



ВЛИЯНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОДВИЖНОГО ФОСФОРА В ПОЧВАХ

© 2022 Т. В. Нечаева 

ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, проспект Академика Лаврентьева, 8/2, г. Новосибирск, 630090, Россия. E-mail: nechaeva@issa-siberia.ru

Цель исследования: сравнить результаты определения содержания подвижного фосфора в почвах при использовании двух способов подготовки калибровочных растворов (включая эталонный и рабочий) для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе или дистиллированной воде.

Место и время проведения. Лабораторно-аналитические исследования почв проведены в 2021 году. Содержание подвижного фосфора определено в 54 образцах, отобранных в 2018-2020 гг. из полнопрофильных почвенных разрезов, в том числе: чернозёма оподзоленного (Luvic Greyzemic Chernozem) и луговато-чернозёмной оподзоленной почвы (Luvic Greyzemic Chernozem Colluvic) в Тогучинском районе Новосибирской области (НСО), чернозёма выщелоченного (Luvic Chernozem) в Искитимском районе НСО и Павловском районе Алтайского края. Почвенные образцы отобраны на целинном, пахотном и залежном участках.

Методы. Почвенные образцы проанализированы на содержание подвижного фосфора по методу Чирикова в модификации ЦИНАО, основанного на извлечении фосфатов 0,5 М раствором уксусной кислоты при соотношении почва : экстрагент 1:25, но с двумя способами подготовки калибровочных растворов (включая эталонной и рабочий) для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе или дистиллированной воде.

Основные результаты. Результаты определения содержания подвижного фосфора в почвах зависели от способа подготовки калибровочных растворов для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе значения были в среднем в 1,1 раза ниже, чем на дистиллированной воде. Различия средних были статистически достоверны ($p < 0,01$) во всех исследованных почвах, независимо от того, целина это, пащия или залежь.

Заключение. Все калибровочные растворы (включая эталонный и рабочий) для построения шкалы на фосфор должны быть как можно ближе по химическому составу к исследуемым вытяжкам, то есть готовить их лучше всего на том же экстрагирующем растворе, что и почвенные вытяжки. В то же время исследователь должен строго придерживаться хода анализа, прописанного в конкретной методике. Поэтому необходимо обращать внимание на тонкости проведения почвенно-агрохимических анализов, изучать свойства и режимы почв по единым методикам, особенно при выполнении многолетних опытов или мета-анализа данных нескольких исследований.

Использование аттестованных стандартных образцов (СО) почв с известным химическим составом является одним из необходимых условий для контроля качества определений. Подготовка собственной серии контрольных образцов почв достаточно большого объёма и их включение в анализы позволяет сокращать количество аналитических повторностей и экономить СО, особенно при проведении массовых почвенно-агрохимических исследований.

Ключевые слова: чернозём; подвижный фосфор; эталонный раствор; рабочий раствор; калибровочный график; фотоколориметрический метод; целина; пащия; залежь; аттестованный стандартный образец

Цитирование: Нечаева Т.В. Влияние калибровочных растворов на результаты определения содержания подвижного фосфора в почвах // Почвы и окружающая среда. 2022. Том 5. №4. e187. DOI: [10.31251/pos.v5i4.187](https://doi.org/10.31251/pos.v5i4.187)

ВВЕДЕНИЕ

Фосфор – незаменимый элемент питания растений, контролирующий практически все биохимические процессы их жизнедеятельности и имеющий важное значение в формировании высоких урожаев сельскохозяйственных культур. Фосфор входит в состав почвенных минеральных, органических и органоминеральных соединений, соотношение между которыми определяет фосфатное состояние почв и уровень их плодородия (Аринушкина, 1970; Ильин, 1985; Кидин, 2008; Копосов, 2011; Агрохимия ..., 2019; и др.).

Эффективное плодородие почв в отношении фосфора определяется запасом его подвижных форм (растворимых фосфатов). К этой группе относятся различные формы почвенных фосфатов, находящихся в динамическом равновесии «твёрдая фаза почвы \leftrightarrow раствор». Степень доступности растениям подвижных фосфатов зависит от свойств почвы, вида выращиваемых культур, сезонной динамики водного, воздушного и теплового режимов почвы, её биологической активности, применяемых удобрений и других факторов (Практикум по агрохимии, 2001).

