

БИОХИМИЯ ПОЧВ

Р. А. ЛОТОВ

СОПОСТАВЛЕНИЕ И ВЗАИМНЫЙ ПЕРЕСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА, ОПРЕДЕЛЕННОГО РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ *

Обобщение опубликованных материалов по методам определения гумуса приблизительно за 100 лет позволило выделить наиболее употребительные в нашей стране. Статистическая обработка данных содержания $C_{орг}$, найденного разными методами в одних и тех же образцах, позволила рассчитать переходные коэффициенты. Установлено существование внутрисерийного и межсерийного разброса, мешающего сопоставлению данных.

Необходимость пересчета данных содержания одного и того же компонента почвы, определенного разными способами, возникает при исследовании изменений почвы во времени, особенно при изучении влияния сельскохозяйственного освоения. Сопоставление различных данных без достаточно обоснованного пересчета [7, 8] делает получаемые выводы недостаточно строгими. Поэтому возникает потребность разработать общие правила сопоставления методик определения того или иного компонента почвы для получения обоснованных коэффициентов пересчета.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты сравнения различных способов определения гумуса — одного из важнейших компонентов почвы, по определению которого опубликовано много данных. На основе литературных источников, частично указанных в обзорах [2, 5, 15, 16, 19], и других материалов мы получили возможность выделить основные способы определения гумуса, проследить их становление и найти работы, содержащие данные определения гумуса разными методами в одних и тех же образцах. При этом удалось установить, что история определения гумуса начинается по крайней мере с XVIII в. К 30-м годам прошлого века методика достигла такого совершенства, что позволила Шпренгелю определить среднее содержание углерода в гумусе.

В те же годы Либих, обобщив опыт своих ближайших предшественников (Гей-Люссака, Тенара и Берцелиуса), предложил свой метод сухого сжигания — при окислении органического вещества почвы кислородом окислителя (CuO) или воздуха при прокаливании в трубке с улавливанием и весовым определением образующегося CO_2 . Этот метод, дополненный идеями Гесса, Эрдманна, Маршана и Велера, также отмеченными Либихом, лег в основу усовершенствованных и уточненных модификаций. Независимо от усовершенствований и уточнений метод сухого сжигания всегда считался эталонным, полностью учитывающим углерод органического вещества почвы, но неудобным, трудоемким методом.

* Работа выполнена под руководством С. В. Зонна.

Со второй половины прошлого века с ним начал конкурировать метод мокрого сжигания — окисления органического углерода хромовой кислотой, образующейся при смешивании бихромата калия или хромовой кислотой, образующейся при смешивании бихромата калия или хромового ангидрида с водным раствором H_2SO_4 , первоначально предложенный в 1848 г. R. E. Rogers и Wm. B. Rogers для определения углерода в графите. Этот метод, развитый применительно к определению гумуса, отличался от метода сухого сжигания по сути лишь более удобными условиями проведения реакций, так как приспособления для очистки поступающего в реактор воздуха и улавливания продуктов реакции оставались в принципе одинаковыми. Позже сложились модификации мокрого сжигания с употреблением H_2SO_4 разного разведения (3:2 или 1:1). Играли роль и условия реакции: нагревание смеси до 90—100° или до кипения с последующим кипячением. До работ Сабанина [9] смесь не кипятили. Сабанин, как будет показано дальше, видимо, кипятил смесь H_2SO_4 с водой в пропорции 3:2. Гедройц [2] рекомендовал кипячение смеси с разведением H_2SO_4 в пропорции 1:1.

Недостаточная производительность методов сухого и мокрого сжигания заставила искать новые способы определения гумуса. Идея Ищерекова, предположившего, что кислород окислителя расходуется только на окисление углерода гумуса, вызвала к жизни ряд титриметрических методик. На основе быстрого, но неудобного метода Шолленберге-ра Тюрин [12] разработал свой метод, который благодаря удобству и высокой производительности быстро и практически полностью вытеснил прочие и используется поныне.

Полнота окисления, достигаемая методами мокрого сжигания и объемным, всегда оставалась под сомнением, поэтому в печати появлялись данные определений гумуса в одних и тех же образцах разными способами. Чтобы обосновать пересчет величин содержания гумуса с одного метода на другой, мы попытались обобщить эти данные с помощью методов статистики. Удалось рассмотреть следующие варианты: а) сухого сжигания по Густавсону; б) мокрого сжигания, так называемого «по Кнопу»; здесь выделены модификации по разбавлению H_2SO_4 в окислительной смеси — 3:2 и 1:1, причем каждое разбавление рассмотрено с применением катализатора Ag_2SO_4 или без него; в) объемный метод Тюрин, а также этот метод в модификации Комаровой [6], употребившей катализатор $HgSO_4$ или Ag_2SO_4 . В дальнейшем изложении используются обозначения: для сухого сжигания — Г; для мокрого в соответствии с условиями реакции — М(3:2), М(3:2, Ag), М(1:1) и М(1:1, Ag); для метода Тюрин — Т и для метода Тюрин в модификации Комаровой — ТК.

