

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

4. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АГРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ

К.Г. Панкратова, к.х.н., В.И. Щелоков, к.х.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., ВНИИА, А.В. Стрепетова, ОАО «Мосинжпроект»

При помощи корреляционного анализа показано, что обеспеченность почвы Р, К, Са и Mg не оказывает существенного влияния на точность определения степени загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии. Следовательно, градуировка БИК-анализаторов и последующий анализ почв, загрязненных нефтепродуктами, могут проводиться без учета обеспеченности почв Р, К, Са и Mg.

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-спектроскопия, загрязнение почв.

Настоящая работа – это продолжение исследований, проводимых в ВНИИА, по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами [1–3].

БИК-спектроскопия является косвенным методом анализа, который требует градуировки БИК-анализаторов по массиву почв, отражающему природное разнообразие их свойств. Литературные данные показывают, что наличие таких элементов питания растений как Р, К, Са и Mg в почве, особенно при значительной вариации их содержания вследствие потребления растениями и применения соответствующих удобрений, может существенно влиять на спектральные свойства почв, в частности в БИК-диапазоне [4, 5], и на точность определения содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии.

Цель наших исследований – выявить возможное влияние содержания Р, К, Са и Mg в почве на оценку загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

Методика. Исследования проводили на массивах чернозема оподзоленного и выщелоченного, а также тяжело-, средне- и легкосуглинистой, супесчаной и песчаной дерново-подзолистой почвы, болотной низинной и болотно-подзолистой почв, дерновой, дерново-глеевой и болотной пойменно-аллювиальной почв, серой, и темно-серой почв. Пробы почв отбирали в Серебряно-Прудском, Подольском, Наро-Фоминском, Раменском, Талдомском, Дмитровском, Сергиево-Посадском, Орехово-Зуевском и Климовском районах Московской области. Диапазоны изменения агрохимических свойств почв: 12–1251 мг/кг P_2O_5 , 42–421 мг/кг K_2O , 1,1–30,0 мг-экв/100 г Са и 0,8–9,0 мг-экв/100 г Mg.

В качестве нефтепродуктов использовали: автомобильный бензин летний этилированный А-76 по ГОСТ 2084–77, дизельное топливо летнее Л-0 2-40 по ГОСТ 305-82 и моторное масло М-10Г2К по ГОСТ 8581-78.

Специальные исследования показали наличие корреляции оптических свойств почвы в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне с содержанием P_2O_5 , K_2O , Са и Mg. Для исследованных массивов почв коэффициенты корреляции составляли около 0,6 для P_2O_5 , около 0,5 для K_2O и превышали 0,8 для Са и Mg. Эти результаты показали возможность влияния агрохимических свойств почвы на результаты ее анализа методом БИК-спектроскопии.

Для оценки влияния агрохимических свойств почв на результаты определения содержания нефтепродуктов в почвах методом БИК-спектроскопии, были сняты спектры проб почв, загрязненных нефтепродуктами, и построены уравнения регрессии для определения содержания нефтепродуктов с использованием двух методов расчета: пошаговая множественная линейная регрессия (SMRL) и метод дробных наименьших квадратов (PLSM).

Был проведен корреляционный анализ связи между значе-

ниями агрохимических свойств почв (содержанием P_2O_5 , K_2O , Са и Mg) и погрешностью инструментального определения содержания нефтепродуктов (т.е. отклонениями результатов БИК-анализатора от истинного содержания нефтепродуктов в почве).

Результаты и их обсуждение. Результаты корреляционного анализа для определения содержания дизельного топлива приведены в качестве примера в таблице, погрешность определения содержания дизельного топлива в дерново-подзолистых почвах в исследованных диапазонах содержания Р, К, Са и Mg – на рисунке.

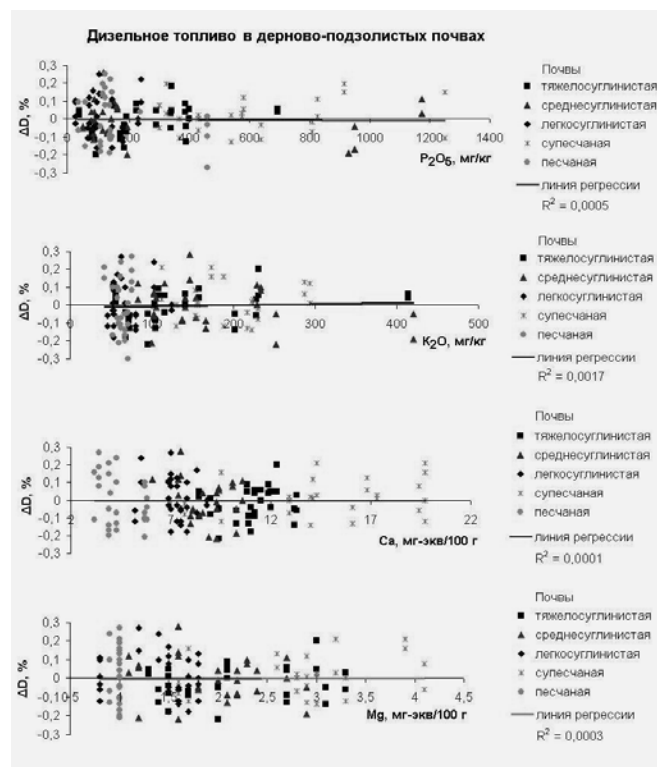


Рис. Погрешность определения содержания дизельного топлива (ΔD) в дерново-подзолистых почвах методом БИК-спектроскопии в исследованных диапазонах содержания Р, К, Са и Mg

