

<http://yadyra.ru>

Московская сельскохозяйственная академия  
имени К.А. Тимирязева

Кафедра почвоведения

*Курсовая*

*Разработка программы и определение  
методики изучения загрязнения почв при  
использовании повышенных норм азотных  
удобрений*

Выполнил студент IV курса  
факультета агрохимии,  
почвоведения и экологии

# ПЛАН

## **Введение**

### **1. Сравнительная характеристика методов валового анализа почв**

- 1.1. Схемы валового анализа
- 1.2. Разные способы выражения элементного состава
- 1.3. Характеристика методов валового анализа

### **2. Интерпретация данных валового анализа**

- 2.1. Степень дифференциации почвенного покрова
- 2.2. Оценка запасов элементов в почвенных горизонтах и их изменение

### **3. Разработка программы и определение методики изучения загрязнения почв при использовании повышенных норм азотных удобрений**

- 3.1. Различные методы определения азота в растворах и методы извлечения и определения различных форм азота
- 3.2. Определение валового азота
- 3.3. Определение нитратов в почве
- 3.4. Подвижные формы азота
- 3.5. Составление программы

## **Выводы**

## **Список использованной литературы**

## **Введение**

Химический состав и химические свойства, являются важнейшими показателями, на основе которых решаются многие теоретические вопросы почвоведения и агрохимии и многие практические задачи – внесение удобрений, известкование кислых и гипсование солонцеватых почв, мелиорации засоленных и гидроморфных почв и др. Можно утверждать, что любые исследования почв сопровождаются анализом химического состава.

В настоящее время при исследовании свойств почв, их генезиса, плодородия, загрязнения соединениями, высокие концентрации которых представляют опасность для человека, в почвах определяют содержание различных элементов: Н, О, С, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, В, Zn, As, Se, Br, Mo, Cd, I, Hg, Pb и т.д.

При выборе метода анализа для определения элементов почвоведы исходят из цепи исследования, природной изменчивости исследуемого показателя, учитывают чувствительность, точность и производительность методов анализа.

Целью курсового проекта является оценка преимуществ и недостатков, наиболее распространённых методов, применяемых для определения элементного состава почв, обоснование их правильного выбора для научных и практических задач, использование полученных данных для построения генетических концепций, оценка уровня плодородия почв и их загрязнённости тяжёлыми металлами и другими токсикантами.

# 1. Сравнительная характеристика методов валового анализа почв

Валовой анализ почвы – это комплекс определения, позволяющий установить элементный состав почвы для:

- Знания химического состава почвы;
- Знания распределения химических элементов по профилю;
- Знания потенциального плодородия.

## 1.1. Схемы валового анализа

Этапы анализа минеральной части почвы:

- 1) Подготовка почвы:
  - а) валовый анализ без предварительной подготовки почвы (эмиссионный спектральный анализ, точность 5-10%);
  - б) валовый анализ, требующий перевода почвы в растворимое состояние.
- 2) Дополнительные (сопутствующие) анализы: гигроскопическая влага, потери от прокаливания и т.д.
- 3) Основные схемы валового анализа зависят от способа перевода в растворимое состояние:
  - Сухой (сплавление, спекание);
  - Влажный (действие кислот);
  - Комбинированный.

### ***Разложение сплавлением.***

При сплавлении происходит обогащение почвы щелочными металлами, и силикаты почвы переходят в разлагаемое водой или кислотами состояние. Реакцию почвы с соединениями щелочных металлов проводят при высокой температуре в расплавленном состоянии, что в свою очередь способствует эффективному разложению минералов.

Для сплавления могут быть использованы различные по составу плавни. Выбор плавня определяется составом почв, набором элементов, которое требуется определить, и методами анализа. Может быть проведено щелочное сплавление (с  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$  и др.), кислотное сплавление (с перекисью натрия, с карбонатом калия, натрия и др.) и восстановительное сплавление ( $Na_2CO_3$ +бура,  $Na_2CO_3+PbO$  и др.).

Условия проведения сплавления:

- 1) тигель должен быть из Pt, Ni, Fe или Ag;
- 2) высокая температура;
- 3) избыток плавня.

Преимущества этого метода: классический метод, наиболее полно переводящий в растворимое состояние.

Недостатки: длительный, трудоёмкий, дорогой, много примесей, некоторые микро и макроэлементы невозможно определить.

### ***Разложение спеканием (Смит, 1871 г.)***

Процессы, осуществляющиеся при спекании относятся к твёрдофазным, то есть исходные и конечные продукты – твёрдые. Метод основан на

разрыхлении кристаллической решётки и диффузии ионов щелочных металлов вглубь решётки кристалла. Спекание проводят, как правило, с карбонатом натрия (т.е. диффузия ионов натрия идёт быстрее, чем ионов калия).

Скорость процесса зависит от присутствия жидких и твёрдых компонентов, возникающих в качестве продуктов, образующихся при спекании.

Преимущества: можно использовать фарфоровые тигли, разложение проводят при температуре ниже точки плавления, необходимо меньше плавня, следовательно, меньше примесей.

Недостатки: сложный метод; необходимо тщательное растирание пробы (для увеличения площади соприкосновения); длительный способ.

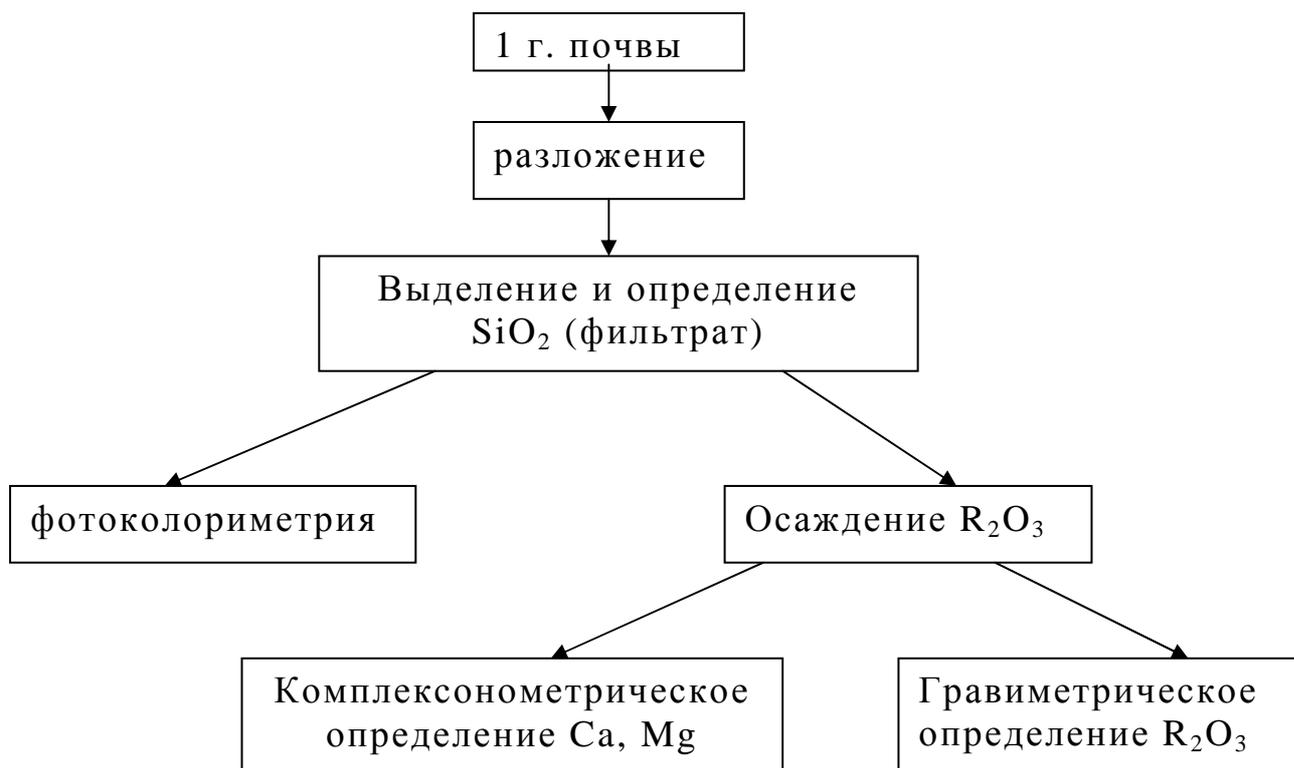
### ***Разложение кислотами (Берцелиус, 1923)***

Используют смесь кислот с обязательным присутствием плавиковой кислоты. Образуется  $\text{SiF}_4$ , летучее соединение, которое при нагревании улетучивается, а в других кислотах растворяется минеральная часть почвы.

Преимущества: температура ниже, чем у сплавления и спекания, нет сложного оборудования.