Использованные данные приведены в табл. 1. В вертикальных графах этой таблицы перечислены исследованные методы определения гумуса. В горизонтальных строках против фамилии автора данных в графах соответствующих методов, указано число определений гумуса, сделанных этим методом. Например, Тюрин [12] опубликовал данные определения гумуса методом мокрого сжигания с разведением H_2SO_4 1:1 и объемным методом в 24 образцах (12а). Из этой же работы можно взять цифры, относящиеся к определениям методами сухого и мокрого сжигания в смеси указанной концентрации в 7 образцах (12б); кроме того, для 13 образцов автором были получены значения содержания гумуса, найденные методами сухого сжигания и объемным (12в). Использованные образцы (табл. 1) представляют главным образом почвы, но описаны и исследования водных вытяжек [17], а также разнообразных фракций гумуса [18], выделенных из 4 почвенных образцов. Исходя из допущения, что ошибка метода в объемных определениях превышает ошибку, происходящую из-за различий внутренней окисленности (далее будет показано, что для такого допущения имеются основания), мы

Таблица 1

Варианты определения гумуса в работах разных авторов

Индекс	Авторы, годы	г	М				Т	ТК
			1:1	1:1, Ag	3:2	3:2, Ag		
3	Густавсон, 1886	3			3			
11	Стаховский, 1887	11			11			
9	Сабанин, 1896	46			46			
10	Сабанин, 1903	129			129			
12а	Тюрин, 1931		24				24	
12б	Тюрин, 1931	7	7					
12в	Тюрин, 1931	13						
6	Комарова, 1933			58				58
13	Тюрин, 1934	6		6			6	6
14	Тюрин, Кононова, Новоселова, 1934	2						2
15а	Тюрин, 1936	15			15	15		
15б	Тюрин, 1936	13	13		13	13	13	13
17	Тюрин, Пономарева, Новоселова, 1936					27	27	27
18а	Тюрин, Пономарева, 1937					60	60	60
18б	Тюрин, Пономарева, 1937					68	68	68

Таблица 2

Значения параметров уравнения регрессии и их значимость

Пара методов	Индекс источника	n	$a_{ст}$	$b_{ст}$	$a'_{ст}$	$b'_{ст}$	b_{ϕ}	b'_{ϕ}
M(1:1)—Г	12б	7	0,0093	0,09371 ²	0,0028	1,064	0,9391	1,064
	15а	15	0,029	0,9249	-0,020	1,078	0,9284	1,075
M(1:1, Ag)—Г	13	6	-0,045	0,9546 ²	0,047	1,047	0,9492	1,053
	3	3	-0,32	0,9184 ¹	0,44	1,060	0,8464	1,177
M(3:2)—Г	11	11	0,12	0,9216 ²	-0,11	1,078	0,9487	1,053
	9	46	0,032	0,9776 ²	-0,023	1,020	0,9845	1,015
	10	129	0,0056	0,9777	0,0008	1,021	0,9789	1,021
	15а	15	0,0017**	0,9907**	-0,0017	1,009	0,9909	1,009
	15б	15	0,015**	0,9958**	-0,015	1,004	0,9977	1,002
M(3:2, Ag)—Г	12в	13	-0,12	0,9832 ¹	0,13	1,016	0,9626	1,039
	13	6	-0,25	0,9783 ¹	0,26	1,020	0,9485	1,053
	15б	13	-0,091*	0,8866	0,10	1,128	0,8759	1,141
ТК—Г	13	6	-0,31	1,058 ¹	0,31	0,9418	1,021	0,9772
	14	2	-0,59**	1,173**	0,50	0,8524	1,049	0,9523
Т—M(1:1)	15б	13	-0,054	0,9450	0,060	1,058	0,9386	1,065
	12а	24	0,037	0,9705	-0,35	1,029	0,9767	1,023
	15б	13	-0,095	0,9545	0,11	1,045	0,9424	1,060
T—M(1:1, Ag)	13	6	-0,20	1,025 ¹	0,21	0,9739	0,9993 ¹	0,9994
T—M(3:2)	15б	13	-0,088*	0,8945	0,10	1,118	0,8840	1,131
T—M(3:2, Ag)	15б	13	-0,10*	0,8901	0,12	1,123	0,8780	1,139
	17	27	0,0014	0,7633	0,0018	1,232	0,7806	1,260
	18а	60	0,0066	0,8948	-0,0009	1,114	0,8966	1,114
Т—ТК	13	6	0,041	0,9238	-0,042	1,082	0,9285	1,077
	15б	13	-0,039	0,9380	0,043	1,066	0,9332	1,071
	17	27	-0,0018	0,8825 ²	0,0045	1,080	0,8577	1,156
	18а	60	-0,043*	0,9370	0,049	1,066	0,9240	1,082
ТК—M(1:1, Ag)	6	58	-0,026	0,9958 ¹	0,033	1,002	0,9903	1,009
	13	6	-0,26	1,108 ²	0,25	0,8989	1,076	0,9276
ТК—M(3:2, Ag)	15б	13		Не определено			0,9408	1,063
	17	27	0,0036*	0,8647	-0,0033	1,140	0,9096	1,095
	18б	68	0,049*	0,9560	-0,047	1,044	0,9702	1,029
TК—M(1:1)	15б	13		Не определено			1,010	0,9889
TК—M(3:2)	15б	13		»			0,9472	1,055