Одним из основных методов исследования фосфора как в почвенных, так и в растительных образцах является *фотокolorиметрическое* определение содержания ортофосфорной кислоты. Ортофосфат (PO_4^{3-}) в слабокислой среде при определённой концентрации ионов водорода образует с молибденом фосфорно-молибденовую гетерополикислоту, окрашенную в жёлтый цвет. При добавлении восстановителя к раствору этого комплекса, входящий в него шестивалентный молибден частично восстанавливается с образованием фосфорно-молибденовой сини, окрашивающей раствор в голубой или синий цвет: по интенсивности окраски определяют содержание фосфора в исследуемых образцах. При этом следует подбирать такие условия анализа, при которых восстанавливался бы молибден, связанный с фосфором, и не восстанавливалась бы остальная часть молибдена, находящаяся в растворе в избытке. Это достигается определённым соотношением реактивов: минеральной кислоты (серной, соляной, хлорной), молибденовокислого аммония и восстановителя в виде хлористого олова, аскорбиновой кислоты, сернокислого гидразина и других (Аринушкина, 1970; Теория и практика ..., 2006; Агрохимия ..., 2019; и др.).

Анализ литературы по методам определения подвижного фосфора в почвах показал, что нет единого мнения о подготовке эталонного (стандартного, образцового, исходного, основного) и рабочего растворов на фосфор, а также шкалы (серии) растворов сравнения для построения калибровочного графика (далее – шкалы на фосфор): на экстрагирующем растворе или на дистиллированной воде ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$)? В одних источниках указано, что эталонный и рабочий растворы, шкалу на фосфор необходимо готовить путём соответствующего разведения в $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (Аринушкина, 1970: С. 222-224, 334; Теория и практика ..., 2006: С. 186, 314; Агрохимия ..., 2019: С. 245); в других – эталонный и рабочий растворы готовят на $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$, однако в серию растворов сравнения для построения шкалы на фосфор добавляют экстрагирующий раствор в количестве, соответствующем объёму аликвоты почвенной вытяжки (Радов и др., 1978: С. 162-163; Практикум ..., 2005: С. 68-73; Копосов, 2011: С. 252-262). В третьих источниках сказано, что эталонный раствор готовят на $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$, а шкалу на фосфор – на экстрагирующем растворе (Фомин Г.С., Фомин А.Г., 2001: С. 128); в четвертых – все растворы (включая эталонный и рабочий) для шкалы на фосфор готовят путём разведения в соответствующем методу экстрагирующем растворе (Радов и др., 1978: С. 168-169; Ганжара и др., 2002: С. 73, 76-78; ГОСТ 26204-91; Копосов, 2011: С. 266-267; Frank et al., 2011). В Практикуме по агрохимии (2001) приведены различные способы подготовки калибровочных растворов в зависимости от метода определения подвижного фосфора в почвах: по Чирикову, например, для этих целей используют $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (С. 171), а по Чирикову в модификации ЦИНАО – экстрагирующий раствор (С. 172). Как же поступить исследователю при таком разнообразии способов подготовки калибровочных растворов для шкалы на фосфор?

Считаем, что все калибровочные растворы (включая эталонный и рабочий) для построения шкалы на фосфор должны быть *как можно ближе по химическому составу к исследуемым вытяжкам*; следовательно, готовить их лучше всего *на том же экстрагирующем растворе, что и почвенные вытяжки*. Данное утверждение будет справедливо для любого химического элемента. В то же время исследователь должен *чётко придерживаться хода анализа, прописанного в конкретной методике*. При этом ему не обязательно использовать только методы, описанные в ГОСТах, если речь идёт про научно-исследовательские изыскания. Стоит также добавить, что в одной лаборатории могут быть одновременно использованы различные методы определения подвижного фосфора в почвах, поэтому с целью унификации готовится единый эталонный раствор на фосфор, например, только на $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$. Тогда возникает вопрос: будут ли существенны различия в результатах по содержанию подвижного фосфора в почвах с учётом двух способов подготовки калибровочных растворов для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе или на $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$? В литературных источниках ответ на данный вопрос найти не удалось, поэтому решили провести собственное исследование.

Цель работы – сравнить результаты определения содержания подвижного фосфора в почвах при использовании двух способов подготовки калибровочных растворов (включая эталонный и рабочий) для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе или дистиллированной воде.

МАТЕРИАЛА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проанализировали 54 образца в двукратной аналитической повторности, отобранных в 2018-2020 гг. из полнопрофильных почвенных разрезов, расположенных на территории Новосибирской области (НСО) и Алтайского края, в том числе:

(1) Чернозём оподзоленный (Классификация ..., 1977), что соответствует чернозёму глинисто-иллювиальному элювирированному (Полевой определитель..., 2008) либо Luvic Greyzemic Chernozem (Siltic) по классификации IUSS Working Group WRB (2014, далее – WRB, 2014). Образцы отобраны через каждые 10 см до полуметровой глубины на целине, пахотном несмытом и слабосмытом участках в Тогучинском районе НСО. Верхний 0-50 см слой почв характеризовался от слабокислой до нейтральной реакцией среды с варьирование pH водной суспензии ($pH_{\text{вод}}$) от 6,3 до 6,5. Вскипание от 10%-ной HCl бурное с глубины 120 см на целине; с глубины 87 и 103 см – на несмытом и слабосмытом участках.