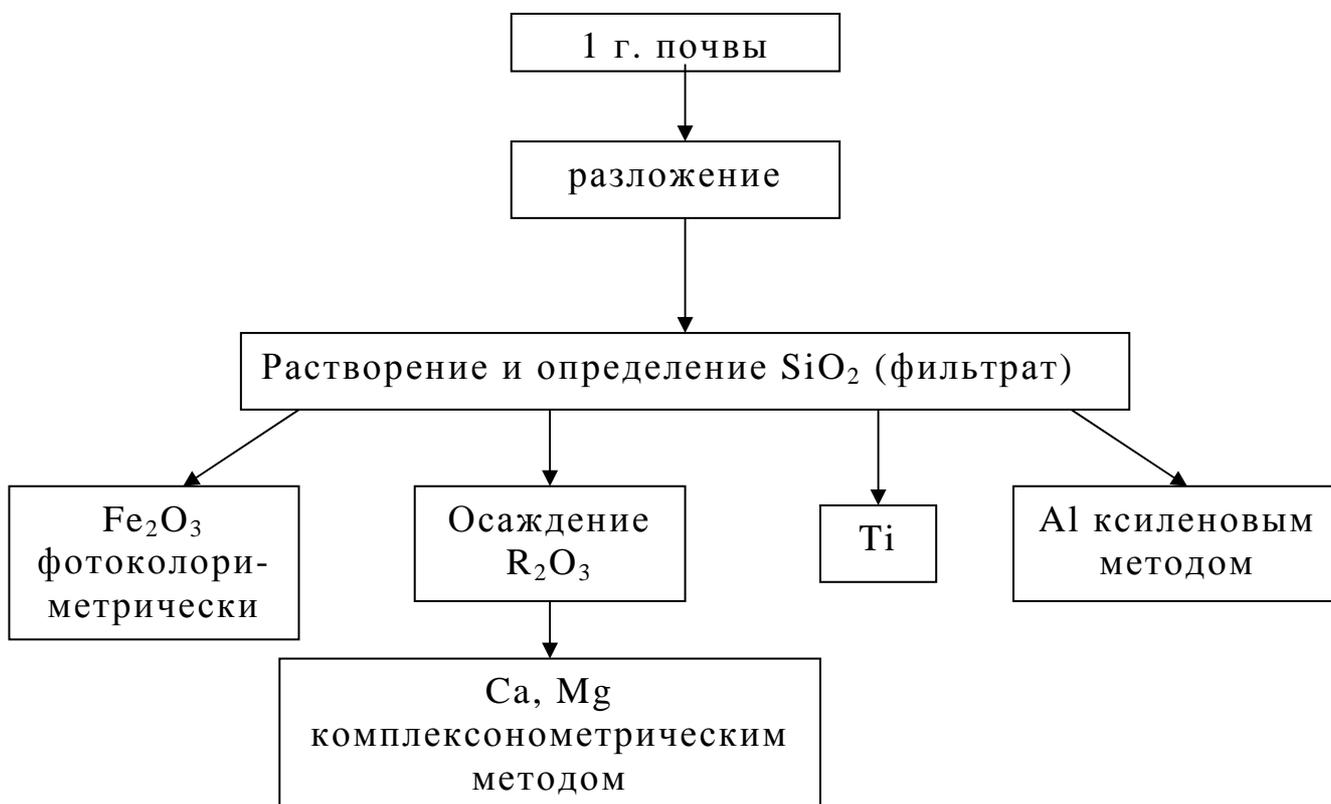
Недостатки: необходима большая осторожность в работе; метод не является универсальным (для каждой почвы и в зависимости от целей необходимо подбирать специфические окислители); необходимо использовать специальную посуду; потери элементов; необходимо предварительно разрушить органические вещества.

**Схема №1.** Почва разлагается сплавлением с содой (1:6).

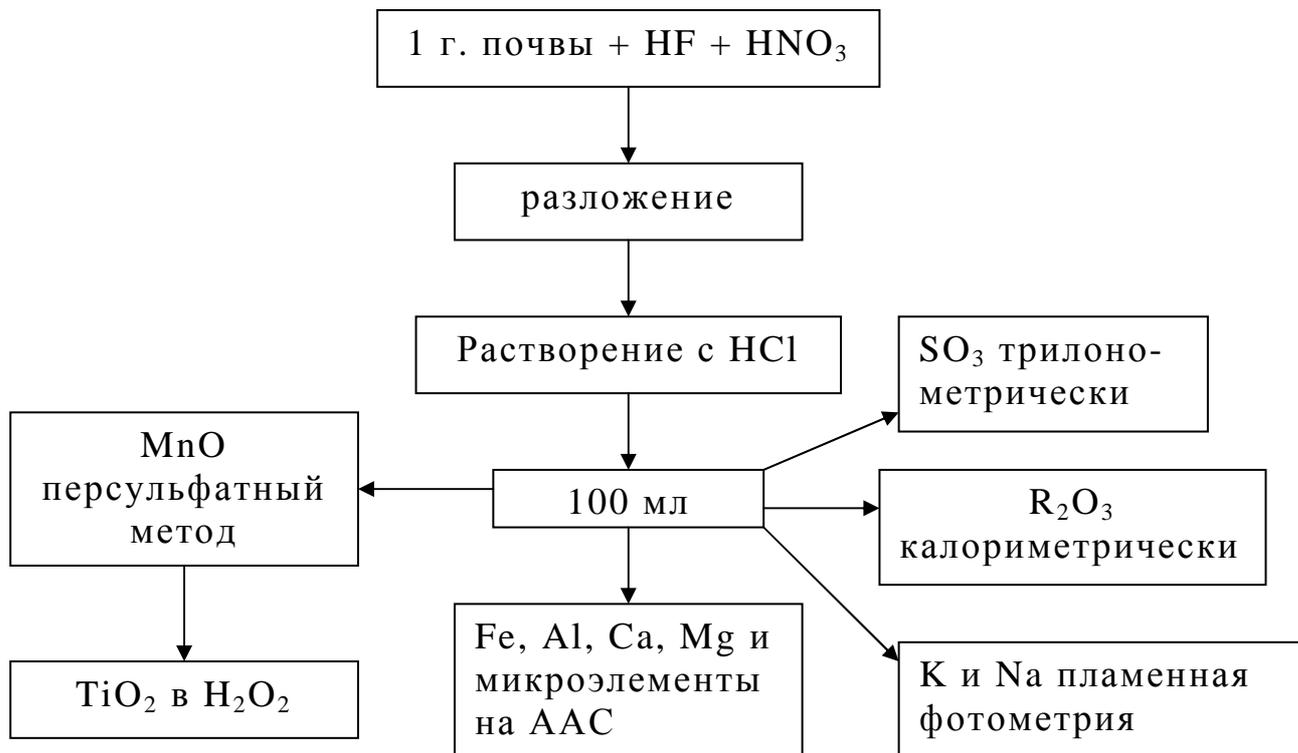


\*Na и K определяют из отдельной навески.

**Схема №2.** Почва разлагается спеканием с содой (1:2).



**Схема №3.** Почва разлагается под действием плавиковой кислоты.  
 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$



## 1.2. Разные способы выражения элементного состава

Прежде чем использовать результаты валового анализа для каких-либо выводов и практических целей следует иметь представление о точности полученных данных, то есть о степени соответствия их типичному содержанию компонентов.

Точность анализа минеральной части почв оценивается по величине суммы процентного содержания входящих в минеральную часть окислов (пересчитанных на сухую навеску вместе с величиной потери от прокаливания). Указанная сумма должна быть равна 100% или отклоняться от неё в пределах  $\pm 1-1,5\%$ .

Способы выражения элементного состава:

1. Весовой – 1 г. вещества на 100 г. растворителя  
1 г. вещества на 100 мл. воды
2. Молярная концентрация – число молей вещества в 1 л. растворителя.
3. Нормальная концентрация – число грамм-эквивалентов вещества в 1 л. раствора.
4. Мольная концентрация – число молей вещества в 1000 г. растворителя.

Наиболее распространён способ вычисления результатов валового анализа почвы в % высших окислов элементов, входящих в состав почвы. Этот способ используют для макроэлементов.

При полном анализе учитывают:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ . Достоинства этого метода заключаются в возможности быстрой проверки правильности проведения анализа.

В зависимости от решаемых задач могут быть использованы различные методы расчётов валового анализа:

1. Вычисление на абсолютно сухую почву.
2. Вычисление на воздушно-сухую навеску почвы.
3. Пересчёт на прокаленную навеску почвы, пересчёт проводится умножением % содержания окислов на коэффициент

$$K = \frac{100}{100 - \text{гумус}(\%)}$$

4. Пересчёт на бескарбонатную навеску почвы. Проводят умножением %-ного содержания окислов на  $K = \frac{100}{100 - \text{CaCO}_3}$ , так как карбонаты

почвы представлены в основном  $\text{CaCO}_3$ . Общее количество карбонатов в почве узнают по содержанию  $\text{CO}_2$ . Для этого количество  $\text{CO}_2$  умножают на коэффициент 2,274, вычисленный из отношения  $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$ .