Примечание. $a_{ст}$, $b_{ст}$, b_{ϕ} — первый член пары — y, второй — x; $a'_{ст}$, $b'_{ст}$, b'_{ϕ} — первый член — x, второй — y. Отсутствие значка в столбцах: $a \approx 0$; $b \neq 1$ с $P > 0,999$; $^1 b \approx 1$; $^2 b \approx 1$ при $0,95 < P < 0,999$; * $a \neq 0$; ** достоверность коэффициента нельзя определить, так как $b \cdot b' > 1$.

рассматривали фракции гумуса из одного и того же образца как независимые образцы. Большая часть данных (табл. 1) получена в однократной повторности. В том случае, где данные получены в 2-кратной повторности [13], использованы средние значения автора, а иные случаи особо оговорены. Порядок и способ расчетов определяли с учетом положений Дмитрива [1]. Из его же работы взяты и почти все расчетные формулы.

В процессе сравнения методов было выявлено, что эмпирическая зависимость между любыми двумя методами аппроксимируется прямой линией. Из-за некоторого разброса экспериментальных данных каждому значению, найденному одним из способов, может соответствовать некоторое множество значений по другому способу. Поэтому для установления количественных соотношений между методами был применен регрессионный анализ. Из данных каждого автора (табл. 1) можно получить ряды сопряженных значений V_x и V_y , где V_x —значение содержания органического углерода, определенного для данного образца одним из методов, а V_y —другим методом для того же образца. Так как каждому значению V_x может в принципе соответствовать множество значений V_y , то интерес представляет M_y —средняя величина для множества V_y , которая связана с V_x уравнением регрессии

$$M_y = a + bV_x \quad (1)$$

при условии, что сумма квадратов разностей $(V_y - M_y)^2$ имеет минимальное значение. Коэффициенты a и b в этом случае находят обычным способом, решая систему уравнений (1).

Коэффициент a соответствует холостому определению, b , называемый коэффициентом регрессии, является коэффициентом пропорциональности, связывающим одно значение, найденное методом x , и среднее значение из множества, которое могло бы быть найдено из этого же образца методом y , учитывая, что суммарная ошибка из частных ошибок каждого метода приписывается методу y . Значения a и b были рассчитаны нами для 13 пар: М(1:1) — Г, М(1:1 Ag) — Г, М(3:2) — Г, М(3:2, Ag) — Г, Т—Г, ТК—Г, Т—М(1:1), Т—М(1:1, Ag), Т—М(3:2), Т—М(3:2, Ag), Т—ТК, ТК—М(1:1, Ag), ТК—М(3:2, Ag) — для всех возможных вариантов (табл. 2). Члены пар попеременно рассматривались как V_x и как V_y . Одинаковые значения не повторялись при расчетах, для каждой пары методов в пределах одного источника брали наибольшее количество данных. Всего было решено 60 систем уравнений, по 30 для прямого и обратного соотношений. Для данных из опубликованных работ [9—12], рассчитанных авторами на содержание гумуса, вычисленные первоначально коэффициенты пересчитали на органический углерод.

Параметры $a_{от}$ и $b_{от}$ являются переменными величинами, поэтому была проверена значимость их отличий от 0 в варианте, когда первый член пары y (табл. 2). Для b в том же варианте дополнительно определили значимость отличий от 1 (табл. 2), чего, насколько известно, раньше не делали. Незначимость отличий b от 1 статистически показывает, что оба метода пары по сути дают одинаковый результат. Теория и метод подобных расчетов, если уже найдены величины S_x, S_y, S_{2x}, S_{2y} , хорошо известны [1]. Расчеты подтвердили незначимость большинства коэффициентов a , так как результаты холостых определений учитываются при получении результатов анализов. Достоверные отличия a от 0 были получены лишь для пар Т—ТК и ТК—М(3:2, Ag), в обоих случаях по Тюрину [18], причем a не превышает 0,05% от навески, т. е. не влияет на результаты. Поэтому мы сделали вывод о незначимости коэффициента a вообще. Наличие связи между парными определениями из одинаковых образцов явствовало из близости коэффициентов рег-

рессии к 1. Поэтому значимость b проверили лишь для наиболее сомнительных случаев: $M(1:1) - \Gamma(126)$, $M(3:2) - \Gamma$ [3], $T - M(1:1, Ag)$ [13] и $T - M(3:2, Ag)$ [17]. Даже для этих сомнительных случаев достоверность связи была показана с высокой степенью вероятности.