(2) Луговато-чернозёмная оподзоленная намытая почва (Классификация ..., 1977), что соответствует агростратозёму тёмногумусовому на агрочернозёме глинисто иллювиальном (Полевой определитель..., 2008) либо Luvic Greyzemic Chernozem Colluvic (Siltic) (WRB, 2014). Образцы отобраны через каждые 10 см до глубины 90 см и далее из слоя 90-130 см на пахотном намытом участке в Тогучинском районе НСО. Реакция среды в слое 0-130 см варьировала от слабокислой до нейтральной ($pH_{\text{вод}} = 6,4-6,6$), карбонаты отсутствовали до глубины 300 см.

(3) Чернозём выщелоченный (Классификация ..., 1977), что соответствует чернозёму глинисто-иллювиальному тёмноязыковатому (Полевой определитель..., 2008) либо Luvic Chernozem (Siltic) (WRB, 2014). Образцы отобраны из слоя 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 и 30-40 см на целине, пахотном и залежном участках в Искитимском районе НСО. Верхний 0-40 см слой почв характеризовался от кислой до нейтральной реакцией среды: на целине значения $pH_{\text{вод}}$ составили 5,96-6,76, на пахотном и залежном участках – 6,70-7,14 и 5,25-6,74. Вскипание от 10%-ной HCl бурное с глубины 95 см на целине; с 60 и 86 см – на пахотном и залежном участках.

(4) Чернозём выщелоченный (Классификация ..., 1977), что соответствует чернозёму глинисто-иллювиальному тёмноязыковатому (Полевой определитель..., 2008) либо Luvic Chernozem (Siltic) (WRB, 2014). Образцы отобраны из слоя 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 и 30-40 см на целине, пахотном и залежном участках в Павловском районе Алтайского края. Реакция среды в слое 0-40 см почв варьировала от слабокислой до нейтральной: на целине значения $pH_{\text{вод}}$ составили 5,99-6,64, на пахотном и залежном участках – 6,41-6,93 и 7,19-7,56. Вскипание от 10%-ной HCl бурное с глубины 90 см на целине; с 56 и 58 см – на пахотном и залежном участках.

С более подробным морфологическим описанием полнопрофильных разрезов почв (1)-(2) и их свойствами можно познакомиться в путеводителе (Смоленцева и др., 2018).

В каждую партию был включён контрольный образец (КО), отобранный в Тогучинском районе НСО из пахотного горизонта (0-30 см) тёмно-серой лесной среднесмытой почвы (Классификация ..., 1977), что соответствует агротёмносерой элювирированной почве (Полевой определитель..., 2008) либо Luvic Greyzemic Phaeozem (Siltic) (WRB, 2014). Пахотный горизонт характеризовался кислой реакцией среды ($pH_{\text{вод}} = 5,09$). Почва в достаточно большом объёме была подготовлена в качестве КО осенью 2019 г. и используется во время проведения массовых определений в лаборатории агрохимии ИПА СО РАН. Также в анализы периодически включают аттестованные стандартные образцы (СО) почв с известным содержанием подвижного фосфора, что является одним из необходимых условий контроля качества определений. Результаты по анализу СО почв и сравнение с паспортными данными представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание подвижного фосфора в аттестованных стандартных образцах почв

Стандартный образец (СО)	Подвижный фосфор, мг P_2O_5/kg^*	
	аттестованное ¹	рассчитанное ²
САЧВП-05/2	485 ± 73	481 ± 58
САЧВП-06/8	65,9 ± 7,9	66,0 ± 8,0
САЧВП-05/7	93,0 ± 11,0	93,0 ± 17,0

Примечание.

* – фосфор в почвах определен по методу Чирикова в модификации ЦИНАО в соответствии с ГОСТ 26204-91. Приведены: 1 – аттестованные значения и их абсолютные погрешности при двусторонней доверительной вероятности $P=0,95$ в соответствии с паспортными данными к СО; 2 – рассчитанные в лаборатории агрохимии ИПА СО РАН.

Методы определения подвижных (усвояемых, легкорастворимых) фосфатов в почвах отличаются между собой, прежде всего, выбором экстрагента (реактива) для получения соответствующей вытяжки. На кислых и слабокислых почвах, как правило, применяют кислотные вытяжки и различные буферные смеси с исходным рН в пределах 1-5, а на карбонатных почвах – буферные смеси с рН 3,2-5,0 и щелочные вытяжки с рН 8,5-11,0 (Практикум по агрохимии, 2001). Например, метод Чирикова в модификации ЦИНАО в соответствии с ГОСТ 26204-91 (далее – метод Чирикова), используемый в нашей работе, основан на извлечении фосфатов из почвы 0,5 н. (= 0,5 М) раствором уксусной кислоты (CH_3COOH) при соотношении почва : экстрагент 1 : 25. В вытяжку переходят фосфаты кальция и частично фосфаты алюминия и железа. Метод Чирикова принят стандартным для чернозёмов, серых лесных и других почв степной и лесостепной зон, но не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты (ГОСТ 26204-91; Практикум..., 2005). В исследованных и вышеописанных почвах содержание подвижного фосфора определено в горизонтах, не содержащих карбонаты.

