

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

5. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТИПОВЫХ РАЗЛИЧИЙ МЕЖДУ ПОЧВАМИ

**К.Г. Панкратова, к.х.н., В.И. Щелоков, к.х.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., Е.Э. Игнатьева, ВНИИА,
А.В. Стрелетова, ОАО «Мосинжпроект»**

Показано, что использование единой градуировки БИК-анализатора для разных типов почв позволит оценивать степень загрязнения почв нефтепродуктами без предварительного анализа их типовой принадлежности, однако результаты не будут точными из-за существенно различных свойств почвенных матриц. Для получения более точных результатов следует проводить градуировку БИК-анализаторов с учетом типовых различий почв.

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-спектроскопия, загрязнение почвы, типовые различия почв.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых в ВНИИА [1–4].

Цель исследования - оценка влияния типовых различий между почвами на определение степени загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК спектроскопии.

На земле сформировано очень много почв, различающихся по внешнему виду, химическим и физическим свойствам. Только для республик бывшего СССР называют более 90 типов и 208 подтипов почв [5], не считая того, что выделяют

и более мелкие единицы, различающиеся по содержанию песка и глины, степени смывости, содержанию гумуса и др. Почвы различаются по условиям образования, происхождению, внешнему виду, химическим свойствам, особенностям водного и теплового режимов, сочетаниям различных горизонтальных слоев (горизонтов) в толще почвы, наличию плотных прослоек, цвету и многим другим параметрам. Это разнообразие свойств находит отражение в спектральных характеристиках почв, в том числе БИК-спектрах диффузного отражения.

Исследования по влиянию различий между типами и подтипами почв на точность определения содержания нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива и моторного масла) в почвах проводили на болотной низинной, болотной верховой, болотно-подзолистой, пойменно-аллювиальной болотной, пойменно-аллювиальной дерновой, пойменно-аллювиальной дерново-глеевой и дерново-подзолистой песчаной почвах Московской области с использованием БИК-анализатора Инфрапид-61. Агрохимическая характеристика почв приведена в таблице 1.

1. Агрохимическая характеристика исследуемых почв

Почва	рН _{KCl}	Н _{гидр}	Гумус, %	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg
				мг/кг		мг-экв/100 г	
Чернозем:							
выщелоченный	4,7–6,9	0,6–5,9	0,8–8,5	6–541	59–800	13,7–150,0	2,7–5,5
типичный	5,1–7,0	0,5–4,8	4,1–8,0	12–252	85–694	18,2–92,0	1,9–5,7
оподзоленный	4,8–6,2	1,0–7,1	2,6–8,2	32–1159	63–363	13,7–21,1	2,6–5,1
Светло-серая тяжелосуглинистая	1,4–3,4	168–453	2,2–3,5	213–355	11,2–14,0	2,0–2,9	2,2–3,5
Серая тяжелосуглинистая	4,5–6,5	0,7–3,8	2,3–3,1	87–480	120–322	13,3–16,3	2,2–3,5
Темно-серая тяжелосуглинистая	5,1–6,2	1,2–3,4	2,4–5,1	196–422	148–200	12,9–18,0	2,0–4,2
Дерново-подзолистая:							
тяжелосуглинистая	4,7–6,8	0,4–2,7	1,1–2,9	34–694	56–414	8,2–13,3	1,3–3,3
среднесуглинистая	4,6–6,4	0,8–4,5	1,3–2,7	45–1173	83–421	6,1–10,6	1,1–2,9
легкосуглинистая	4,7–6,2	0,7–2,7	2,0–2,9	20–239	46–124	5,2–8,8	0,8–1,8
супесчаная	5,9–7,0	0,4–1,4	1,0–4,3	105–1251	58–293	7,0–19,7	1,2–4,1
песчаная	4,9–6,4	0,2–4,6	0–5,9	30–460	42–186	3,2–24,0	1,0–9,0
Пойменно-аллювиальная:	5,1–7,0	0,2–7,8	0–8,2	47–405	62–360	1,7–29,7	0,8–6,5
дерновая							
дерново-глеевая	5,0–7,3	0,4–8,6	0–12,1	40–485	67–421	4,2–30,0	1,0–6,8
болотная	5,1–6,8	5,2–28,6	–	12–121	58–268	3,6–6,9	0,8–1,8
Болотно-подзолистая	4,3–5,2	6,5–24,2	–	38–86	60–107	1,1–1,3	0,5–0,8
Болотная:							
низинная	4,7–5,5	1,6–26,4	–	21–82	40–177	0,6–2,3	0,3–1,0
верховая	6,4–7,1	3,0–16,5	-	9–104	76–160	3,0–3,7	1,0–1,3

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.