5. Пересчёт на безгумусную и бескарбонатную почву.

$$K = \frac{100}{100 - \text{гумус}(\%) - \text{CaCO}_3}$$

6. Вычисление на определённый объём почвы.

7. Вычисление молекулярных отношений – данные валового анализа, вычисленные на прокаленную почву, в некоторых случаях используют для вычисления молекулярных отношений различных окислов. В частности:  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ ,  $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$ ,  $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ , которые позволяют выделить относительное перемещение или накопление указанных окислов генетического горизонта почвенного покрова.
8. Вычисления в отношении C:N – эта величина является характерным показателем состава перегноя и его агрономической ценности. В этом случае, когда известно содержание органического углерода, величину отношения C:N легко определить простым делением %-го содержания углерода на %-е содержание азота («Химический анализ почв», Л.А. Воробьева, 1998 г.).

### **1.3. Характеристика методов валового анализа.**

#### ***Химические методы анализа.***

Методы основаны на химических свойствах, на непосредственных результатах и способности веществ принимать участие в какой-либо специфической химической реакции. К химическим методам анализа относятся весовой и объёмный.

Весовой (гравиметрический) метод – основан на осаждении иона одного вида постоянного по составу, трудно растворимого осадка без примесей сопутствующих ионов. Определяются Ca, Mg, Fe, Al, P и в частности S и Si. Метод применяется для определения веществ содержащихся в больших и средних количествах. Преимущества: недорогой и достаточно точный метод. Недостатки: длительный.

Объёмный (титриметрический) анализ – основан на установлении неизвестного количества растворённого вещества по расходу реагента, пошедшего на титрование определённого иона. Определяются: Ca, Mg, P, Si, Fe, N, Cl. Преимущества: быстрота выполнения анализа, высокая чувствительность. Недостатки: визуальная оценка у каждого своя (по изменению окраски), влияние других ионов.

#### ***Физические методы анализа.***

Методы основаны на регистрации изменения каких-либо физических свойств (без химического взаимодействия), например: коэффициент преломления, разность потенциалов, теплопроводность и т.д. Методы высокочастотного титрования (радиофизический метод).

#### ***Физико-химические методы анализа.***

Физико-химические методы анализа основаны на фиксации физических свойств, которые изменяются в результате химических взаимодействий.

Эти методы подразделяются на: электрохимические, спектральные (оптические), хроматографические, радиофизические, радиометрические, радиохимические и масс-спектрометрические.

Спектральные (оптические) методы основаны на использовании связи между оптическими свойствами системы: светопоглощение, светорассеивание, преломление света, вращение плоскости поляризации, плоско поляризованного света.

Сюда относятся:

- Эмиссионный спектральный анализ основан на измерении интенсивности излучения.
- Пламенная фотометрия (Иванов, 1974 г.) – основана на введении в пламя (концентрация пропорциональна интенсивности излучения) анализируемого раствора.
- Атомно-абсорбционная (Обухов, Плеханова, 1991г.) спектроскопия – фиксируется на определённом участке спектра.
- Абсорбционная спектроскопия – изучение спектров поглощения вещества:

а) Спектрофотометрия – на определённом спектре при строго определённой длине волны в видимой области (УФ, ИК).

б) Колориметрия – основан на том, что концентрация пропорционально интенсивности окрашивания.

- Турбодиметрия – основана на измерении количества света поглощённого неокрашенной суспензией.
- Нефелометрия – основана на использовании явлений отражения и рассеивания света окрашенными и неокрашенными частичками взвешенными в осадке.
- Люминесцентный (флуоресцентный) анализ – основан на измерении интенсивности флуоресценции облучаемых потоком частиц:

а) УФ.

б) Лазерная флуоресценция.

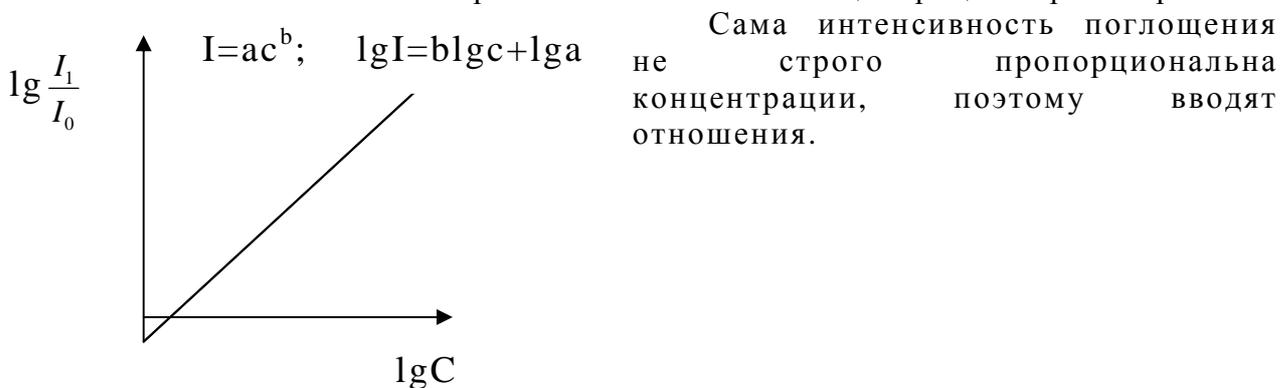
Электрохимические методы основаны на изменении, которое происходит на основании электрохимического потенциала:

- Электрогравиметрический – выделение веществ, осаждающихся на электродах. Оксиды взвешивают и по массе судят об их содержании.
- Кондуктометрия – основана на изменении электропроводности изучаемых реагентов (зависит от свойства электролита, его концентрации и температуры).
- Потенциометрия – основана на измерении потенциала электрода, меняющегося в результате химической реакции.
- Полярография (Д.С. Орлов, 1972 г.) – основана на измерении силы тока, которая меняется в зависимости от напряжения, в результате электролиза.
- Кулонометрия – основана на измерении количества электричества, которое расходуется на электролиз анализируемого вещества.

Хроматография – используют распределительную, ионно-обменную и адсорбционную. В распределительной разделении веществ обусловлено различной адсорбционной способностью этих веществ на отдельных фазах сорбента – жидкая, твёрдая и газообразная. Ионно-обменная хроматография основана на том, что разные соединения обладают разной величиной заряда и разной сорбционной способностью на анионитах и катионитах.

### ***Методы валового анализа не требующие перевода в растворимое состояние.***

Спектральный – количественный анализ, основан на зависимости интенсивности линии спектра элемента от его концентрации в растворе.



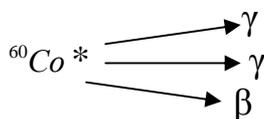
- анализ почв проводят без обработки: сравнивают с  $I_0$  – в литературе (т. е. по литературным источникам);
- анализ проводят без специальной химической обработки: вместе с почвой вносят какой-либо стандарт для сравнения;

- с) анализ проводят без химической обработки и без введения стандарта: вводим спектральный буфер, для исключения влияния спектральных полей.
- д) Анализ проводим с предварительной обработкой почв.

**Таблица №1.** Пределы определяемых концентраций элементов спектральным методом.

Элемент	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Определяемая концентрации, %
Si	2435,1	2441,6	15-100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2575,4	3010,8	0,5-4
	2652,5	3010,8	4-25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3024,0	3010,8	1-36
CaO	3006,8	2931,0	1-50
MgO	2779,8	3010,8	0,2-24
	2781,4	3010,8	0,2-24
MnO	2801,0	3010,8	0,05-0,2
TiO <sub>2</sub>	2956,1	3010,8	0,2-0,7

Нейтронно-активационный анализ – грубый образец облучают нейтронами, в результате чего получают наведённую активность; определяют какие радиоактивные элементы образуются и в каком количестве для кобальта:  $^{59}\text{Co}_{27} + n_0 \rightarrow ^{60}\text{Co}_{27} + \gamma$ .



По характеру излучения и его интенсивности определяют какой именно элемент. Преимущества: почва не обрабатывается, экспрессность, автоматизация, высокая чувствительность, применение ЭВМ, в одном образце можно определить практически все элементы. Недостатки: трудно определить близкие элементы, дорогой метод, опасный (радиация).

Атомно-флуоресцентный метод по источникам облучения:

- рентген-флуоресцентный (Большаков, 1978 г.);
- пламенные источники;
- лазерный источник.

Недостатки: могут быть помехи: химические, спектральные; матричный эффект – зависимость аналитического сигнала от состава почвы.