Для проведения анализа взвешивали на технических весах 4 г воздушно-сухой почвы (предварительно измельчённой и просеянной через сито с диаметром ячеек 1 мм) и помещали в конические колбы объёмом 250-300 мл. К навескам приливали по 100 мл экстрагирующего раствора (0,5 М CH_3COOH), взбалтывали на ротаторе в течение 1 ч и оставляли на 18-20 ч. Затем почвенную суспензию взбалтывали вручную и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Из почвенных вытяжек отбирали стеклянной пипеткой аликвоту 5 мл в конические колбы объёмом 100 мл, прибавляли 45 мл окрашивающего раствора и через 10 минут фотометрировали на приборе КФК-3-«ЗОМЗ» (РФ) в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм и при длине волны 710 нм. Расчет содержания подвижного фосфора в почвенных образцах выполнили на элемент и выразили в мг на 1 кг воздушно-сухой массы (мг Р/кг).

Для построения шкалы на фосфор готовили две серии калибровочных растворов (включая эталонный и рабочий): (I) на экстрагирующем растворе в соответствии с ГОСТ 26204-91; (II) на дистиллированной воде.

Концентрация фосфора в растворах сравнения при построении шкалы должна быть в диапазоне 0,001-0,010 г P_2O_5 /л. Для этого стеклянной пипеткой отбирали от 0,5 до 5 мл эталонного раствора (с содержанием 0,1 мг P_2O_5 /мл) в мерные колбы объёмом 50 мл, доводили до метки экстрагирующим раствором (0,5 М CH_3COOH) или $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$. Из полученных растворов сравнения отбирали стеклянной пипеткой аликвоту 5 мл и помещали в конические колбы объёмом 100 мл, прибавляли 45 мл окрашивающего раствора и через 10 минут фотометрировали.

Статистическую обработку экспериментальных данных по содержанию подвижного фосфора в почвах с двумя способами подготовки калибровочных растворов для шкалы на фосфор (на экстрагирующем растворе или на $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$) провели методом дисперсионного анализа. За Контроль («Контр.» в табл. 2-6) взяты данные, полученные со шкалой на фосфор на экстрагирующем растворе. Рассчитали среднее арифметическое значение (M), стандартное отклонение (s), вероятность ошибки (p), наименьшую существенную разницу (НСР) на уровне значимости 5 и 1% ($\alpha = 0,05$ и $0,01$, что соответствует обычному и строгому эксперименту) с использованием пакета программ Microsoft Office Excel 2010 и прикладной статистики SNEDECOR V. 5.80 (Сорокин, 2012).

Относительные отклонения между результатами с двумя шкалами на фосфор (I или II, см. табл. 2-6) рассчитывали по формуле: $A = 2 \times (P_1 - P_2) / (P_1 + P_2) \times 100$, где P_1 и P_2 – больший и меньший результат соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех почвенных образцах данные по содержанию подвижного фосфора зависели от способа подготовки калибровочных растворов для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе (0,5 М CH_3COOH) значения были в среднем в 1,1 раза ниже, чем на дистиллированной воде (см. табл. 2-5). Относительные отклонения имели близкие значения во всех исследованных почвах и варьировали от 11,5 до 12,6%. Результаты статистической обработки экспериментальных данных показали, что различия средних достоверны ($p < 0,01$) во всех исследованных почвах НСО и Алтайского края, независимо от того, целина это, пашня или залежь. Следовательно, можно сделать вывод, что необходимо обращать внимание на тонкости проведения почвенно-агрохимических анализов, изучать свойства и режимы почв по единым методикам, особенно при выполнении долгосрочных исследований.

Таблица 2

Содержание подвижного фосфора в чернозёме оподзоленном Тогучинского района НСО (Партия 1) со шкалой на экстрагирующем растворе (I) или воде (II), мг P/кг