Сложнее выглядит результат определения достоверности отличия b от 1 (табл. 2). Из 13 пар для 5 показана значимость этого отличия с доверительной вероятностью $P > 0,999$ по данным всех сообщений: $M(3:2, Ag) - \Gamma$, $T - M(1:1)$, $T - M(3:2)$, $T - M(3:2, Ag)$, $TK - M(3:2, Ag)$. Для 3 пар: $M(1:1 - \Gamma)$, $M(1:1, Ag) - \Gamma$, $T - TK$ — по данным одних сообщений b отличается от 1 с $P > 0,999$, по данным других — с не очень высокой вероятностью P (от 0,95 до 0,999). Считается, что в биологических работах этот промежуток обеспечивает значимый результат. Для 3 пар: $M(3:2) - \Gamma$, $T - \Gamma$, $TK - \Gamma$ — получен неопределенный результат. Для них по одним данным b значимо не отличается от 1, по другим — отличается с $P > 0,999$, по третьим — отличается с не очень высокой P . Для пары $TK - M(1:1, Ag)$ получен условно отрицательный ответ: по Комаровой [6] b значимо не отличается от 1, а по данным Тюрина [13] — отличается с не очень высокой P . Для пары $T - M(1:1, Ag)$ [13] b не отличается значимо от 1. Мы заметили, что чем меньше значение σ_b , тем увереннее получается значимое отличие b от 1. Незначимые или значимые с не очень высокой P отличия получаются, если $\sigma > 0,1$; значимые с высокой P — если $\sigma < 0,004$. Лишь пары $TK - M(1:1, Ag)$ [6] незначимое отличие $b_{ст}$ от 1 было получено при $\sigma \approx 0,006$. Отсюда следуют выводы: а) при исследовании 2 методов с целью установления взаимного пересчета с метода на метод для получения статистически обоснованных коэффициентов пересчета необходимо добиваться $\sigma_b \leq 0,005$; б) полученные результаты и обнаруженная тенденция σ_b позволяют в общем случае принять $b \neq 1$.

Объединение данных разных источников для одних и тех же пар в принципе можно сделать разными способами:

а) найти $b_{ст}$ объединением однородных сумм и решением системы уравнений [1]; б) также сложением однородных сумм, но, учитывая незначимость a , по соответствующей формуле [1] найти b_{ϕ} ; в) как средневзвешенное значение $b_{ст}$ с учетом количества парных определений, выполненных каждым автором:

$$b_{св} = \frac{n_1 b_1 + n_2 b_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots},$$

где n — число парных определений внутри одной публикации; г) как простое среднее b_c :

$$b_c = \frac{b_1 + b_2 + \dots + b_n}{n},$$

где n — число серий определений для взятой пары методов.

Для некоторых пар мы получили все указанные значения b . Они перечислены ниже по порядку предложенных способов, причем данные, полученные по первому методу пары, приняты за V_v по второму — за V_x : $M(3:2) - \Gamma$: 0,9781; 0,9782; 0,9743; 0,9572; $T - \Gamma$: 0,9430; 0,9204; 0,9430; 0,9494; $T - M(3:2, Ag)$: 0,8863; 0,8863; 0,8587; 0,8494; $T - TK$: 0,9333; 0,9287; 0,9225; 0,9203. Для каждой пары любое объединение дало довольно близкие результаты. Было решено воспользоваться объединением (б), так как объединение (а) некорректно после выявления незначимости a , а объединение по типам (в) и (г) менее желательно в данном случае из-за малого количества источников: обычно по 2—3, но не более 5. После сделанного выбора были рассчитаны объединенные b_{ϕ} для всех 13 пар, упомянутых выше, причем первый член пары

принимали за V_p . Для полученных 13 b_ϕ определили достоверность отличий от 1. Оказалось, что для 9 пар b_ϕ значимо отличается от 1 с доверительной вероятностью $P > 0,999$. Для пар М(1:1, Ag) — Г и ТК — Г значения b_ϕ отличаются от 1 с P в промежутке 0,85—0,99, достаточном при биологических исследованиях. Для 2 пар: М(3:2, Ag) — Г и Т — М(1:1, Ag) — значения b_ϕ не отличаются достоверно от 1. Объединенные результаты обнаружили более значимые отличия от 1, чем данные отдельных источников, что связано с уменьшением σ_b при объединении серий. Полагаем, что причина этого явления двоякая: во-первых, для взятых по отдельности серий данных $\sigma_{\text{вст}} > \sigma_{\text{вф}}$. Например, для пары М(3:2) — Г эти величины составили соответственно по [3] 0,15 и 0,0018; по [11] — 0,025 и 0,0043, по [10] — 0,0037 и 0,0011; для пары ТК — Г по [13] — 0,031 и 0,016; для ТК — М(1:1, Ag) по [6] — 0,0064 и 0,0023. Во-вторых, при объединении параметры серии с большей σ_b , определенные, как правило, с меньшей повторностью, поглощаются параметрами серий с большей повторностью и меньшей σ_b . Это поглощение может привести к ошибочным выводам при объединении небольшого количества серий.