**Таблица №2.** Сравнительная чувствительность спектральных методов мкг/мл.

Элемент, длина волны в Å	Атомная адсорбция	Атомная флуоресценция	Атомная эмиссия
Ag 3281	0,0005	0,0001	0,02
Al 3962	0,04	0,1	0,005
As 1937, 1936, 2350	0,1	0,1	50
Ca 4227	0,0005	0,002	0,001
Cd 2288, 3261	0,0006	0,00001	20
Co 2407, 3454	0,005	0,005	0,05
Cr 3579, 4254	0,005	0,05	0,005
Cu 3247, 3244	0,003	0,001	0,01
Fe 2484, 3820	0,005	0,008	0,05
Hg 2537	0,1	0,0002	н.о.
Mg 2852	0,0003	0,001	0,005
Mn 2792, 4031	0,02	0,006	0,005
Mo 3133, 3903	0,03	0,5	0,1
Ni 2320, 3415	0,005	0,003	0,6
Pb 2833, 4058	0,01	0,01	0,2
Zn 2138	0,002	0,00002	50

## 2. Интерпретация данных валового анализа.

**Таблица №3.** Данные валового анализа подзолистой почвы.

Глубина, см	Гумус, %	РН <sub>КС1</sub>	∑ обм. осн.	Н <sub>Г</sub>	Валовый состав в % на прокаленную почву						Содержание в % частиц	
			мг. экв./100 г		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	<0,01 мм	<0,001 мм
2-6	1,97	3,3	6,6	7,2	79,56	11,98	3,6	0,25	1,26	1,55	36,2	13,8
9-19	0,79	3,8	0,8	5,7	81,18	10,72	2,65	0,11	1,00	1,70	20,1	8,4
23-33	0,59	3,6	10,8	8,6	82,38	9,74	2,91	0,10	0,87	1,76	44,2	32,7
66-76	0,47	3,9	19,7	4,6	65,16	19,95	7,29	0,14	1,50	1,78	52,7	36,7
155-165	0,42	4,7	22,4	2,1	72,70	14,72	5,97	0,14	2,39	1,46	46,7	33,8

Существенная особенность подзолистого процесса, который протекает в данном типе почв, это разрушение в верхней части профиля почвы первичных и вторичных минералов и вынос продуктов разрушения в нижележащие горизонты и грунтовые воды. Этим и объясняется следующее распределение химических элементов по профилю.

Профиль отчетливо дифференцирован по содержанию ила: подзолистый горизонт обеднен, а иллювиальный горизонт заметно обогащен илистой фракцией. Валовый химический состав минеральной части показывает обедненность подзолистого горизонта по сравнению с породой Fe и Al и заметное его ослабление кремнеземом. Отмеченная закономерность в распределении Fe, Al и Si, а также ила по профилю является важным показателем развития подзолистого горизонта и наиболее существенным диагностическим признаком почв. Подзолистая почва характеризуется малым содержанием гумуса и резким убыванием его сверху вниз по профилю. В верхнем горизонте A<sub>0</sub> наблюдается большая потеря при прокаливании, так как здесь находится большее количество неразложившихся органических остатков. Почва характеризуется невысокой емкостью обмена, низкой насыщенностью основаниями (48%), кислой реакцией и малой буферностью. Низкая ёмкость обмена связана с небольшим содержанием гумуса, его фульвокислотным составом, с заметной обедненностью в верхней части профиля илом. Наименьшей ёмкостью характеризуется подзолистый горизонт, наибольшей – иллювиальный. Почва имеет повышенную гидролитическую кислотность, которая обусловлена высоким содержанием в ней водорода и алюминия.

**Таблица №4.** Данные валового анализа типичного чернозёма.

Глубина, см	Гумус, %	РН <sub>КС1</sub>	∑ обм. осн.	Н <sub>Г</sub>	Валовый состав в % на прокаленную почву					Содержание в % частиц	
			мг. экв./100 г		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	<0,01 мм	<0,001 мм
0-20	9,6	5,8	54,3	4,5	69,42	16,18	4,53	0,32	2,61	70,7	26,0
40-60	7,5	7,0	54,1	1,5	68,87	15,87	4,44	0,28	2,74	71,3	28,9
60-80	5,7	7,4	50,5	0,7	68,38	15,11	4,32	0,26	3,92	70,8	28,0
80-100	4,2	8,3	41,3	-	68,12	15,26	4,29	0,24	8,49	73,3	28,4
100-130	2,3	8,3	-	-	68,10	15,69	4,17	0,23	10,8	74,5	28,5

Особенности чернозёмов, как типа почв, - отсутствие заметных изменений механического состава в процессе почвообразования. Важнейшей особенностью чернозёмов является обогащённость их гумусом. Биогенная аккумуляция в гумусовом горизонте элементов питания, относительная однородность валового состава минеральной части по профилю, иллювиальный характер распределения карбонатов – все эти свойства также являются отличительной чертой чернозёмов. В распределении гумуса наблюдается постепенное его уменьшение с глубиной. Кремнекислота и полуторные окислы равномерно распределены по профилю, что свидетельствует об отсутствии процессов разрушения почвенных минералов. Чернозёмы характеризуются высокой ёмкостью поглощения, насыщенностью поглощающего комплекса основаниями, близкой к нейтральной реакцией среды в верхних горизонтах и высокой буферностью. В составе обменных катионов главная роль принадлежит кальцию.

## 2.1. Степень дифференциации почвенного покрова.

На основании экспериментальных данных валового анализа можно провести оценку дифференциации профиля и дать генетическую характеристику. Здесь используются разные методические подходы.

### *Метод прямого сравнения.*

Это основной метод изучения макропроцессов почвы. Основан на сравнении данных валового анализа каждого горизонта и породы. Изменения в составе почвенного профиля, найденного таким образом, служат основой для суждения о природе процессов почвообразования. Недостатком метода является то, что можно судить только об относительных изменениях, происходящих в профиле. Достоинства метода: простой, наглядный, быстрый.

$$A = \frac{Q_k - Q_n}{Q_n} * 100\%, \text{ где}$$

$Q_k$  – содержание элементов в изучаемом горизонте.

$Q_n$  – содержание элементов в почвообразующей породе.

A – степень выноса.

**Таблица №5.** Степень выноса элементов, в % в подзолистой почве.

Горизонт	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A <sub>0</sub>	9,44	-18,61	-39,70	-47,28	6,16	64,29
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	11,64	-27,17	-55,61	-58,16	16,44	-21,43
B <sub>1</sub>	13,31	-33,83	-51,26	-63,6	20,55	-28,57
B <sub>2</sub>	-10,27	35,53	22,11	-37,24	21,92	0

**Таблица №6.** Степень выноса элементов, в % в чернозёме типичном.

Горизонт	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A <sub>1</sub>	1,94	3,12	8,63	-75,9	39,13
AB <sub>1</sub>	1,09	1,15	6,47	-74,7	21,74
B <sub>1</sub>	0,41	-3,69	3,84	-63,8	13,04
B <sub>2</sub>	0,03	-2,74	2,88	-21,61	4,35

Относительные коэффициенты по дифференцированной (подзолистой) и недифференцированной (чернозём типичный) почве резко различаются по профилю.

В подзолистой почве отмечено накопление (относительное) SiO<sub>2</sub> в верхних горизонтах (особенно в подзолистом) по сравнению с породой и обеднение им иллювиального горизонта. В распределении полуторных окислов наблюдается обратный процесс.

В чернозёме наивысшее отклонение всех элементов наблюдается в верхних горизонтах и постепенное уменьшение их содержания с глубиной (аккумулятивное распределение). Исключение составляет кальций, который имеет элювиальное распределение по профилю.

### **Метод молекулярных отношений.**

В этом методе используются специальные коэффициенты:

$$K\Gamma_1 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}; \quad K\Gamma_2 = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3}; \quad K\Gamma_3 = \frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3};$$

$$K\Gamma_4 = \frac{K_2O + Na_2O + CaO + MgO}{Al_2O_3}.$$

Все данные соотношения характерны для разных типов почв и могут быть использованы для длительной диагностики. Анализ молекулярных отношений также указывает на то, какие элементы могут относительно накапливаться в породе в результате выветривания. Коэффициенты  $K\Gamma_2$ ,  $K\Gamma_3$ ,  $K\Gamma_4$  используют для оценки потери и относительного накопления щелочных и щелочноземельных элементов в процессе выветривания. Достоинства: количественное определение и возможность проверить правильность проведения валового анализа. Недостаток: рассчитываемые величины относительны.

**Таблица №7.** Коэффициенты  $K\Gamma_1$ ,  $K\Gamma_2$  и подзолистая почва.

Горизонт	$K\Gamma_1 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$K\Gamma_2 = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3}$	$K\Gamma_1 = \frac{SiO_2}{R_2O_3}$
A <sub>1</sub>	11,3	0,52	9,47
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	12,87	0,57	11,12
A <sub>2</sub>	14,38	0,62	12,08
B	5,55	0,36	4,5
C	8,38	0,55	6,6

**Таблица №8.** Коэффициенты  $K\Gamma_1$ ,  $K\Gamma_2$  и  $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$  чернозём типичный.