Слой, см	Целина				Несмытая пахотная почва				Слабосмытая пахотная почва			
	I	II	Отклонения ¹		I	II	Отклонения		I	II	Отклонения	
			абс.	отн.			абс.	отн.			абс.	отн.
0-10	36,0	40,7	+4,7	12,3	32,4	36,7	+4,3	12,4	35,5	40,2	+4,7	12,3
10-20	33,4	37,9	+4,4	12,4	30,3	34,4	+4,1	12,5	31,9	36,1	+4,2	12,5
20-30	32,9	37,3	+4,4	12,4	28,3	32,1	+3,8	12,6	28,3	32,1	+3,8	12,6
30-40	29,8	33,8	+4,0	12,6	34,5	39,0	+4,5	12,4	28,3	32,1	+3,8	12,6
40-50	36,0	40,7	+4,7	12,3	39,6	44,8	+5,2	12,2	35,0	39,6	+4,6	12,3
Результаты статистической обработки экспериментальных данных ²												
М	33,6	38,1	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		33,0	37,4	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		31,8	36,0	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)	
Различия	Контр.	4,5*			Контр.	4,4*			Контр.	4,2*		
s	2,6	2,9			4,4	4,9			3,5	3,9		
n	5	5			5	5			5	5		
НСР	0,38 (5%) 0,62 (1%)				0,64 (5%) 1,06 (1%)				0,51 (5%) 0,85 (1%)			
p	0,0000		0,0000		0,0000							

Примечание (здесь и далее в табл. 3-6).

1 – Отклонения рассчитаны в абсолютных (абс., мг P/кг) и относительных (отн., %) величинах. 2 – Представлены результаты дисперсионного анализа по сравнению данных с двумя способами подготовки растворов для шкалы на фосфор (I или II): М – среднее арифметическое значение (мг P/кг); s – стандартное отклонение (мг P/кг); n – размер выборки; p – вероятности ошибки; НСР – наименьшая существенная разница на уровне значимости 5 и 1% (мг P/кг). Контр. – Контроль. * – Разница превышает НСР (5%).

Таблица 3

Содержание подвижного фосфора в луговато-чернозёмной пахотной намытой почве Тогучинского района НСО (Партия 1) со шкалой на экстрагирующем растворе (I) или воде (II), мг P/кг

Параметры сравнения	Слой, см									
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-90	90-130	
Шкала I	97,6	90,9	75,4	64,0	67,6	72,8	71,7	75,4	87,8	
Шкала II	109,6	102,0	84,7	72,0	76,0	81,8	80,7	84,7	98,6	
Отклонения: абс.	+12,0	+11,2	+9,3	+8,0	+8,4	+9,0	+8,9	+9,3	+10,8	
отн.	11,5	11,6	11,7	11,8	11,7	11,7	11,7	11,7	11,6	
Результаты статистической обработки экспериментальных данных										
Шкала	М	Различия	s	n	НСР	p	Вывод			
I	78,1	Контр.	11,4	9	1,03 (1%)	0,0000	Различия средних достоверны ($p < 0,01$)			
II	87,8	9,7*	12,7	9	1,49 (5%)					

Таблица 4

Содержание подвижного фосфора в чернозёме выщелоченном Искитимского района НСО (Партия 2) со шкалой на экстрагирующем растворе (I) или воде (II), мг P/кг

Слой, см	Целина				Пашня				Залежь			
	I	II	Отклонения		I	II	Отклонения		I	II	Отклонения	
			абс.	отн.			абс.	отн.			абс.	отн.
0-5	61,2	69,4	+8,2	12,6	95,3	108,0	+12,7	12,5	74,8	84,8	+10,0	12,5
5-10	51,4	58,4	+7,0	12,7	102,3	115,9	+13,6	12,5	81,5	92,4	+10,9	12,5
10-20	55,3	62,8	+7,5	12,6	108,2	122,5	+14,4	12,5	74,8	84,8	+10,0	12,5
20-30	66,6	75,5	+8,9	12,6	98,4	111,5	+13,1	12,5	82,5	93,5	+11,0	12,5
30-40	79,4	90,0	+10,6	12,5	137,4	155,6	+18,2	12,4	94,8	107,4	+12,6	12,5
Результаты статистической обработки экспериментальных данных												
М	62,8	71,2	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		108,3	122,7	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		81,7	92,6	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)	
Различия	Контр.	8,4*			Контр.	14,4*			Контр.	10,9*		
s	10,9	12,4			17,0	19,2			8,2	9,3		
n	5	5			5	5			5	5		
НСР	1,74 (5%) 2,89 (1%)				2,75 (5%) 4,56 (1%)				1,33 (5%) 2,21 (1%)			
p	0,0002		0,0001		0,0000							

Таблица 5

Содержание подвижного фосфора в чернозёме выщелоченном Павловского района Алтайского края (Партия 3) со шкалой на экстрагирующем растворе (I) или воде (II), мг P/кг