Анализ спектров показывает, что почвы разных типов различаются по спектральным характеристикам. Спектры органических почв (болотной низинной, болотной верховой и болотно-подзолистой) отличаются от спектра других почв наличием пика около 1720 нм вместо плато, наблюдаемого в этом диапазоне у органоминеральных (черноземов, серых, дерново-подзолистых) почв. Кроме того, они содержат пики при 2046 и 2308 нм, которые объясняются присутствием существенного количества органического вещества, содержащего углеводородные группы –СН, –СН₂ и –СН₃, а также гидроксильной группы –ОН и аминогруппы –NH₂. Их спектры находятся, как правило, выше в координатах оптической плотности.

Сравнение спектров органоминеральной (дерново-подзолистой), органической (болотной верховой) почв и дизельного топлива (рис. 1) показывает, что расположение полюсов поглощения органического вещества в почвах совпадает с расположением полюсов поглощения нефтепродуктов. Это обстоятельство может затруднять определение нефтепродуктов в органических почвах.

Обработка результатов измерений спектральных показателей проб почв, содержащих различное количество нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива и моторного масла), дала возможность получить градуировочные уравнения (уравнения регрессии, связывающие спектральные характеристики загрязненных почв с содержанием в них нефтепродуктов) для определения каждого из них.

Статистическая обработка результатов определения содержания нефтепродуктов в почвах разных типов и подтипов

позволила рассчитать значения коэффициента корреляции между расчетными и истинными величинами и стандартного отклонения от линии регрессии для каждого из них. Результаты для определения содержания дизельного топлива в некоторых почвах на БИК-анализаторе, проградуированном методом дробных наименьших квадратов [1], приведены, в качестве примера, в таблице 2 и на рисунке 2.

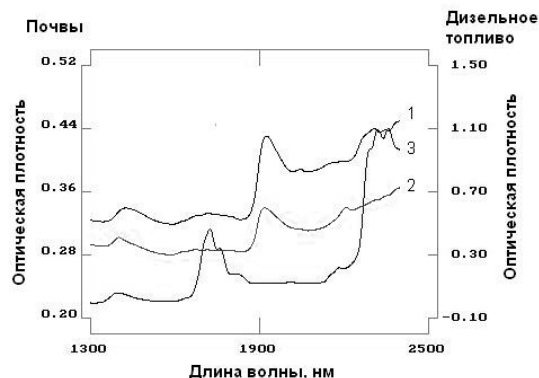


Рис. 1. Спектры болотной верховой почвы (1), дерново-подзолистой почвы (2) и дизельного топлива (3)

2. Статистическая обработка результатов определения дизельного топлива в различных почвах

Почва	Коэф. корр.	Станд. откл., %
Чернозем:		
выщелоченный	0,98	0,16
типичный	0,99	0,15
оподзоленный	0,98	0,18
Светло-серая тяжелосуглинистая	0,94	0,26
Серая тяжелосуглинистая	0,98	0,21
Темно-серая тяжелосуглинистая	0,99	0,15
Дерново-подзолистая:		
тяжелосуглинистая	0,99	0,09
среднесуглинистая	0,99	0,13
легкосуглинистая	0,99	0,12
супесчаная	0,98	0,17
песчаная	0,97	0,21
Все дерново-подзолистые почвы	0,98	0,18
Все органоминеральные почвы	0,96	0,23
Пойменно-аллювиальная:		
дерновая	0,95	0,28
дерново-глеявая	0,94	0,29
болотная	0,95	0,27
Болотно-подзолистая	0,97	0,39
Болотная:		
низинная	0,94	0,30
верховая	0,88	0,31
Все органические почвы	0,94	0,28
Все исследованные почвы	0,92	0,39