Попытаемся оценить достоверность различий хотя бы между некоторыми объединенными b_ϕ . Отсутствие значимых различий показало бы невозможность достоверно различить 2 пары методов, даже если раньше по тем же данным выявлено наличие связи между методами и необходимость пересчета с метода на метод. Задача сводится к оценке достоверности разности между объединенными b_ϕ для 2 пар методов [4]. Оказалось, что для взятых попарно М(1:1) — Г [12б, 15а] и М(1:1, Ag) — Г [13], М(3:2) — Г [15а] и М(3:2, Ag) — Г [15а], Т — М(3:2) [15б] и Т — М(3:2, Ag) [15б, 17, 18а] b_ϕ значимо не различаются. Зато оказались значимо различимыми следующие b_ϕ : 1) в паре методов М(3:2) — Г для объединенных данных Густавсона и Стаховского [3, 11] и объединенных данных Сабанина [9, 10]; 2) в той же паре методов для объединенных данных Густавсона — Стаховского [3, 11] и Тюрина [15а]; 3) в той же паре методов для объединенных данных Сабанина [9, 10] и Тюрина [15а]; 4) для пар Т — Г [12в, 13, 15б] и ТК — Г [13, 14, 15б]; 5) для пар Т — М(1:1) [12а, 15б] и Т — М(3:2) [15б]; 6) для пар ТК — М(1:1, Ag) [6, 13] и ТК — М(3:2, Ag) [17, 18б]. Ранее показано, что в методе мокрого сжигания полнота окисления в значительной степени зависит от концентрации H_2SO_4 , определяющей температуру кипения реакционной смеси [15] и существенно влияющей на ее ОВП [6]. Теперь мы иным путем подтвердили эти выводы. Хотя присутствие катализатора тоже должно иметь значение, разброс данных не позволяет подтвердить его статистически. Статистический анализ подтверждает, однако, что при определении гумуса по Тюрину присутствие катализатора действительно увеличивает полноту окисления. Удалось установить, что пересчет от М(3:2) на Г значимо отличается для объединенных данных Густавсона — Стаховского, Сабанина и Тюрина. Исторический обзор позволяет интерпретировать эти различия: при равной концентрации H_2SO_4 Густавсон и Стаховский нагревали окислительную смесь до 90—95°, в то время как Сабанин и Тюрин эту смесь кипятили. Так как концентрация кислоты и условия реакции у Сабанина и Тюрина были одинаковыми, то значимые различия в коэффициентах регрессии у этих авторов необходимо отнести за счет межлабораторного или межсерийного разброса, который будет обсуждаться в дальнейшем. Поэтому данные Сабанина и Тюрина можно объединять между собой, но без данных Густавсона и Стаховского.

Представляет интерес сопоставление результатов определения достоверности отличия объединенных b_ϕ от 1 и достоверности различия между двумя b_ϕ . Как говорилось выше, отсутствие достоверного отличия b_ϕ от 1 означает, что необходимость пересчета с метода на метод

статистически не обоснована: 1) $M(1:1) - \Gamma$ — пересчет нужен $M(1:1, Ag) - \Gamma$ — пересчет нужен; разность между b_{ϕ} незначима; 2) $T - \Gamma$ — пересчет нужен — $TK - \Gamma$ — пересчет нужен; разность между b_{ϕ} значима; 3) $T - M(1:1) - \Gamma$ — пересчет нужен — $T - M(1:1, Ag) - \Gamma$ — пересчет не нужен; разность между b_{ϕ} значима; 4) $T - M(1:1) - \Gamma$ — пересчет нужен — $T - M(3:2) - \Gamma$ — пересчет нужен; разность между b_{ϕ} значима; 5) $T - M(3:2) - \Gamma$ — пересчет нужен — $T - M(3:3, Ag) - \Gamma$ — пересчет нужен; разность между b_{ϕ} незначима; 6) $TK - M(1:1, Ag) - \Gamma$ — пересчет нужен — $TK - M(3:2, Ag) - \Gamma$ — пересчет нужен; разность между b_{ϕ} значима. Методические различия между всеми рассматриваемыми методами определения гумуса достаточно велики, чтобы ожидать необходимость пересчета в любой из пар и значимые различия между любыми двумя парами. Однако рассмотренные 6 вариантов реализуются следующим образом. 1. Пересчет нужен для обеих пар, разность между b_{ϕ} значима. Ожидаемый нормальный случай реализован в вариантах 2, 4, 6. 2. Пересчет нужен для обеих пар, разность между b_{ϕ} незначима. Означает, что при имеющемся разбросе данных обе пары методов идентичны. Случай реализован в вариантах 1 и 5, в которых одна из пар отличается от другой наличием катализатора в окислительной смеси. Этот случай обсуждали раньше. 3. Пересчет не нужен для одной из пар, разность между b_{ϕ} значима. Случай реализован в варианте 3 и при существующем разбросе данных означает идентичность методов лишь в одной из пар при сохранении различий между парами. 4. Остался вообще нереализованный случай, когда пересчет не нужен для обеих пар и разность между b_{ϕ} незначима. Этот случай означал бы статистическую идентичность четырех методов.