Слой, см	Целина				Пашня				Залежь			
	I	II	Отклонения		I	II	Отклонения		I	II	Отклонения	
			абс.	отн.			абс.	отн.			абс.	отн.
0-5	79,4	89,5	+10,1	12,0	104,3	117,7	+13,4	12,1	119,3	134,8	+15,4	12,1
5-10	106,6	120,8	+14,2	12,5	108,1	122,3	+14,2	12,4	218,1	246,7	+28,6	12,3
10-20	72,3	81,8	+9,5	12,3	49,5	55,9	+6,4	12,2	188,3	212,9	+24,6	12,3
20-30	75,8	85,8	+9,9	12,3	33,3	37,6	+4,2	12,0	109,7	124,3	+14,6	12,5
30-40	134,9	152,7	+17,9	12,4	82,0	92,8	+10,8	12,3	81,0	91,6	+10,6	12,3
Результаты статистической обработки экспериментальных данных												
М	93,8	106,1	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		75,5	85,3	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)		143,3	162,1	Вывод: различия средних достоверны ($p < 0,01$)	
Различия	Контр.	12,3*			Контр.	9,8*			Контр.	18,8*		
s	26,7	30,3			33,1	37,5			57,4	65,0		
n	5	5			5	5			5	5		
НСР	4,52 (5%) 7,49 (1%)				5,41 (5%) 8,97 (1%)				9,35 (5%) 15,51 (1%)			
p	0,0016		0,0073		0,0051							

Наличие аттестованных стандартных образцов, будь то почвенные, растительные или иные (в зависимости от специфики исследований) с известным химическим составом, является одним из необходимых условий для контроля качества анализов в учреждениях науки и высшего образования, в аккредитованных лабораториях и других организациях. В то же время, приобретение СО – достаточно затратное мероприятие. Поэтому подготовка собственной серии контрольных образцов почв достаточно большого объёма и их включение в анализы позволяет сокращать количество аналитических повторностей и экономить СО.

В пахотном горизонте (0-30 см) тёмно-серой лесной среднесмытой почвы, подготовленной в качестве контрольного образца, данные по содержанию подвижного фосфора были достаточно близкими между тремя партиями, проведёнными в разное время (табл. 6). Это подтверждает хорошую воспроизводимость результатов анализа по определению подвижного фосфора в почвах методом Чирикова. Результаты статистической обработки экспериментальных данных КО показали, что различия средних достоверны ($p < 0,01$).

Таблица 6

Содержание подвижного фосфора в контрольном образце почвы** (Партии 1-3) со шкалой на экстрагирующем растворе (I) или воде (II), мг P/кг

Слой, см	Партия 1				Партия 2				Партия 3			
	I	II	Отклонения		I	II	Отклонения		I	II	Отклонения	
			абс.	отн.			абс.	отн.			абс.	отн.
0-30	145,2	162,8	+17,5	11,4	143,3	162,3	+19,0	12,4	148,5	168,1	+19,6	12,4
Результаты статистической обработки экспериментальных данных												
Шкала	М	Различия	s	n	НСР	p	Вывод					
I	145,7	Контр.	2,6	3	2,55 (5%)	0,0010	Различия средних достоверны ($p < 0,01$)					
II	164,4	18,7*	3,2	3	5,88 (1%)							

Примечание.

** – в каждую партию включён контрольный образец почвы, подготовленный в достаточно большом объёме (измельчён и просеян через сито с диаметром ячеек 1 мм) с целью дополнительного контроля качества определений во время проведения массовых анализов в лаборатории агрохимии ИПА СО РАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования показали, что результаты определения содержания подвижного фосфора в почвах зависят от способа подготовки калибровочных растворов (включая эталонный и рабочий) для шкалы на фосфор: на экстрагирующем растворе значения были в среднем в 1,1 раза ниже, чем на дистиллированной воде. Различия средних статистически достоверны ($p < 0,01$) во всех изученных почвах Новосибирской области и Алтайского края, независимо от того, целина это, пашня или залежь.

Все калибровочные растворы (включая эталонный и рабочий) для построения шкалы на фосфор должны быть как можно ближе по химическому составу к исследуемым вытяжкам, то есть готовить их лучше всего на том же экстрагирующем растворе, что и почвенные вытяжки. Необходимо обращать внимание на тонкости проведения почвенно-агрохимических анализов, изучать свойства и режимы почв по единым методикам, особенно при выполнении многолетних опытов или мета-анализа данных нескольких исследований.

