ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ՍՍՌՄ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՖԻԼԻԱԼԻ
ИЗВЕСТИЯ АРМЯНСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
BULLETIN of the ARMENIAN BRANCH of the ACADEMY of SCIENCES of the USSR

№ 7 (21), 1942

Г. С. Давтян

# Метод определения фосфора органических соединений почвы

В результате разложения растительных остатков, содержащих нуклеины, лецитин, нуклеопротеиды, фосфатиды и др., а также синтеза органических соединений микроорганизмами, поглощающими $P_2O_5$ из минеральных веществ, в почве, в том или ином количестве, всегда присутствует фосфор, как составная часть органического вещества и некоторых сложных органо-минеральных образований.

Поттер и Снайдер (Potter and Snyder, 1918) отмечали, что в тех слоях почвы, которые не содержат органического вещества, нет и органического фосфора.

Следовательно, органический P не обязан коллоидальной глине (как полагали прежде), если эта глина не находится в сложных соединениях того или иного характера с органическим веществом почвы.

Совершенно ясно поэтому, что органический фосфор, вместе с гумусом, связан не с механическими процессами выветривания горных пород, а с почвообразованием и биологическими процессами почвы. В почвах карбонатных и малогумусных содержание органического фосфора обычно невелико. Но в почвах, богатых гумусом, оно может достигать половины и более от валовой $P_2O_5$.

Поэтому, в ряде случаев, определение органического P представляет специальный интерес.

Вопрос этот мало разработан.

Известно несколько подходов к этой задаче. Отметим из них наиболее существенные.

А. И. Душечкин (1929) для определения органического фосфора применял аммиачную вытяжку с предварительным вытеснением из почвы поглощенного Ca при помощи HCl. Одним из недостатков этого метода является его длительность.

А. И. Душечкин и Н. Городицький (1936) предложили применить перекись водорода для отделения органических форм фосфора почвы от минеральных фосфатов.

Н. П. Карпинский и В. Б Замятина (1933) для этой же цели

применяли извлечение $P_2O_5$ многократным промыванием 0.05 *n* соляной кислоты двух навесок почвы, в одной из которых гумус предварительно окислен перекисью водорода. По разности авторы судили о содержании органического Р в почве. В принципе аналогичный метод был предложен Дикманом и Де-Турк (Dickman and De-Turk, 1933) с той разницей, что после окисления органического вещества перекисью водорода (как и без такого окисления) извлечение $P_2O_5$ производилось при помощи 0.2 n $H_2SO_4$.

Оба последних метода, основанные на правильных принципах, все же имеют некоторые существенные недостатки, главным из которых является неполное окисление Р-содержащего органического вещества перекисью водорода. Вансан (Vincent, 1937) показал, что между растворимостью гумуса и органического фосфора почвы существует прямая зависимость. В случае перехода в щелочный раствор 37.12% углерода от общего его содержания в почве одновременно оказывалось в растворе 38,6% органического фосфора от общего содержания его в этой почве. Следовательно, для полного извлечения органического фосфора необходимо также полное разрушение органического вещества почвы.

Реншал (Wrenshal и др., 1940) отмечает, что Р-содержащие органические вещества почвы химически сходны с нуклеиновыми кислотами. Однако, они отличаются особой устойчивостью даже по отношению к разлагающей деятельности почвенных микроорганизмов и явлениям гидролиза в щелочных условиях.

В исследованиях Гедройца (1931, 1932), Карпинского и Замятиной, а также Вансан обработкой почвы перекисью водорода полного разрушения органического вещества не достигалось.

В опытах Гедройца, даже в случае кипячения 5 *г* почвы с 60 и более *мл* 30%-ой перекисью водорода, остаточный гумус в окисленной почве составлял 10—12% от первоначального его содержания, а в специальном опыте Карпинского и Замятиной этот остаток достигал 19 и 22%.

Укажем еще на небольшое затруднение применения перекиси водорода (затруднение технического порядка). Это—неизбежное содержание $P_2O_5$ даже в Кальбаумской перекиси водорода. На это обстоятельство, к сожалению, часто не обращалось внимания. Правда, от $P_2O_5$ в перекиси водорода можно освободиться ее перегонкой (из 30%-ой перекиси получается 20%-ый препарат), что и предлагают Дикман и Де-Турк.

Вансан предложил метод определения органического фосфора, основанный на его улетучивании при сжигании почвы, если в ней недостаточно оснований для связывания $P_2O_5$. Во избежание этого связывания фосфорной кислоты, освобождаемой при сжигании почвы, автор предварительно выщелачивал из нее Ca и Mg обработкой 10%-ой HCl.