Противоречивость и неравноценность рассматриваемого материала наиболее отчетливо проявляется при попытке выстроить методики в последовательность по величине b_{ϕ} . Для 6 методов: Γ , $M(3:2, Ag)$, $M(3:2)$, $M(1:1, Ag)$, $M(1:1)$ и TK — были найдены b_{ϕ} , связывающие их с T , причем значения по T были приняты за V_{Σ} , а по прочим методам — за V_{ϕ} . В результате получился следующий ряд (в скобках указаны n — суммарные количества образцов, в которых $C_{орг}$ был определен данным методом и по T): $M(3:2) - 1,131(13) > M(3:2, Ag) - 1,127(100) > TK - 1,109(100) > \Gamma - 1,084(32) > M(1:1) - 1,040(37) > M(1:1, Ag) - 0,9994(6)$. Каждое отдельное сообщение, автор которого определял гумус (в том числе методом сухого сжигания), показывает, что значения $C_{орг}$, полученные этим методом, выше любых других. Однако в данном ряде после совмещения цифр из разных сообщений b_{ϕ} для Γ оказывается не в начале ряда, а где-то в середине. Вопреки химическому смыслу складывается впечатление, что добавление катализатора в окислительную смесь приводит к систематическому уменьшению значений $C_{орг}$, тогда как из отдельно взятых работ явствует обратное соотношение. Полученный ряд реально подтверждает бытующее мнение о невозможности простого формального совмещения данных разных авторов или получения корректных выводов, если серия образцов обрабатывалась в разных лабораториях. А ведь, казалось бы, как бы ни был разнороден материал, он должен складываться в картину, не противоречащую химическому смыслу аналитических определений. Причина несовместимости данных может быть двоякая: различная химическая природа гумуса, т. е. индивидуальная его податливость окислению, или разброс данных, связанный с некоторым произволом при воспроизведении одной и той же методики от лаборатории к лаборатории или даже от серии к серии в пределах лаборатории. Ответ на этот вопрос дает исследование величины среднего квадратического отклонения σ для величины b_{ϕ} и b_c . Если основное значение имеет разнокачественность вещества, то можно ожидать, что $\sigma_{\phi} > \sigma_c$, так как разнообразие образцов остается примерно на одном уровне от серии к серии.

Если же основное значение имеет произвол в воспроизведении методик, то, конечно, $\sigma_{\sigma_{\Phi}} < \sigma_{\sigma_c}$. При расчете нашли значения $\sigma_{\sigma_{\Phi}}$ и σ_{σ_c} (b_c из b_{Φ}) соответственно для пар: М(3:2)—Г—0,0014 и 0,060 [3, 11, 9, 10, 15a]; Т—Г—0,0048 и 0,047 [12в, 13, 15б]; Т—М(3:2, Ag)—0,0020 и 0,062 [15б, 17, 18a]; Т—ТК—0,0020 и 0,036 [13, 15б, 17, 18a]. Таким образом, $\sigma_{\sigma_{\Phi}}$ оказалась на порядок меньше σ_{σ_c} , причем критерий Фишера показал значимость различий. Отсюда, при допущении об одинаковом генетическом разнообразии образцов в сериях, можно заключить, что несопоставимость данных разных авторов связана больше с субъективизмом в воспроизведении методик, чем с разнообразием химических форм гумуса.

Вернемся к полученному ряду b_{Φ} . Для его построения удалось использовать только 6 пар из 13 рассматриваемых, а последовательность методик, определенная авторами отдельных сообщений, использовалась только для критики ряда. Было решено попытаться применить все имеющиеся данные в комплексе для получения обоснованного и непротиворечивого ряда. Так как метод сухого сжигания давал наибольшие значения $C_{орг}$ во всех отдельных работах, мы допустили, что этот метод дает полное, 100%-ное окисление органического вещества. Представление о соотношении методик может дать только работа, в которой все методики опробованы на одних и тех же образцах. Набор методик наиболее полно представлен в работе Тюрина [15] и образует следующую последовательность b_{Φ} (здесь и далее все методы соотносятся с Г, значения по которому приняты за V_x ; естественно, при Г(x) и Г(y) $b \equiv 1$); Г—1,000 > М(3:2, Ag)—0,998 > М(3:2)—0,991 > ТК > 0,939 > М(1:1)—0,928 > Т—0,876. Последовательность операций при обработке всех данных обоснована следующими наблюдениями. Выборка цифр для пар Т—Г и М(1:1)—Г из [12] позволяет получить ряд Г—1,000 > Т—0,963 > М(1:1)—0,939, который противоречит только что рассмотренному, так как для Т b_{Φ} оказывается больше, чем для М(1:1). Но данные этой же работы [12] для пары Т—М(1:1) при М(1:1)—(x) и Т—(y) дают b_{Φ} 0,977. Получаются соотношения: для пары М(1:1)—Г при Г(x) $b_{\Phi} = 0,939$, для пары Т—М(1:1) при М(1:1)—(x) $b_{\Phi} = 0,977$, из которых можно определить b для пары Т—Г простым перемножением коэффициентов: $0,939 \times 0,977 = 0,917$. Эта цифра близка к полученной из данных [15б]—0,876, и последовательность для ряда Г > М(1:1) > Т сохраняется. Полученные значения b для пары Т—Г—из [15б] и оба значения из [12]—могут быть лишь исходными для последующего усреднения после получения аналогичных, прямых или пересчитанных данных для всех используемых работ. Этот ход рассуждения был распространен на весь материал и позволил сформулировать следующие правила объединения серий. 1. Весь материал пересчитывается для получения частных b_{Φ} по данным каждой отдельной работы (табл. 2). 2. В качестве основного эталонного метода во всех случаях принимается Г, величина b для которого равна 1, так как он выступает здесь и как (x) и как (y). Прочие методы в окончательном виде сравниваются с Г посредством или прямо полученных b_{Φ} при Г—(x) либо в виде b полученных путем пересчета. 3. После усреднения b_{Φ} соответственно для всех видов мокрого сжигания полученные средние величины используются для нахождения b пар ТК—Г и Т—Г методом пересчета. 4. Рассчитывают частные b_{Φ} с ТК для всех возможных пар, затем пересчетом приводят к Г те из них, которые получены для пар с М, и находят общую среднюю. Аналогичным способом находят среднюю величину b для Т—Г, используя найденную среднюю величину b для ТК.