Использование аттестованных стандартных образцов (СО) почв с известным химическим составом является одним из необходимых условий для контроля качества анализов. Подготовка собственной серии контрольных образцов почв достаточно большого объема и их включение в анализы позволяет сокращать количество аналитических повторностей и экономить СО, особенно при проведении массовых почвенно-агрохимических исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам ИПА СО РАН – Бугровской Г.А. за помощь в проведении лабораторно-аналитических работ; Смоленцевой Е.Н. – за предоставленные образцы чернозёма выщелоченного, отобранные в Новосибирской области и Алтайском крае и их общую характеристику; Наумовой Н.Б. – за консультации по статистической обработке данных и помощь в переводе. Автор также признателен рецензентам и другим сотрудникам ИПА СО РАН за советы и замечания, высказанные при обсуждении материалов рукописи, учёт которых позволил улучшить качество работы.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПА СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700309-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агрохимия: теория и практика исследований*: учеб. метод. пособие / Н.А. Мартынова, С.Г. Швецов. Иркутск: Издательство ИГУ, 2019. 301 с.
2. Аринушкина Е.В. *Руководство по химическому анализу почв*. Издание 2-е, перераб. и доп. М.: Издательство Московского университета, 1970. 487 с.
3. *ГОСТ 26204-91*. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО. Москва: Издательство стандартов, 1992. 6 с.
4. Ильин В.Б. *Элементный химический состав растений*. Новосибирск: Наука, 1985. 128 с.
5. Кидин В.В. *Основы питания растений и применение удобрений*: учеб. пособие. Ч. I. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2008. 415 с.
6. *Классификация и диагностика почв СССР* / Составители: В.В. Егоров, В.М. Фридланд, Е.Н. Иванова, Н.Н. Розова, В.А. Носин, Т.А. Фриев. М.: Колос, 1977. 224 с.
7. Копосов Г.Ф. *Определение в почвах содержания азота, фосфора и калия*: учеб.-метод. пособие. Казань: Казан. ун-т, 2011. 362 с.
8. *Практикум по агрохимии*: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
9. *Практикум по агрохимическому анализу почв*: учеб. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2005. 88 с.
10. Ганжара Н.Ф., Борисов Б.А., Байбеков Р.Ф. *Практикум по почвоведению*. Под ред. д.б.н., проф. Н.Ф. Ганжары. М.: Агроконсалт, 2002. 280 с.
11. *Полевой определитель почв*. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
12. Радов А.С., Пустовой И.В., Корольков А.В. *Практикум по агрохимии*. Под общ. ред. А.С. Радов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Колос, 1978. 351 с.
13. Смоленцева Е.Н., Чумбаев А.С., Соколов Д.А., Соколова Н.А. *Почвы Предалатайской лесостепной провинции Западной Сибири (на примере Буготакского мелкосопочника)*: Путеводитель полевой почвенной экскурсии Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 50-летию Института почвоведения и агрохимии СО РАН, «Почвы в биосфере» / под ред. Б.А. Смоленцева. Томск: Издательский дом ТГУ, 2018. 50 с.
14. Сорокин О.Д. *Прикладная статистика на компьютере*. 2-е изд. Новосибирск, 2012. 282 с.
15. *Теория и практика химического анализа почв* / Под ред. Л.А. Воробьевой М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
16. Фомин Г.С., Фомин А.Г. *Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам*. Справочник. М.: Издательство «Протектор», 2001. 304 с.
17. Frank K., Beegle D., Denning J. Phosphorus. In Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region. *North Central Regional Research Publication. 2011. No. 221 (Revised). P. 21–30.*

18. *IUSS Working Group WRB*. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome, 2014, update 2015. 181 p.

Поступила в редакцию 17.10.2022

Принята 09.12.2022

Опубликована 19.12.2022

Сведения об авторе:

Нечаева Таисия Владимировна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории агрохимии ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск, Россия), nechaeva@issa-siberia.ru

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи



Статья доступна по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

INFLUENCE OF CALIBRATION SOLUTIONS ON THE RESULTS OF AVAILABLE PHOSPHORUS MEASUREMENT IN SOILS

© 2022 T. V. Nechaeva 

Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. E-mail: nechaeva@issa-siberia.ru

The aim of the study was to compare soil available phosphorus content as determined in a range of diverse soils using calibration solutions prepared with the extractant used for soil samples or distilled water.

Location and time of the study. Soil chemical analyses were performed in 2021 with 54 soil samples collected in 2018-2020 of the podsolised chernozem (Luvic Greyzemic Chernozem) and meadow-chernozemic podsolised soil (Luvic Greyzemic Chernozem Colluvic) in the Toguchin district of the Novosibirsk region, Russia, and leached chernozem (Luvic Chernozem) in the Iskitim district of the same region and Pavlovsky district in Altaisky krai, Russia. The samples were collected at undisturbed, arable and abandoned arable sites.

Methods. The method used to estimate available soil phosphorus content included extraction of phosphates by 0.5M acetic acid (1:25 soil:extractant ratio). Phosphate solutions (including both stock and working) for constructing the calibration curve were prepared either with the extractant or with the distilled water.

Results. The values of soil available phosphorus content were shown to depend on the composition of calibration solutions: when the extractant was used, the values were on average 1,1 times lower as compared with those obtained using the distilled water to construct the calibration curve. The difference was statistically significant ($p < 0,01$) for undisturbed, arable or abandoned arable soils.