Коэффициент детерминации (статистический показатель, численно равный квадрату коэффициента корреляции) показывает, какая доля дисперсии зависимой переменной (в нашем случае, погрешности определения содержания нефтепродукта в почве) объясняется влиянием независимой переменной (в нашем случае, содержанием P_2O_5 , K_2O , Са или Mg). Диапазоны изменения соответствующих агрохимических свойств приведены в скобках.

Полученные результаты показали, что коэффициенты детерминации для всех показателей имеют, как правило, чрезвычайно низкие значения. Так, при градуировке БИК-анализатора методом дробных наименьших квадратов, влияние содержания P_2O_5 на погрешность определения нефтепродукта оценивалось значениями коэффициента детерминации, лежащими в диапазоне от 0,0016 для болотно-подзолистой почвы до 0,1034 для светло-серой почвы при определении содержания бензина, от 0,0002 для дерново-подзолистой лег-

косуглинистой почвы до 0,1799 для чернозема выщелоченного при определении содержания дизельного топлива и от 0,0001 для чернозема оподзоленного до 0,3431 для серой лесной почвы при определении содержания моторного масла. При этом в 70% случаев (33 из 47) его значения были менее 0,1, и только одно значение превышало 0,3.

Коэффициент детерминации, оценивающий влияние содержания K_2O на погрешность определения нефтепродукта,

находился в диапазоне от 0,0001 (болотно-подзолистая почва) до 0,4093 (светло-серая почва) для бензина, от 0,0003 (черноземы) до 0,2030 (светло-серая лесная почва) для дизельного топлива и от 0,0001 (черноземы) до 0,3792 (светло-серая почва) для моторного масла. В 72% случаев (34 из 47) его значения были менее 0,1, и только одно значение превышало 0,3.

Коэффициенты детерминации для соотношения между погрешностью определения содержания нефтепродуктов (на примере дизельного топлива) в почвах и агрохимическими показателями почв

Почва	P_2O_5	K_2O	Ca	Mg	Число проб
<i>Метод дробных наименьших квадратов (PLSM)</i>					
Дерново-подзолистая:					
тяжелосуглинистая	0,1776 (34–694)	0,1424 (56–414)	0,0228 (8,4–13,3)	0,0259 (1,3–3,3)	30
среднесуглинистая	0,1034 (45–1173)	0,0308 (83–421)	0,0593 (6,1–10,6)	0,0015 (1,1–2,9)	30
легкосуглинистая	0,0002 (20–239)	0,0025 (46–124)	0,0213 (5,2–8,8)	0,0236 (0,8–1,8)	30
супесчаная	0,0402 (105–1251)	0,0333 (58–293)	0,0092 (7,0–19,7)	0,0028 (1,2–4,1)	28
песчаная	0,0519 (30–460)	0,0078 (42–186)	0,1547 (3,2–24,0)	0,0001 (1,0–9,0)	30
Все дерново-подзолистые почвы	0,0005 (20–1251)	0,0017 (42–414)	0,0001 (3,2–24,0)	0,0003 (0,8–9,0)	148
Чернозем:					
оподзоленный	0,0008 (76–1159)	0,0162 (87–363)	0,0823 (13,7–21,1)	0,1296 (2,6–4,3)	42
выщелоченный	(152–541)	(85–195)	(15,6–22,7)	(2,8–4,5)	16
Все черноземы	0,0054 (76–1159)	0,0003 (85–363)	0,0819 (13,7–22,7)	0,0493 (2,6–4,5)	58
Серая лесная	0,0114 (87–480)	0,0501 (120–322)	0,2610 (13,3–16,3)	0,0633 (2,2–3,5)	12
Темно-серая лесная	0,0459 (196–422)	0,1777 (148–200)	0,0472 (12,9–18,0)	0,1557 (2,0–4,2)	16
Пойменно-аллювиальная:					
дерновая	0,0604 (62–360)	0,0124 (47–405)	0,0085 (1,7–29,7)	0,0017 (0,8–6,5)	30
дерново-глеевая	0,0072 (40–485)	0,0160 (67–421)	0,0637 (4,2–30,0)	0,1110 (1,0–6,8)	30
болотная	0,0547 (12–121)	0,1136 (58–268)	0,0063 (3,6–6,9)	0,0597 (0,8–1,8)	30
Болотно-подзолистая	0,1724 (38–86)	0,0265 (60–107)	0,0011 (1,1–1,3)	0,0032 (0,5–0,8)	20
Пойменно-аллювиальные и болотные почвы	0,0003 (12–485)	0,0001 (47–421)	0,0003 (1,1–30,0)	0,0010 (0,5–6,8)	110
<i>Пошаговая множественная линейная регрессия (SMLR)</i>					
Дерново-подзолистая:					
тяжелосуглинистая	0,4477	0,3478	0,1025	0,2229	30
среднесуглинистая	0,2858	0,1028	0,0523	0,0100	30
легкосуглинистая	0,1066	0,0941	0,0173	0,0016	30
супесчаная	0,0147	0,0013	0,1909	0,0772	28
песчаная	0,0026	0,0903	0,1088	0,1294	30
Все дерново-подзолистые почвы	0,0159	0,0019	0,0045	0,0141	148
Чернозем:					
оподзоленный	0,0552	0,0039	0,1648	0,1558	42
выщелоченный	0,3442	0,1689	0,0303	0,0001	16
Все черноземы	0,0730	0,0148	0,1066	0,0014	58
Серая лесная	0,0335	0,0050	0,0227	0,0173	12
Темно-серая лесная	0,0122	0,0043	0,1772	0,0453	16
Пойменно-аллювиальная:					
дерновая	0,0011	0,0264	0,0001	0,0019	30
дерново-глеевая	0,0270	0,1234	0,1740	0,1275	30
болотная	0,0234	0,1623	0,0681	0,0031	30
Болотно-подзолистая	0,0151	0,0004	0,0011	0,0041	20
Пойменно-аллювиальные и болотные почвы	0,0018	0,0099	0,0066	0,0024	110