Валовую фосфорную кислоту, найденную в почве после ее сжи-

гания (с учетом $P_2O_5$, перешедшей в раствор при обработке 10%-ой HCl), он принимает за минеральную $P_2O_5$; вычитывая эту величину из валовой $P_2O_5$ без сжигания почвы, автор получает количество органического фосфора (выраженное в $P_2O_5$).

Не останавливаясь на оценке этого метода, сошлемся лишь на результаты его испытания Л. Е. Новоросовой (1940), показавшие значительно преуменьшенные величины органического Р. Это и понятно, ибо выщелачивание из почвы Са и Mg еще недостаточно для того, чтобы лишить ее способности фиксировать Р минерализуемого органического вещества.

Мы разработали следующий способ определения фосфора органического вещества почвы.

Принцип. Метод основан на учете разности количества $P_2O_5$, извлекаемой из почвы 0.5 n соляной кислотой, в одном случае после разрушения органического вещества сухим сжиганием с бертолетовой солью, в другом—без такой обработки.

При этом имеется в виду, что окисление органического вещества при помощи бертолетовой соли практически полное, а 0.5 n HCl, как отмечалось рядом авторов, практически не извлекает фосфора, связанного в органическом веществе почвы.

Техника. Сжигание органического вещества производится аналогично этой же операции при определении гумуса по Е. М. Мовсисяну (1936). Моментальное сжигание органического вещества достигается при помощи нагревания тщательно перемешанной смеси почвы с бертолетовой солью. Достаточно, чтобы реакция началась в какой-нибудь части этой смеси (нагревание спиртовкой), дальше она бурно протекает экзотермически. Сжигание мы производили в колбах Кьельдаля, в которых и приготовляли солянокислые вытяжки. Количество бертолетовой соли берется по тому же примерному расчету, что и при определении гумуса по Мовсисяну, т. е. тем больше, чем богаче почва гумусом.

Но при определении органического фосфора это количество может быть установлено более точно, исходя из содержания гумуса в данной почве. При этом необходим некоторый избыток $KClO_3$.

0.5 n солянокислые экстракты готовились при отношении почвы к раствору, как 1 : 20, 3-часовым взбалтыванием и немедленным фильтрованием.

Метод разрабатывался на различных образцах пяти почв из Армении: 1) Бурая, бескарбонатная, средне-суглинистая почва из с. Вагаршапат; 2) бурая, карбонатная, средне-суглинистая почва из с. Тапа-Диби; 3) горный, выщелоченный, тяжело-суглинистый чернозем с Лорийского опытного поля Арм. станции по животноводству; 4) горный, слабо-карбонатный, „каштановый чернозем", на сильно карбонатном делювии—с опытного поля селекционной станции в г. Ленинакане; 5) красновато-бурая, карбонатная, глинистая почва с Ереванского опытного поля СХИ.

При приготовлении солянокислых вытяжек в случае карбонатных образцов начальная концентрация кислоты соответственно повышалась с тем, чтобы конечная концентрация ее составляла 0.5 n. $P_2O_5$ определялось по Лоренцу.

Такие вытяжки получались как из сожженной почвы (А), так и неподвергнутой этой операции (В). Разность в содержании $P_2O_5$ в этих экстрактах (А—В) дает количество фосфора органического вещества почвы, выраженное в $P_2O_5$, что и вычисляется в $^0/_0$ от валовой $P_2O_5$ в данной почве.

Разрабатывая описанный способ, мы исследовали следующие вопросы:

1) Находятся ли полученные величины в соответствии с содержанием гумуса в почве.

2) Не переходит ли фосфор, освобождаемый из органических соединений, в минеральные соединения, не извлекаемые 0.5 n HCl. Для этой цели мы готовили вытяжки как 0.5 n HCl, так и путем прибавления к почве (в А и В) сначала небольшого об'ема 5.0 n HCl, встряхивания около 30 минут и затем доведения водой до 0.5 n.

3) Способ определения $P_2O_5$ в экстрактах. Испытывались колориметрический метод Кирсанова и весовой—Лоренца.

4) Не имеет ли место частичное улетучивание фосфора при сжигании органического вещества бертолетовой солью? Для выяснения этого вопроса сжигание почвы производилось как в присутствии MgO, так и в его отсутствии.

5) Какое значение имеет удаление $SiO_2$ перед определением $P_2O_5$? Последнее производилось как без удаления, так и после удаления $SiO_2$.

Таблица 1 отражает полученные результаты по первым четырем вопросам.