Горизонт	$K\Gamma_1 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$K\Gamma_2 = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3}$	$K\Gamma_1 = \frac{SiO_2}{R_2O_3}$
A <sub>n</sub>	7,29	0,29	6,19
AB <sub>1</sub>	7,37	0,31	6,26
B <sub>1</sub>	7,69	0,47	6,51
B <sub>1</sub>	7,59	1,01	6,44
BC	7,38	1,26	6,31

В подзолистой почве коэффициенты  $K\Gamma_1$  и  $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$  также указывают на относительное накопление  $SiO_2$  в верхних горизонтах, особенно в подзолистом (табл.7), и относительные потери его в иллювиальном (горизонт В в табл.7), по отношению к породе (горизонт С в табл.7), соотношение щелочноземельных элементов и  $Al_2O_3$  по профилю практически не отличается от этого же соотношения в породе. В чернозёме  $K\Gamma_1$  и  $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$  по профилю практически не изменяется по отношению к породе, т.е. содержание  $SiO_2$  в процессе почвообразования остаётся постоянным. Коэффициент  $K\Gamma_2$  показывает относительную потерю щелочноземельных

элементов в верхних горизонтах по отношению к породе. И у чернозёма и у подзолистой почвы отношение  $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$  больше 2,5, следовательно кора выветривания в этих почвах сиалитная, для них характерно образование глинистых минералов, преимущественно монтмориллонитовой группы, и гидрослюд, сохранение наиболее устойчивых первичных минералов.

### ***Использование элювиально-аккумулятивного коэффициента.***

Этот коэффициент позволяет оценить степень дифференциации профиля:  $E_A = \frac{R_1(SiO_2)_0}{R_0(SiO_2)_1} - 1$ , где

$R_1$  – содержание элемента в горизонте,

$R_0$  – содержание элемента в породе,

$(SiO_2)_1$  – содержание  $SiO_2$  в горизонте,

$(SiO_2)_0$  – содержание  $SiO_2$  в породе.

Для этого метода необходимы следующие условия:

1. состав исходных пород однороден;
5. соотношение элементов и  $SiO_2$  по всей толщине профиля постоянно;
6. кремний не затронут процессом почвообразования.

$E_A$  – коэффициент, выражается в долях первоначального содержания данного окисла в породе.

Недостатки: необходимые условия часто невыполнимы.

В данном случае выше перечисленные условия не выполняются, и все же мы их принимаем. Расчёты  $E_A$  представлены в табл.9 и табл.10.

## 2.2. Оценка запасов элементов в почвенных горизонтах и их изменение.

### *Метод стабильной компоненты по Роде.*

Более простой балансовый метод, также основан на использовании критерия стабильных компонентов. Впервые был применён в 1939 г. при расчёте показателей почвенного профиля А.А. Роде и И.Д. Седлецким. Метод сводится к подсчёту запасов всех компонентов почвы, в том числе и стабильных в каждом горизонте на всю его массу на 1 м<sup>2</sup> по уравнению.

$Q_n = R_n * D_n * P_n$ ; где  $Q_n$  – запас в кг/м<sup>2</sup> компонентов в n-слое,  $R_n$  – мощность слоя в см,  $D_n$  – объём вес n-слоя в г/см<sup>3</sup>,  $P_n$  – процентное содержание компонента в n-слое. После этого исходя из гипотезы неподвижности стабильного компонента, подсчитывают запас каждого компонента в каждом горизонте по формуле:

$$Q'_n = Q_p * \frac{Q''_n}{Q''_p}, \text{ где } Q'_n - \text{исходный запас компонента в n-слое, } Q_p - \text{запас}$$

компонента в слое материнской породы произвольной мощности;  $Q''_p$  – запас стабильного компонента в том же слое породы;  $Q''_n$  – запас стабильного компонента в n-слое для которого ведётся расчёт. Потеря или прибавка компонента  $\Delta Q$  в каждом слое находится согласно уравнению:  $\Delta Q = Q'_n - Q_n$ .

Как и остальные, основанные на гипотезе стабильного компонента приёмы, этот метод имеет те же самые ограничения, но отличается простотой и поэтому используется чаще других.

Знаки (+) и (-)  $E_A$  – коэффициента означают соответственно накопление и вынос. Если данные по  $E_A$  – коэффициенту перевести в проценты (т.е. умножить на 100), и сравнить со степенью выноса по методу прямого сравнения, увидим, что получены близкие результаты.

Особенно близки результаты по чернозёму типичному, что объясняется незначительным колебанием содержания SiO<sub>2</sub> по профилю и по отношению к породе. В целом  $E_A$  – коэффициент показывает те же закономерности в распределении элементов по профилю, что и степень выноса элементов.

По подзолистой почве: мощность слоя породы в целом увеличилась на 5,7 см, масса уменьшилась на 40 кг/м<sup>2</sup>, масса SiO<sub>2</sub> уменьшилась на 99,1 кг/см<sup>2</sup>, масса Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшилась на 7,7 кг/см<sup>2</sup>, масса Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличилась на 5,6 кг/см<sup>2</sup>.

По чернозёму типичному: мощность увеличилась на 8,4 см, масса уменьшилась на 114,8 кг/см<sup>2</sup>, масса SiO<sub>2</sub> уменьшилась на 73 кг/см<sup>2</sup>, масса Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшилась на 18,9 кг/см<sup>2</sup>, масса CaO уменьшилась на 74,7 кг/см<sup>2</sup>.

Расчёты по стабильной компоненте дают абсолютные значения накопления и потери элементов в процессе почвообразования. В данном случае (-) – накопление, (+) – потеря.

**Таблица № 9.** Перераспределение вещества в подзолистой почве.

Горизонт	E <sub>A</sub> (SiO <sub>2</sub> ) по Роде			Расчёты по стабильной компоненте				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	±ΔX см	±Δm кг/м	±ΔSiO <sub>2</sub> кг/м <sup>2</sup>	±ΔFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	±Δ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>
A <sub>1</sub>	-0,45	-0,26	0,50	-0,5	8,7	3,3	1,5	2,5
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	-0,59	-0,36	-0,30	3,2	16,1	47,6	10,8	19,6
A <sub>2</sub>	-0,59	-0,42	-0,37	-1,5	8,6	-12,8	6,5	10,9
B	0,36	0,51	0,12	-6,9	-63	61	-11,1	-38,6

$$E_{A(Fe_2O_3)} = \frac{R_1(SiO_2)_0}{R_0(SiO_2)_1} - 1 = \frac{72,70 \cdot 3,6}{79,50 \cdot 5,97} - 1 = 0,45 \text{ и т.д.}$$

$$\Delta X = X_n \cdot \frac{D_n \cdot Q_n''(\%)}{D_p \cdot Q_p''(\%)} - X_n = \frac{4 \cdot 1,1 \cdot 63,8}{1,5 \cdot 53,3} = 0,45 \text{ см.}$$

$$\Delta Q_m = Q_p \cdot \frac{Q_n''}{Q_p''} - Q_n = 600 \cdot \frac{28,1}{319,8} - 44 = 8,7 \text{ кг/м}^2.$$

**Таблица № 10.** Перераспределение вещества в чернозёме типичном.

Горизонт	E <sub>A</sub> (SiO <sub>2</sub> ) по Роде			Расчёты по стабильной компоненте				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	±ΔX см	±Δm кг/м	±ΔSiO <sub>2</sub> кг/м <sup>2</sup>	±Δ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	±ΔCaO кг/м <sup>2</sup>
A <sub>n</sub>	0,07	0,01	0,36	-1,0	37,6	22,5	4,7	24,8
AB <sub>1</sub>	0,05	0,00	0,20	-2,5	30,5	11,8	4,4	22,4
B <sub>1</sub>	0,03	-0,04	0,13	-1,8	35,1	24,0	6,9	20,5
B <sub>2</sub>	0,03	-0,03	0,04	-3,1	11,6	7,7	2,9	7,0

**Таблица №11.** Валовый состав минеральной части подзолистой почвы

Горизонт	Глубина, см	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	ρ, г/см <sup>3</sup>	м горизонта	mSiO <sub>2</sub> кг/м <sup>2</sup>	mAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	mFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	mP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> кг/м <sup>2</sup>	mCaO кг/м <sup>2</sup>	mMgO кг/м <sup>2</sup>	Содержание физического песка	м физического песка
A <sub>1</sub>	2-6	79,6	11,98	3,6	0,23	1,26	1,55	1,1	44	35	5,3	1,6	0,10	0,55	0,68	63,8	28,1
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	6-20	81,2	10,72	2,65	0,11	1,00	1,70	1,23	172	140	18,4	4,6	0,19	1,72	2,92	79,9	137,4
A <sub>2</sub>	20-35	82,4	9,74	2,91	0,10	0,87	1,76	1,29	194	160	18,9	5,6	0,19	1,69	3,41	55,8	108,3
B	35-75	65,2	19,95	7,29	0,14	1,50	1,78	1,40	560	365	111,7	40,8	0,78	8,40	9,97	47,3	264,9
C	135-175	72,7	14,72	5,97	0,14	2,39	1,46	1,50	600	436	88,3	35,8	0,84	14,34	8,76	53,3	319,8

**Таблица №12.** Валовый состав минеральной части чернозёма типичного

Горизонт	Глубина, см	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	ρ, г/см <sup>3</sup>	м горизонта	mSiO <sub>2</sub> кг/м <sup>2</sup>	mAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	mFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кг/м <sup>2</sup>	mP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> кг/м <sup>2</sup>	mCaO кг/м <sup>2</sup>	Содержание физического песка	м физического песка
A <sub>n</sub>	0-20	69.42	16.18	4.53	0.32	2.61	1.26	252	175	40.8	11.4	0.81	6.58	29.3	73.8
AB <sub>1</sub>	40-60	68.84	15.87	4.44	0.28	2.74	1.18	236	163	37.5	10.5	0.66	6.47	28.8	68.0
B <sub>1</sub>	60-80	68.38	15.11	4.33	0.26	3.92	1.21	242	165	36.6	10.5	0.63	9.49	29.2	70.7
B <sub>2</sub>	80-100	68.12	15.26	4.29	0.24	8.49	1.23	246	168	37.5	10.6	0.59	20.89	26.7	65.7
BC	100-130	68.80	15.69	4.17	0.23	10.83	1.52	456	311	71.0	19.0	1.05	43.38	25.5	116.3



### 3. РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОВЫШЕННЫХ НОРМ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ.