Полученные данные выявили, что результаты определений неодинаковы для разных типов и подтипов почв: стандартное отклонение от линии регрессии составляет от 0,1 до 0,4%, а коэффициент корреляции - от 0,86 до 0,99. Расчет систематического сдвига для каждого из исследованных типов и подтипов почв показал, что он несущественен для большинства уравнений: в 85% случаев он не превышает 0,1%. Одновременное введение поправок на сдвиг и поворот линии регрессии также не дает существенного улучшения результатов.

Была проведена градуировка прибора по массиву проб, включающему почвы всех типов. Последующий анализ неза-

висимых проб показал некоторое ухудшение метрологических характеристик. Коэффициент корреляции составил 0,92, а стандартное отклонение результатов измерений - 0,39%.

В то же время, раздельная градуировка для двух групп почв (органоминеральных и органических) позволяет получить лучшие результаты: стандартное отклонение для органоминеральных почв составило 0,23%, а для органических - 0,28%.

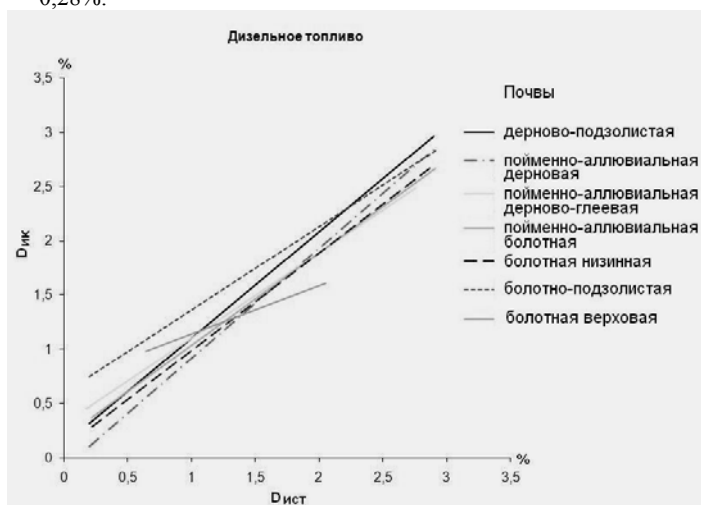


Рис. 2. Линии регрессии для результатов определения содержания дизельного топлива в некоторых почвах

Таким образом, использование единой градуировки для всех типов почв позволит оценивать степень загрязнения почв нефтепродуктами без предварительного анализа их типовой принадлежности. Однако результаты не будут точными из-за существенно различных свойств почвенных матриц. Для получения более точных результатов следует проводить градуировку БИК-анализаторов с учетом типовых различий почв.

Разумеется, использование локального градуировочного уравнения для конкретной почвы, существенно отличающейся по свойствам от основной массы градуировочных проб, может улучшить точность последующего определения степени ее загрязнения нефтепродуктами.

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. 49-50.
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. 42-43.
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. 53-54.
4. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 4. Оценка влияния агрохимических свойств почв // Плодородие. – 2012. – №5. – С. 43-45.
5. Афанасьева Т.В., Василенко В.И., Терешина Т.В., Шеремет Б.В. Почвы СССР. – М.: Мысль, 1979. – 382 с.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 5. ASSESSMENT OF THE EFFECT OF SOIL TYPE

K.G. Pankratova¹, V.I. Shchelokov¹, G.A. Stupakova¹, E.E. Ignat'eva¹, 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 Мосинзхпроект, Sverchkov per. 4/1, Moscow, 101990 Russia

It was shown that a uniform calibration of NIR analyzer for many soil types could be used to assess the contamination of soils with oil products without preliminary determination of soil types, but the results will be not very exact because of significant differences between the soil matrices. To obtain more exact results, the NIR analyzer should be calibrated with account for soil types.

Keywords: soil contamination, oil products, NIR spectroscopy, soil types.