Для пар ТК—Г и Т—Г значения b , полученные для разных вариантов из одинаковых источников, различались менее значительно,

чем полученные для одинаковых вариантов, но из разных источников. Конечно, в пределах одного источника зачения b для одной и той же пары не должны были зависеть от пути их получения. Обнаруженные различия связаны с тем, что промежуточные b для пар М—Г сами являются переменными величинами. Поэтому для пар ТК—Г и Т—Г значения b предварительно свели по источникам, а из «среднеисточниковых» величин нашли общие средние, b . Весь ряд коэффициентов регрессии, соотносящих каждый из методов определения гумуса с Г, принимаемым для b за (x) и для b' за (y), представлен в табл. 3.

Таблица 3

Ряд коэффициентов регрессии, связывающих каждый из методов с методом сухого сжигания: b — при Г (x); b' — при Г (y)

Пара методов	b	b'	Пара методов	b	b'
М (3 : 2, Ag) — Г	0,9977	1,002	М (1 : 1, Ag) — Г	0,9492	1,053
М (3 : 2) — Г	0,9848	1,045	М (1 : 1) — Г	0,9338	1,070
ТК — Г	0,9706	1,031	Т — Г	0,8906	1,123

Для пар М(3:2) — Г $\sigma_{\sigma_c} = 0,0060$ при $n=3$; для ТК — Г — 0,054 при $n=6$ и для Т — Г — 0,0532 при $n=5$, где n — количество источников. Сравнение ряда из табл. 3 с эталонным из 15 показывает для b_c сохранение порядка расположения в ряде. Для пар с найденной σ_{σ_c} произвели оценку зачимости b_c , оценку значимости отличия b от 1 и друг от друга. Оказалось, что они значимо отличаются от 0, однако значимость отличий от 1 и друг от друга показать не удалось. Это означает, что связь между методами действительно существует, однако переменные величины имеют столь большой разброс, что при имеющемся количестве серий статистически они не различимы. Между тем разброс величин b_{ϕ} , из которых образованы b_c , оказался мал, например, $\sigma_{\sigma_{\phi}}$ составили для пары М(3:2) — Г — 0,0020 по [9], 0,0011 по [10], 0,0027 по [15a]; для ТК — Г — 0,015 по [13], 0,038 по [15б]; для Т — Г — 0,011 по [13], 0,0045 по [15б]. Разброс b_{ϕ} , получаемый для единой серии данных и характеризуемый $\sigma_{\sigma_{\phi}}$, мы назвали внутрисерийным разбросом. Величина $\sigma_{\sigma_{\phi}}$ оказалась меньше и часто существенно меньше аналогичной σ_{σ_c} , характеризующей разброс нескольких b_{ϕ} вокруг своей средней b_c (см. выше), который мы назвали межсерийным. По нашему мнению, высокие значения σ_{σ_c} коренятся в неучитываемых факторах постановки анализа. Сюда можно отнести вариации в концентрации исходной и разбавленной H_2SO_4 , чистоту препаратов бихромата калия или хромового ангидрида, особенности нагревательных приборов, интенсивность кипячения и для методов Тюрина даже длину носика воронки, замыкающей колбочку, влияющего на большее или меньшее прохождение паров воды при конденсации. Возможны и иные факторы. Внутри единой серии определений многие из них довольно строго воспроизводятся от определения к определению, но выдерживать их от серии к серии практически вряд ли возможно.

Как видно, указанные помехи не дают возможности подтвердить порядок расположения величин b_c . Тем не менее реальность этого ряда вытекает из следующих соображений. Он аналогичен ряду, полученному при особенно тщательных определениях [15], метод Тюрина во всех сочетаниях имел $b < 1$, все методы по отношению к Г имели $b < 1$, кроме некоторых значений для ТГ. Значения b пар М—Г располагаются в последовательности, соответствующей химическим особенностям методик. Поэтому до появления иных данных в случае необходи-

мости, определяемой смыслом работы, допустимо пользоваться значениями b_c для взаимного пересчета данных гумусированности с метода на метод по следующей очевидной формуле:

$$V_{иск} = V_{данный} \cdot b'_{данный} \cdot b_{иск},$$

где $V_{иск}$ и $V_{данный}$ — искомые и данные величины содержания гумуса или $C_{орг}$, $b_{иск}$ и $b'_{данный}$ соответственно, b_c для метода, на который и от которого ведут пересчет (табл. 3). По этой формуле можно, например, рассчитать коэффициент пересчета с метода М(1:1) на метод Тюрина, если принять $V_{данный}$, т. е. значение по М(1:1), за $1:1,070 \times 0,8906 = 0,9529$. Если содержание гумуса по М(1:1) составит 10%, оно будет соответствовать примерно 9,53% по Тюрину. Очевидно, расхождения между наиболее употребительными методами не особенно велики.