Почва-основное средство производства сельскохозяйственной продукции во всех земледельческих регионах страны, в связи с огромным разнообразием множества почвенных разностей и неодинаковой дифференциацией изменения каждой из них под влиянием аналогичных или абсолютно идентичных воздействий природного и антропогенного характера в разных природно-экономических условиях существует и наибольшее количество различных агроэкологических оценок почв и земель.

В работах, касающихся изучения азотного режима почвы, определяют: содержание общего, легкогидролизуемого и минеральных (аммиачных и нитратных) форм азота принятыми для конкретного типа почв методами, а, нередко, - и нитрификационную способность почв.

Интегральным показателем, характеризующим малый круговорот любого из изучаемых питательных элементов на данной территории, являются результаты баланса каждого из них, обязательно связанные с уровнями продуктивности агроценоза и состоянием плодородия почвы этого агроценоза.

Широко известна значительная положительная роль удобрений и химических мелиорантов на урожайность и качество растениеводческой продукции, плодородие почв и улучшение экологической ситуации в различных агроценозах при всесторонне научно-обоснованном применении их в любых природно-экономических условиях. Вместе с этим довольно часто возможны и негативные воздействия их на растения, почвы и другие объекты окружающей среды в случаях недостатка или избытка их, причем и последнем случае негативные экологические последствия оказываются, как правило, гораздо опаснее для всех объектов окружающей среды. Экологически неблагоприятные воздействия обуславливаются всесторонне не проверенными или не соответствующими реальной ситуации видом и составом, а также дозами, комбинациями, сроками и способами применения используемых агрохимикатов.

Агроэкологическая оценка любого вида, дозы и любого из других элементов технологии применения удобрений и мелиорантов должна включать их влияние на урожайность и качество продукции возделываемых культур и одновременно как положительные, так и негативные воздействия на плодородие почв и окружающие сопредельные объекты среды.

#### Промышленные удобрения

Негативные экологические последствия наблюдаются только при нарушениях правил транспортировки, хранения и различных элементов научно-обоснованных технологий применения их (доз, соотношений, сроков и способов внесения) под отдельными культурами агроценоза. При нарушении любых из рекомендуемых элементов технологий применения возможны процессы обеднения или загрязнения продукции, почв, вод и других объектов не только соответствующими питательными, но и сопутствующими в каждом конкретном виде удобрений элементами и веществами.

Если при недостатке любых питательных макро- и микроэлементов наблюдается снижение урожайности культур, качества продукции и многих

качественных показателей плодородия почв, то при избытке их - возрастает опасность загрязнения растений, почв и других сопредельных объектов нитратами, нитритами и другими сопутствующими конкретным удобрениям компонентами.

Аммиачные, аммиачно-нитратные удобрения и мочевина даже при соблюдении рекомендуемых технологий их применения подкисляют среду под влиянием физиологической реакции и (или) в процессе нитрификации аммиачных форм их со всеми вытекающими негативными последствиями для растений, почв и других окружающих сред, что особенно важно учитывать на малобуферных, малоемких почвах и устранять путем проведения поддерживающего известкования.

### 3.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В ПОЧВЕ

Азот входит в состав органических веществ почвы. Валовое содержание азота в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 0,10 - 0,85%. На долю минеральных форм приходится 1-3% общего содержания азота.

Содержание азота в гумусе для всех почв, кроме каштановых сероземов и краснозёмов, равно примерно 5% (т.е. составляет 1/20 часть.) В почвенных горизонтах с высоким содержанием органического вещества наблюдается определенное соотношение C:N, которое служит показателем обогащения гумуса азотом.

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ АЗОТ ПОЧВЫ И ЕГО ФОРМЫ.

Основное количество почвенного азота сосредоточено в органическом веществе почвы. Азот органического вещества почвы непосредственно недоступен для растений, поэтому об обеспеченности растений почвенным азотом судят по содержанию в почве минерального азота.

Минеральные соединения азота в пахотном слое составляют не большую часть (1-5%) от общего содержания азота в почве. Эти соединения представлены в основном нитратами и аммонием.

Основным природным резервом, поставляющим растениям минеральный азот, является органическое вещество почвы. В результате жизнедеятельности микроорганизмов, использующих органическое вещество почвы как источник энергии, происходит аммонификация азотсодержащих органических веществ. Значительная часть освободившегося при этом аммония подвергается нитрификации.

Аммоний присутствует в почвах в форме водорастворимых солей обменного аммония, фиксированного (необменного) аммония. В пахотных горизонтах преобладает обменный аммоний.

Нитраты находятся в почве в виде водорастворимых солей. Они отличаются высокой подвижностью, в связи, с чем содержание их в почве подвержено большим колебаниям. Из пахотных горизонтов почв, особенно песчаных, нитраты могут вымываться атмосферными осадками и поливными водами в более глубокие слои. В образцах почвы с одного и того же варианта опыта, но взятых в различные сроки, содержание нитратов может значительно варьировать.

Нитраты и обменный аммоний являются основными источниками азота, обеспечивающими питание растений.

Содержание минеральных форм азота в почве весьма лабильно и зависит от целого ряда факторов: микробиологических процессов - аммонификации, нитрификации, денитрификации, азотфиксации и др., гранулометрического состава; физико-химических свойств почвы; гидро-термических условий периода вегетации растений, вида выращиваемой культуры. Поэтому определение минеральных форм азота в почвенных образцах устанавливает их содержание только для срока взятия образца, но не даёт представления об обеспеченности растения почвенным азотом в течение вегетации. В связи с этим, минеральный азот в почве, как правило, определяют несколько раз за период вегетации растений, т.е. в динамике. Это позволяет рассчитать или корректировать дозы и сроки внесения азотных удобрений, проведение подкормок растений азотом.

Содержание минерального азота в почве до посева и по фазам развития растений определённым образом коррелирует с содержанием азота в вегетативных органах растений и величиной урожая сельскохозяйственных культур, что является основой для почвенной диагностики питания растений азотом.

Для оценки способности почв обеспечивать растения элементами питания, а также необходимости во внесении удобрений и их доз важное значение имеет определение подвижных (доступных растению) форм азота. С этой целью используются водные, слабокислотные, солевые и слабощелочные вытяжки из почвы с последующим определением различными методами (колориметрическим, спектрофотометрическим и др.) количества извлеченного элемента.

Ниже излагаются общепринятые в почвенно-агрохимических исследованиях в России методы определения подвижных форм азота.

### 3.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА (ГОСТ 26107)

Предлагаемые методы определения общего азота в почвах применяются при выполнении массовых почвенных, агрохимических и мелиоративных обследований и при оценке пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания.

Стандарт не распространяется на почвы с массовой долей органического вещества более 25%.

Пробы почвы для анализов должны храниться в помещении свободном от паров аммиака, и должны быть предварительно доведены до воздушно-сухого состояния, измельчены, пропущены через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 - 2 мм, хорошо перемешаны и распределены по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см Аналитическую пробу массой 15 г отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно расположенных по площади. на всю глубину слоя, выбирают из нее видимые глазом корни и полностью пропускают через плетеное проволочное сито с отверстиями ячеек 0,25 мм. Частицы, оставшиеся на сите, измельчают с помощью любых устройств и снова пропускают через сито.

Из аналитической пробы берут две навески почвы для определения гигроскопической влаги (ГОСТ 5180).

### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В ПОЧВЕ.

#### Определение водорастворимых и обменных форм аммиачного азота.

##### Метод с реактивом Несслера

В основу метода положено взаимодействие иона аммония со щелочным раствором ртутно-иодистого калия с образованием нерастворимого иодистого меркураммония.— соединение желтого цвета (при большой концентрации образуется желто-бурый осадок):



### йодистый ртуть-аммоний

Интенсивность окраски пропорциональна концентрации  $\text{NH}_4$ .  
Предельно допустимая концентрация 0,002 мг в 1 мл.