Из таблицы видно:

1) С повышением содержания гумуса в почве возрастает и количество фосфора, связанного в органических соединениях. Эта зависимость прямая, но она, в силу различного состава почвенного гумуса, не может быть одинаковой для разных почв.

2) Сравнение 5.0 n и 0.5 n HCl в момент контакта с почвой (при доведении в дальнейшем концентрации HCl в обоих случаях до 0.5 n) показало, что концентрация HCl в 0,5 n уже достаточна для растворения $P_2O_5$, освобожденной из органических соединений и связанной с почвенными основаниями.

3) Имея в виду большие количества $P_2O_5$ в солянокислых вытяжках, следует рекомендовать ее определение по Лоренцу.

Однако нужно отметить, что если при больших количествах $P_2O_5$ точность колориметрического определения ее по А. Т. Кирсанову (1932), в силу возрастания ошибки при больших разбавлениях, падает, то при малых количествах $P_2O_5$ его точность превосходит точность весового определения.

Таблица 1

$P_2O_5$ в *мг* на 100 *г* почвы (в образцах с пахотного слоя)

| №№ образцов | % гумуса | Валов. $P_2O_5$ | Концентрация HCl в момент соприкосновения с почвой (конечная с 0.5 n) | Колориметрически по Кирсанову[1] | | | | | Весовой метод Лоренца | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Без сжигания | Сжигание с $KClO_3$ | | $P_2O_5$ в органическ. веществе | То же в % от валовой | Без сжигания | Сжигание с $KClO_3$ | | $P_2O_5$ в органическ. веществе | То же в % от валовой |
| | | | | | без MgO | с MgO | | | | без MgO | с MgO | | |
| 1 | 2.0 | 213 | 5.0 | 125 | 150 | 150 | 25 | 12 | 96.0 | 139.7 | 134.3 | 43.7 | 21 |
| 2 | 1.7 | 191 | „ | 125 | 175 | 175 | 50 | 26 | 116.6 | 129.7 | 138.2 | 13.1 | 7 |
| 3 | 11.2 | 172 | „ | 15 | 125 | 125 | 110 | 64 | 15.6 | 97.6 | 102.5 | 32.0 | 48 |
| 4 | 3.9 | 101 | „ | 13 | 63 | 63 | 50 | 50 | 16.7 | 58.1 | 52.1 | 36.4 | 36 |
| 5 | (2,0) | 217 | „ | 150 | 176 | 176 | 26 | 12 | 135.5 | 154.4 | — | 18.9 | 9 |
| 1 | 2.0 | 213 | 0.5 | 125 | 166 | — | 41 | 19 | 108.6 | 146.7 | — | 38.1 | 18 |
| 2 | 1.7 | 191 | „ | 125 | 166 | — | 41 | 21 | 116.2 | 133.1 | — | 16.9 | 9 |
| 3 | 11.2 | 172 | „ | 5 | 125 | — | 120 | 70 | 7.2 | 97.5 | — | 90.3 | 53 |
| 4 | 3.0 | 101 | „ | 15 | 66 | — | 51 | 50 | 20.2 | 58.0 | — | 37.8 | 37 |
| 5 | (2.0) | 217 | „ | 150 | 166 | — | 16 | 7 | 108.5 | 145.4 | — | 36.9 | 17 |

[1] Определение в двух повторениях.

4) Окисление органического вещества бертолетовой солью в присутствии и отсутствии MgO показало, что нет опасности улетучивания $P_2O_5$. Количество почвенных оснований очевидно достаточно для связывания освобождаемой из органического вещества $P_2O_5$.

В таблице 2 приводятся результаты определения $P_2O_5$ в 0.5 n HCl вытяжках из ряда образцов с удалением и без удаления $SiO_2$. Данные, приведенные в этой таблице, показывают, что влияние удаления $SiO_2$ в этих вытяжках не превосходит точность самого определения $P_2O_5$, и поэтому оно не имеет существенного значения.

Таким образом, при помощи описанного способа можно производить определение фосфора органического вещества с точностью, достаточной для практических целей и находящейся в пределах точности определения самой $P_2O_5$.