Conclusions. Solutions used to construct calibration curves for phosphates, including the stock and working ones, should be close in their chemical composition to the solutions used to extract phosphates from soil and hence should be prepared with the same solution as used for extracting phosphates from soil. At the same time a researcher should follow a specific protocol chosen for the analysis. Therefore, the peculiarities of soil chemical analyses should be carefully considered and compared, especially in the long-term surveys or meta-analysis of the spatially and temporally varying data. The use of reference soil standards, both internal and certified external, with known chemical composition, is indispensable for controlling the quality of chemical measurements. Preparation of internal laboratory standard soil samples in sufficient amounts and their routine use in analyses allows to decrease the number of analytical replicates and is a prerequisite for improving laboratory performance and making justified conclusions about soil fertility.

Key words: Chernozem; available phosphorus; standard stock solution; working solution; calibration curve; photocolometric method; undisturbed soil; arable soil; abandoned arable soils; certified reference sample

How to cite: Nechaeva T.V. Influence of calibration solutions on the results of available phosphorus measurement in soils // *The Journal of Soils and Environment*. 2022. 5(4). e187. DOI: [10.31251/pos.v5i4.187](https://doi.org/10.31251/pos.v5i4.187) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. *Agrochemistry: theory and practice of research: tutorial* / N.A. Martynova, S.G. Shvetsov. Irkutsk: Izdatel'stvo Irkutsk State University Publ., 2019, 301 p. (in Russian)
2. Arinushkina E.V. *Manual on chemical analysis of soils*. 2nd edition, revised and supplementary. Moscow: Moscow University Press, 1970, 487 p. (in Russian)
3. *GOST 26204-91*. Soils. Determination of mobile compounds of phosphorus and potassium by Chirikov method modified by CINAO. Moscow: Standard Publishing House, 1988, 6 p. (in Russian)
4. Ilyin V.B. *Elemental chemical composition of plants*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1985, 128 p. (in Russian)
5. Kidin V.V. *Fundamentals of plant nutrition and fertilizer application: Tutorial*. Part I. Moscow: Publishing house of Russian Academy of Agricultural Sciences - Moscow State Agricultural Academy of K.A. Timiryazev, 2008, 415 p. (in Russian)
6. *Classification and diagnostics of Soils of the USSR* / Compiled by: V.V. Egorov, V.M. Friedland, E.N. Ivanova, N.N. Rozova, V.A. Nosin, T.A. Frieв. Moscow: Kolos Publ., 1977, 224 p. (in Russian)
7. Kopusov G.F. *Determination of nitrogen, phosphorus and potassium in soils: tutorial*. Kazan: Kazan University Publ., 2011, 362 p. (in Russian)
8. *Practicum in agrochemistry: Textbook*. 2nd ed., revised and supplemented. Mineev V.G. (ed.). Moscow: Moscow State University Press, 2001, 689 p. (in Russian)
9. *Practicum in agrochemical analysis of soils: Textbook*. 3rd edition, revised and supplemented. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg University, 2005, 88 p. (in Russian)
10. Ganzhara N.F., Borisov B.A., Baybekov R.F. *Practicum in Soil Science*. Ganzhara N.F. (ed.). Moscow: Agroconsalt, 2002, 280 p. (in Russian)
11. *Field guide for Russian soil*. Moscow: Dokuchaev Soil Science Institute, 2008, 182 p. (in Russian)
12. Radov A.S., Pustovoy I.V., Korolkov A.V. *Practicum in agrochemistry*. Radov A.S. (general ed.). Edited 3th, revised and expanded. Moscow: Kolos Publ., 1978, 351 p. (in Russian)
13. Smolentseva E.N., Chumbaev A.S., Sokolov D.A., Sokolova N.A. *Soils of the Predalatai forest-steppe province of West Siberia (on the example of Bugotac Hill): Guidebook of soil excursion* All-Russian scientific conference with international participation, dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, "Soils in the biosphere" / ed. by B.A. Smolentsev. Tomsk: TSU Publishing House, 2018, 50 p. (in Russian)
14. Sorokin O.D. *Applied statistics on the computer*. 2nd ed. Novosibirsk, 2012, 282 p. (in Russian)
15. *Theory and practice of chemical analysis of soils*. Edited by Vorobyeva L.A. Moscow: GEOS, 2006, 400 p. (in Russian)
16. Fomin G.S., Fomin A.G. *Soil. Inspection of quality and ecological safety according to International Standards*. Handbook. Moscow, Publishing House "Protector", 2001, 304 p. (in Russian)
17. Frank K., Beegle D., Denning J. Phosphorus. In Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region. *North Central Regional Research Publication, 2011, No. 221 (Revised)*, p. 21–30.
18. *IUSS Working Group WRB*. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil Resources Reports No. 106, FAO, Rome, 2014, update 2015, 181 p.

Received 17 October 2022

Accepted 09 December 2022

Published 19 December 2022

About the author:

Nechaeva Taisia Vladimirovna – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher in the Laboratory of Agrochemistry in the Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia), nechaeva@issa-siberia.ru

The author read and approved the final manuscript



The article is available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)