphore assimilable des sols: Application a l'etude de la valeur fertilisante des phosphate naturels //C.R.Acad.Agr.Fr.- 986. - V.72. -P.69-79.
20. *Кук Дж.У.* Регулирование плодородия почвы: Пер. с англ. -М.:Колос, 1970.- 520с.
21. *Jones Milton B., Vaughn Charles E., Williams A.* Soil phosphorus requirements for maximum growth of northern California subclover-annual grass pastures // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. - 1995.- V.26.- № 12.- P. 197-207.
22. ДСТУ ISO 11263-2001 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук фосфору. Спектрометричний метод визначення фосфору в розчині гідрокарбонату натрію (ISO 11263-1994, IDT). –Київ: Держстандарт України, 2002. –10 с.
23. ДСТУ 4729-2007. Якість ґрунту. Визначення рухомих сполук фосфору за методом Карпінського - Зам'ятіної в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського –Київ: Держспоживстандарт України, 2007. –12 с.
24. ДСТУ 4727-2007. Якість ґрунту. Визначення нітратного і амонійного азоту в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського –Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 17с.
25. ДСТУ 4726:2007. Якість ґрунту. визначення загального азоту в модифікації ННЦ ІГА ім.О.Н.Соколовського“ –Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 16 с.
26. ДСТУ Якість ґрунту. Визначення легкогідролізованого азоту за методом Корнфілда (на рассмотренні).
27. ДСТУ Якість ґрунту. Визначення нітрифікаційної здатності ґрунту за методом Кравкова в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського (на рассмотренні).

ESTIMATION OF METHODS FOR DETERMINATION OF MOBILE NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM CONTENT IN SOILS

A.A. Khristenko, L.N. Burlakova, L.K. Koreckaya

NSC «Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky»

The comparative estimation of modern methods for determination of mobile makroelements content in soils is given. The system of the improved chemical methods and new normative documents setting them are offered. Knowledge about the real state of soils fertility will allow to perfect the system of plants fertilizing of promote recouplement of fertilizers and to prevent their negative influence on an environment.

Key words: soils, mobile potassium, mobile phosphorus, nitrogen, exactness of analysis, standards