Метод очень чувствителен. Предельная концентрация, допускающая определение аммония, не должна превышать 0,15 см<sup>3</sup> азота в 100 см<sup>3</sup> раствора. Определению мешают катионы металлов. Для устранения этого в вытяжку перед добавлением реактива Несслера вносят комплексообразующий реактив.

#### Феноловый метод.

В основу метода положена реакция Бертло, в результате которой при взаимодействии аммиака с фенолом в присутствии окислителя гипохлорита натрия образуется индофенол, окрашивающий раствор в щелочной среде в синий цвет. Чувствительность метода такая же, как при использовании реактива Несслера.

### 3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ

#### Определение содержания нитратов с помощью ионоселективного электрода.

Метод основан на определении концентрации нитратов в почве с помощью ионоселективного электрода в солевой суспензии 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении проба: раствор 1:2,5

Метод используют для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных.

#### Определение содержания нитритов с альфа-нафтиламином и сульфаниловой кислотой.

Метод основан на извлечении нитритов из проб дистиллированной водой и взаимодействии их с альфанафтиламином и сульфаниловой кислотой в кислой среде с образованием азосоединения розово-красного цвета. Реакция специфична для нитритов.

#### Определение обменного аммония и нитратов в почве из одной навески по Кудеярову

Нитратный азот и обменный аммоний можно определить в одной вытяжке колориметрически с использованием фенолят-гипохлоритной реакции. Для этой цели применяют вытяжку 0,1 н раствора  $\text{K}_2\text{SO}$ .

#### Определения содержания нитратов с гидразином в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26488).

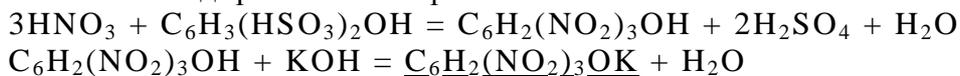
Метод основан на восстановлении нитратов гидразинов в присутствии меди в качестве катализатора с последующим фотоколориметрическим определением в виде окрашенного диазосоединения.

#### Определение содержания нитратов в почве по Грандваль-Ляжу.

Определение нитратов производится в день взятия пробы и при естественной влажности почвы.

Метод основан на взаимодействии нитратов с дисульфифеноловой кислотой с образованием тринитрофенола (пикриновая кислота), который в

щелочной среде даёт жёлтую окраску за счёт образования тринитрофенола калия (или натрия в зависимости от используемой щёлочи) в количестве, эквивалентном содержанию нитратов:



желтое окрашивание

Интенсивность окрашивания определяют на фотоколориметре.

#### 3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ПОЧВЕ.

Азот в почве находится в форме органических и минеральных соединений. Принято определять общее содержание азота в почве (по Кьельдалю), а также следующие формы его соединений в зависимости от подвижности и доступности их растениям (по Шконде и Королевой):

а) минеральные соединения азота, растворимые в воде (нитриты, нитраты, аммонийные соли) и вытесняемые растворами нейтральных солей, например 0,1 н. КС1 (поглощенный аммоний);

б) легкогидролизуемые органические соединения азота, вытесняемые действием на почву 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

в) трудногидролизуемые соединения азота (азот аминов, амидов, гуминов, необменный аммоний), вытесняемые действием на почву 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

г) негидролизуемые формы соединений азота, представленные азотом аминов, гуминов, меланинов, битумов, частично необменным аммонием, определяются как разность между общим и трудногидролизуемым азотом.

Доступный азот определяют в модельных и вегетационных опытах. Из методов определения азота путем модельных опытов наиболее распространено определение нитрификационной способности почв по Кравкову и минерализуемого азота по Бремнеру. Для определения нитрификационной способности почв по Кравкову 20 г почвы, увлажненной до 60% полной влагоемкости, компостируют 7 дней при температуре 26—28°C. По истечении указанного срока определяют содержание нитратов при вытеснении их 0,05%-ным  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $n : p * = 1:10$ ,  $t=3$  мин. Для определения азота, минерализуемого из органического вещества (по Бремнеру), почву компостируют 14 дней при 30°C в смеси с песком в отношении 1:3. Азот вытесняется 2 н. КС1;  $n:p = 1 : 10$ ,  $t=30$  мин.

В лабораториях для оценки азотного режима почв в производственных целях принято определять следующие формы соединений азота: 1) общий азот по Кьельдалю; 2) минеральный (аммиачный и нитратный) в вытяжке 0,1 н. КС1; 3) легкогидролизуемый азот по Корнфилду или Тюрину; 4) фиксированный аммоний по Бремнеру в модификации Кудеярова.

#### Определение аммиачного азота

Аммиачный азот может быть в почве в различных формах. Для вытеснения водорастворимых форм аммония используют водные вытяжки при отношении  $n:p = 1:5$  или  $1:10$ . Для вытеснения *обменного*  $\text{NH}_4$  применяют солевые растворы (при этом, естественно, вытесняются и водорастворимые формы). Для извлечения обменного аммония по методу Конева используют в качестве десорбента 0,05 н. NaCl;  $n : p = 1 : 25$ ;  $t=1$  ч. Для извлечения обменного аммония по методу Мачигина в качестве

десорбента применяют 1%-ный КС1;  $n : p = 1:10$ ,  $t = 1$  ч. Более широко распространено применение вытяжки 0,1 н. КС1;  $n : p = 1:5$ ,  $t=0,5$  ч. Фиксированный аммоний вытесняется после разрушения кристаллической решетки глинистых минералов.

Определение *фиксированного* аммония по Могилевкиной включает озоление почвы в муфеле при 400°C в течение 72 ч, добавлении  $K_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ , Se,  $H_2SO_4$ , сжигании и определении отогнанного  $NH_4$ .

Определение фиксированного аммония по Сильва и Бремнеру заключается в освобождении почвы от органического вещества при ее обработке гипобромитом калия.  $NH_4$  извлекают, разрушая почву смесью плавиковой и соляной кислот. В модификации Кудеярова 2 г почвы взбалтывают в полиэтиленовых флаконах с 50 мл смеси 2 н. HF и 1 н. HCl и оставляют *на 22 ч*. Затем суспензию нейтрализуют 150 мл 3,8% -ной KOH до pH 9,0—9,5. Через 10—15 мин фильтруют и определяют  $NH_4$  одним из методов.

#### Количественное определение аммиачного азота.

Аммиак в почве образуется в результате аммонификации — разложения азотсодержащих органических соединений. Поскольку микробиологические процессы в почве могут изменить содержание аммиака, то его определяют в свежих ее образцах без предварительного высушивания.

Для пересчета полученных данных на сухую навеску одновременно определяют влажность анализируемой почвы.

Для количественного определения аммония в основном используют колориметрические методы, хотя они и не являются очень точными. При наличии окрашенных или мутных вытяжек приходится пользоваться методом дистилляции. Наиболее распространены два колориметрических метода — с реактивом Несслера и с использованием фенола.

#### Определение легкогидролизуемого азота по Тюрину и Кононовой в модификации Кудеярова.

Метод основан на допущении, что раствор серной кислоты извлекает из почвы ту часть азотсодержащих органических соединений, которые легко минерализуются в природных условиях и служат ближайшим источником минерального азота, используемого растениями. Метод предусматривает учет азота нитратов, поглощенного аммония и легкогидролизуемых органических соединений.

#### Определение щелочногидролизуемого азота в почве по Корнфилду.

Подвижный щелочногидролизуемый азот, определяемый по методу Корнфилда, является, по существу, легкогидролизуемым азотом почвы и характеризует содержание потенциально доступного для растений азота. Метод довольно широко используется для прогнозирования доз азотных удобрений под различные с.-х. культуры.

Сущность метода

Определение щелочногидролизуемого азота по Корнфилду основано на гидролизе органических соединений почвы раствором гидроксида натрия NaOH концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 н.). Выделившийся аммиак (с учетом обменного аммония) определяют микродиффузным методом с

использованием модифицированных литых чашек Конвея. Аммиак при этом поглощается раствором борной кислоты и оттитровывается серной кислотой.

Определение фиксированного аммония в почве по Могилевкиной.

Фиксированным называется аммоний, который не извлекается из почвы при обработке ее 1 н. раствором KCl.

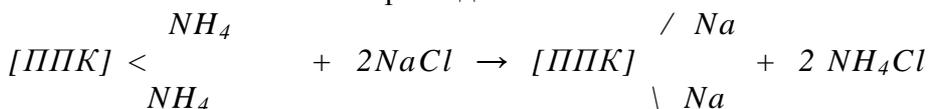
Фиксация ионов аммония обуславливается вхождением их в межпакетные промежутки кристаллической решетки трехслойных почвенных глинистых минералов.

Фиксированный аммоний может быть частично использован растениями: доступна та его фракция, которая не является структурным элементом решетки.

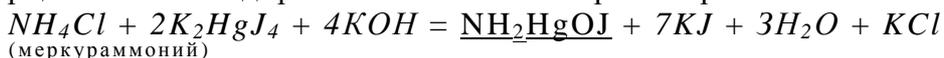
Предварительное удаление из почвы обменного аммония и органических соединений азота достигается прокаливанием почвенного образца в муфеле. Для разрушения минеральной фракции почвы и определения аммония применяют метод Кьельдаля.