Таблица 2

$P_2O_5$ в *мг* на 100 *г* почвы 0.5 n HCl вытяжках (по Лоренцу)

| № № образцов | Без сжигания | | После сжигания $KClO_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Без удаления $SiO_2$ | После удаления $SiO_2$ | Без удаления $SiO_2$ | После удаления $SiO_2$ |
| 11 | 49,6 | 47,6 | 56,4 | 51,9 |
| 17 | 79,8 | 77,5 | 88,1 | 84,6 |
| 21 | 80,9 | 81,7 | 75,4 | 74,6 |
| 22 | 199,3 | 193,6 | 230,4 | 216,7 |
| | 182,1 | 195,0 | 213,0 | 224,9 |
| | 190,7 | 194,3 | 221,7 | 220,8 |
| 23 | 219,6 | 235,0 | 231,4 | 230,7 |
| 24 | 7,9 | 7,6 | 79,1 | 76,2 |
| 25 | 21,1 | 19,0 | 35,9 | 56,4 |

Настоящая работа выполнена автором в агрохимической лаборатории Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева Академии наук СССР. Анализы были произведены В. Б. Мацкевич, которой автор выражает благодарность.

## РЕЗЮМЕ

Разработан способ определения фосфора органических соединений в почве.

Метод основан на учете разности в количестве $P_2O_5$, извлекаемой из почвы 0.5 n соляной кислотой, в одном случае после разрушения органического вещества сжиганием бертолетовой солью, в другом—без сжигания.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Гедройц, К. К.* (1931).—Действие перекиси водорода на почву. „Удобр. и урож." № 9, стр. 814—27.

2. *Гедройц, К. К.* (1932).—Химический анализ почвы. Изд. 3. Москва.

3. *Dicman, S. R.* and *De-Turk E. E.* (1938).—A method for determination of the organic phosphorus of soils. Soil. Sci., 45, 1.

4. *Душечкин А. И.* (1929)—Формы фосфора в почве и отзывчивость почв на фосфатное удобрение. „Удобр. и урож." № 4.

5. *Душечкин, А. И.* и *Городицький, И.* (1936).—Действие перекиси водорода на почву, как метод разделения органических форм фосфора от минеральных. Тр. Н.—Иссл. ин-та почвовед. и химизации, Киев, стр. 4—14.

6. *Карпинский, Н. П.* и *Замятина, В. В.* (1933).—Фосфорная кислота, связанная с органическим веществом почвы. Тр. ВИУА, вып. 2. Физ.-химия почвы, I, стр. 133—47.

7. *Кирсанов, А. Т.* (1932).—Упрощенное химическое определение потребности почв в фосфорнокислых удобрениях. Бюлл. Ленингр. Отд. ВИУА, в. 38, стр. 1—31.

8. *Мовсисян, Е. М.* (1936).—Новый метод определения гумуса. Хим. Соц. Зем., 7—8, стр. 173—82.

9. *Новороссова, Л. Е.* (1940).—Испытание метода Vincent для определения органического фосфора в почве (рукописный материал).

10. *Potter, R. S.* and *Snyder, R. S.* (1918).—The organic phosphorus of soil. Soil Sci. 6, 4, 321—32.

11. *Vincent. V.* (1937).—Combinaisons organiques du phosph. des sols acides assimilation par les végétants. Dix-cept-me: Congr. de chimie industrielle, Paris, Compt-rend. 11. p. p. 861—76 (перевод—рукопись Б. А. Ганжа).

12. *Wrenshal, G. L., Dyer W. I.* and *Smith, G. R.* (1940).—Recent studies on the nature of soil organic phosphorus. Scient. Agr., v. XX, № 5, 266—71.



Армянский филиал Академии наук СССР
Биологический институт



**Դ. Ս. Դավթյան**


# ՀՈՂԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖՈՍՖՈՐԻ ՔԱՆԱԿԸ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՄԵԹՈԴ

## ԱՄՓՈՓՈՒՄ


*1. Մշակված է հողի օրգանական միացությունների ֆոսֆորի քանակական որոշման մեթոդ։*

*2. Այդ որոշման մեթոդը հիմնված է հողից երկու 0,5 n աղաթթվային էքստրակտների մեջ* $P_2O_5$*-ի պարունակության տարբերության հաշվառման վրա, ընդ որում այդ էքստրակտները պատրաստվում են մի դեպքում հողի այնպիսի նմուշից, որի մեջ օրգանական նյութերը նախօրոք քայքայվել են բերտոլետյան աղով այրելու միջոցով, իսկ մյուս դեպքում՝ նույն հողի մի երկրորդ նմուշից, առանց նրա օրգանական նյութերն այրելու։*

G. S. Davtyan

## *The method of determining phosphorus of organic compounds in the soil*

S u m m a r y

1. A way of quantitive determination of phosphorus of organic compounds in the soil has been worked out.

2. The method of this determination is based on calculation of difference in quantity of $P_2O_5$ extracted from the soil by 0,5 n. hydrochloric acid in one case after the decomposition of organic substance by burning with potassium chlorate, in the other—without burning it.