В случае содержания Ca, коэффициент детерминации изменялся от 0,0002 (серая лесная почва) до 0,3138 (светло-серая лесная почва) для бензина, от 0,0003 (пойменно-аллювиальные и болотные почвы) до 0,2610 (серая лесная почва) для дизельного топлива и от 0,0001 (пойменно-аллювиальные и болотные почвы) до 0,6117 (серая лесная почва) для моторного масла. В 85% случаев (40 из 47) его значения были менее 0,1, три значения превышали 0,3.

В случае содержания Mg, коэффициент детерминации изменялся от 0,0002 (чернозем выщелоченный) до 0,1942 (темно-серая лесная почва) для бензина, от 0,0001 (дерново-подзолистая песчаная почва) до 0,1697 (светло-серая лесная почва) для дизельного топлива и от 0,0002 (пойменно-аллювиальные и болотные почвы) до 0,2672 (пойменно-аллювиальная дерново-глеевая почва) для моторного масла. В 83% случаев (39 из 47) его значения были менее 0,1, не наблюдалось ни одного значения выше 0,3.

Аналогичные результаты получены при использовании пошаговой множественной линейной регрессии для градуировки БИК-анализатора.

Таким образом, оценка влияния обеспеченности почвы P_2O_5 , K_2O , Ca и Mg на точность определения степени загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии, проведенная с использованием корреляционного анализа, показала, что содержание P_2O_5 , K_2O , Ca и Mg в исследованных диапазонах не оказывает существенного влияния на результаты опре-

деления нефтепродуктов в почвах. Коэффициенты детерминации в большинстве случаев (70–80%) не превышали 0,1. Следовательно, градуировка БИК-анализаторов и последующий анализ почв, загрязненных нефтепродуктами, могут проводиться без учета обеспеченности почв P_2O_5 , K_2O , Ca и Mg.

Литература

1. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 1. Основные предпосылки использования БИК-спектроскопии для оценки загрязнения почв // Плодородие. – 2012. – №2. – С. 49.
2. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 2. Оценка влияния влажности почвы // Плодородие. – 2012. – №3. – С. 42.
3. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 3. Оценка влияния гранулометрического состава почв // Плодородие. – 2012. – №4. – С. 53.
4. Chang C., Laird D. A., Mausbach M. J. and Hurburgh C. R., Jr. Near-Infrared Reflectance Spectroscopy–Principal Components Regression Analyses of Soil Properties // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2001. P. 480–490. <<http://soil.scijournals.org/cgi/content/full/65/2/480>>.
5. Pirie A., Singh B., and Islam K. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties // Austral. J. Soil Res. – 2005. – V. 43. – No. 6. – P. 713–721. <<http://www.publish.csiro.au/paper=SR04182>>.

K.G. Pankratova¹, V.I. Shchelokov¹, G.A. Stupakova¹, A.V. Strepetova²

**¹Pryanishnikov Research Institute of Agricultural Chemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a,
Moscow, 127550 Russia,
E-mail: kgpan@yandex.ru**

²ОАО Мосинзпроект, Sverchkov per. 4/1, Moscow, 101990 Russia

Correlation analysis showed that soil supply with P, K, Ca, and Mg had no effect on the accuracy of determination of oil products in the soil by NIR spectroscopy. Coefficients of determinations did not exceed 0.1 in most cases (70–80%). Thus, the calibration of NIR analyzer and the following analysis of oil-contaminated soils could be performed without account for soil supply with P, K, Ca, and Mg.

Keywords: oil products, soil, NIR spectroscopy, agrochemical properties of soil.