Определение содержания обменного аммония.

Основная часть аммонийного азота в почве находится в поглощённом или обменном состоянии и легко вытесняется из ППК другими катионами, например натрием или калием; поэтому определение содержания аммонийного азота в почве проводят в солевой вытяжке:



Образовавшийся хлорид аммония при взаимодействии с реактивом Несслера в щелочной среде образует комплексное соединение оранжевого цвета йодистый меркураммоний. Интенсивность полученной окраски пропорциональна содержанию аммония в растворе:



Окрашенный раствор колориметрируют на фотоколориметре.

Определение содержания аммония в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26489).

Метод основан на получении окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммиака с гипохлоритом и салицилатом натрия. Метод непригоден для карбонатных и засоленных почв. Принят как стандарт для кислых почв.

Навеска почвы может варьировать от 10 до 40 г в зависимости от содержания аммиака. При этом необходимо соблюдать соотношение почвы и экстрагирующего раствора 1:2,5.

### 3.5. СТРАТЕГИЯ И МЕТОДЫ РЕГУЛЯЦИИ УРОВНЯ НИТРАТОВ В ЭКОСИСТЕМАХ

В современных условиях основой деятельности человека становится принцип экологической рациональности, включающий разработку и практическое использование систем, технологий и способов, обеспечивающих получение растениеводческой и животноводческой продукции высокого качества, сохранение чистоты окружающей среды. К числу загрязнителей природных объектов, наряду с остатками агрохимикатов и тяжелыми металлами, относятся и нитраты, размеры распространения и интенсивность миграции которых в окружающей среде приобретают в настоящее время опасный характер для нормального функционирования экосистем и здоровой жизнедеятельности человека. В связи с этим возникает реальная необходимость разработки стратегии регуляции уровня нитратов в системе почва - атмосфера - вода - растение - продукция - человек (животные), базирующейся на взаимосвязанных и взаимообусловленных принципах контроля и регуляции уровня нитратов во всех природных объектах и стадиях их круговорота, а также на управлении скоростью и направленностью процессов превращения (метаболизма) азотистых соединений на всех уровнях структурной организации биосферы.

Мероприятия, с помощью которых реализуется стратегия снижения отрицательных последствий распространения нитратов в окружающей среде, включают широкий спектр человеческой деятельности. В качестве примера может служить комплекс агрохимических, технических, технологических, селекционно-генетических и санитарно-гигиенических мер, направленных на регуляцию уровня нитратов в растениеводческой продукции.

Использование этих мероприятий должно быть направлено, прежде всего, на предупреждение загрязнения элементов окружающей среды, исправление допущенных ошибок, разработку новых проектов экологически безопасного воздействия на окружающую среду, в том числе на продукцию, потребляемую человеком и сельскохозяйственными животными, и, в конечном счете, на ее оптимизацию. Большую роль в предупреждении отрицательного эффекта нитратов и продуктов их метаболизма на организм человека и животных может иметь система эколого-гигиенического мониторинга нитратов на базе научно обоснованных регламентов предельно допустимого их содержания в почве, воде, воздухе, растениях и пищевых продуктах, промышленных и бытовых отходах, и сточных водах.

Все виды антропогенной деятельности, которые приводят к снижению запасов органического вещества и содержания обменных оснований, ухудшению водно-физических свойств почвы, вызывают уменьшение роли почвы как резервуара, регулятора и буфера во взаимоотношении человека с окружающей средой.

Почва выполняет незаменимую роль в круговороте нитратного азота в окружающей среде, являясь источником и аккумулятором нитратов в биосфере, а также системой, обеспечивающей их химическое и биологическое превращение, миграцию в воду и поступление в растения и тем самым в организм человека и животных. Поэтому регуляция содержания нитратов в почве и уменьшение размеров их поступления в природные воды и растения сводится к возможному управлению азотным режимом в течение краткосрочных, сезонных, годовых и многолетних периодов путем внедрения научно - обоснованных севооборотов с включением в их

структуру бобовых культур, возделывания промежуточных культур с глубоко проникающей корневой системой, использования почвозащитных систем обработки почвы, известкования, экологически рационального и сбалансированного применения органических и минеральных удобрений, а также средств защиты растений, совершенствования форм, техники и технологий их внесения.

Загрязнение окружающей среды нитратами при производстве растениеводческой продукции происходит в тех случаях, когда их содержание в почве превышает потребность растений и микроорганизмов в азоте.

Пороговая концентрация нитратного азота в почве (130 мг/кг) определена с помощью исследования изменений миграционного водного, миграционного воздушного и транслокационного показателей /Тимошенкова, 1983/, что соответствует принятому в настоящее время в России ГОСТу "Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния. 17.04.2.01-81". Избыточная концентрация нитратов в почве подавляет ее антибиотический потенциал нитрогеназную активность, Eh почвенной среды, нарушает газообмен и т.п. При избыточном содержании нитратов в почве в результате внесения технического азота или интенсивной минерализации азотсодержащих органических соединений, а также благоприятных поверхностному и внутрипочвенному стоку почвенно-экологических условий создается угроза поступления нитратов в поверхностные и грунтовые воды. Загрязнению природных вод нитратами способствует неумеренное применение азотных удобрений на почвах легкого механического состава при высоком уровне грунтовых вод, а также потери удобрений в ходе транспортировки, хранения и внесения, большой разрыв сроков внесения удобрений и времени посева возделываемой культуры, высокие нормы полива, приводящие к смыканию грунтовых вод; применение жидких осадков сточных вод на участках с неглубоким уровнем грунтовых вод; недостаточная технологичность очистных сооружений, существующая практика сброса отработанных промышленных вод в водоемы и т.п.

В формировании нитратного фонда растений и загрязнении природных вод азотистыми соединениями участвует не только азот удобрений, но и азот почвы. Минерализация органических азотсодержащих веществ почвы приводит к образованию и накоплению значительных количеств минерального азота почвы. Доза азотного удобрения должна быть установлена исходя из запасов общего и минерального азота, характерных для данного типа почвы; при этом также надо учитывать содержание гумуса, отношение C:N и величину дополнительно минерализованного под действием внесенных удобрений азота почвенных запасов.

Замедлению процессов минерализации и нитрификации способствует солома, растительные остатки и торф. Эффект достигается при заделке их в почву при перепашке. Под действием соломы усиливается иммобилизация азота почвы за счет микробиологической фиксации, что ведет к снижению на 30-40% газообразных потерь азота и ограничению потерь  $N-NO_3$  в результате вымывания.

На высокогумусированных почвах с повышенной нитрифицирующей способностью одним из путей снижения уровня нитратов в корневой зоне овощных культур является орошение, которое приводит к усилению

восстановительных процессов в течение короткого периода, вследствие чего усиливается денитрификация, а также обеспечивает перераспределение части нитратов в недоступные для корневой системы овощных культур слои почвы.

С целью уменьшения негативных последствий интенсивного применения минеральных азотных удобрений все большее распространение получает "альтернативный" (биологический) путь культивирования агроценозов, предусматривающий ограничение антропогенной нагрузки на систему почва-растение, включая полный или частичный отказ от использования технического азота. Расход азота в этом случае компенсируется стимулированием всех видов биологической азотфиксации, включая расширение посевов бобовых культур, и применением органических удобрений. Однако органические удобрения могут оказать более сильное воздействие на загрязнение окружающей среды нитратами по сравнению с минеральными удобрениями в связи с тем, что сроки внесения в почву труднее согласовать с потреблением их питательных веществ растениями. В условиях гумидного климата на легких, дренируемых почвах интенсивное применение органических удобрений, может привести к значительному вымыванию нитратов.

Эффективным средством снижения содержания нитратов в почве и в урожае возделываемых культур является сочетание органических удобрений (навоза) с минеральными. Необходимо также исключить случаи внесения навоза на замерзшую или заснеженную почву, добиваться обязательной заправки навоза.

## Список использованной литературы.

1. «Руководство по химическому анализу почв», Е.В. Аринушкина, 1970 г., МГУ
2. «Физико-химические методы исследования почв», Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов, 1980 г., МГУ
3. «Агрохимические методы исследования почв», А.В. Соколов, издательство «Наука», 1975 г.).
4. «Химия почв», Д.С. Орлов, 1985г., МГУ.
5. «Практикум по агрохимии» под редакцией В.Г. Минеева, издательство МГУ, 2001.-689 с.
7. «Почвоведение», И.С. Кауричев, Агропромиздат, 1989
8. «Химический анализ почв», А.А. Воробьева, издательство МГУ, 1998 г. (9 стр.).
9. «Практикум по почвоведению», И.С. Кауричев, Агропромиздат, 1986
10. «Нитраты в окружающей среде» О.А. Соколов, В.М. Семенов, В.А. Агаев, Пущино, 1990-316 с.