В целом выполненное исследование обнаруживает несоответствие традиционных подходов к определению гумуса современным требованиям практики и науки.

Выводы

1. Показано существование двух видов разброса для коэффициентов регрессии, связывающих любую пару методов определения гумуса — внутрисерийного и межсерийного, — характеризующихся соответствующими σ_b . Оказалось, что σ_b для межсерийного разброса в несколько раз, иногда на порядок превышает аналогичные величины, характеризующие внутрисерийный разброс, что и мешает сравнивать результаты определений гумуса, полученные в разных лабораториях.

2. При использовании всего комплекса данных удалось получить ряд коэффициентов регрессии, связывающих каждый метод с методом сухого сжигания, а через него — друг с другом.

3. Предложена простая формула для пересчета данных с одного метода на другой с использованием найденных коэффициентов регрессии. Показано, что наиболее употребительные методы определения гумуса «по Кнопу» и по Тюрину близки и взаимный пересчет при сопоставлении полученных ими результатов необязателен.

Литература

1. Дмитриев Е. А. Математическая статистика в почвоведении. Изд. МГУ, 1972.
2. Гедройц К. К. Избр. соч., т. 2. Сельхозгиз, 1955.
3. Густавсон Г. Г. Об упрощениях в приемах органического анализа при определении углерода в почвах. Изд. Петр. земл. и лесн. акад., г. 9-й, вып. 2, II отдел неофициальный, 1886.
4. Закс Л. Статистическое оценивание. «Статистика», 1976.
5. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. Изд. АН СССР, 1951.
6. Комарова Н. А. Применение объемного метода определения гумуса к исследованию различных его форм в почвах. Тр. ЛОВИУА, вып. 17, 1933.
7. Кошкина И. С., Лотов Р. А. Изменение черноземов при сельскохозяйственном освоении Центральночерноземных областей. В сб.: Вопросы преобразования природы Русской равнины. «Наука», 1973.
8. Лотов Р. А. Методика изучения динамики почв во времени по материалам повторных обследований. Почвоведение, 1975, № 6.
9. Сабанин А. Н. Из агрономической лаборатории Императорского Московского университета (Анализы почв и семян). Изв. Моск. с.-х. ин-та, т. 2, кн. 1—4, 1896.
10. Сабанин А. Н. Определение гумуса по хромовой методике. Ж. опытно-агроном., 1903, т. 4, № 1—6.
11. Стаховский О. К. К вопросу об определении углерода в почве. Ж. русск. физико-хим. о-ва, т. 19, отд. 1, вып. 3, СПб., 1887.
12. Тюрин И. В. Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты. Почвоведение, 1931, № 5—6.
13. Тюрин И. В. К вопросу о методике изучения органического вещества в почвы в биохимическом отношении. Тр. Почв. ин-та, т. X, вып. 4, 1934.
14. Тюрин И. В., Кононова М. М., Новоселова Л. В. Матер. по изучению органического вещества почв. Сообщение 1-е. Состав гидролизатов, получаемых при действии

- 1,0 н. и 80% серной кислоты. Химизация социалистического земледелия. 1934, № 8.
15. *Тюрин И. В.* Матер. по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. В сб.: Проблемы советского почвоведения, сб. 2. Изд. АН СССР, 1936.
 16. *Тюрин И. В.* Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. Сельхозгиз, 1937.
 17. *Тюрин И. В.* при участии Пономаревой В. В. и Новоселовой Л. В. Матер. по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. Методы определения органического углерода в водных вытяжках из почв. В сб.: Проблемы советского почвоведения, сб. 3. Изд. АН СССР, 1936.
 18. *Тюрин И. В., Пономарева В. В.* Матер. по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. В сб.: Проблемы советского почвоведения, сб. 4. Изд. АН СССР, 1937.
 19. *Тюрин И. В.* Работы по органическому веществу почвы. Изд. АН СССР, 1951.

Институт географии
АН СССР

Дата поступления
13.IV.1977 г.

R. A. LOTOV

**COMPARISON AND RECIPROCAL CALCULATION OF HUMUS CONTENT
DETERMINED BY DIFFERENT METHODS**

Generalization of published materials on the methods for humus determination, approximately for 100 years, allowed to chose the most often used ones in our country. Statistical processing of the data of C_{org} content, found by different methods in the same samples, allowed to calculate the transitory coefficients. The existance of an intraserial and an interserial scatterings interfering the comparison of the data obtained has been noted.
