ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

К.Г. Панкратова, к.х.н., В.И. Щелоков, к.х.н., Ю.Г. Сазонов, к.б.н., ВНИИА

Одним из важнейших критериев оценки плодородия почв является содержание в ней органического вещества (гумуса). Поскольку анализ структуры и содержания гумуса практически невозможен из-за сложности процедуры, содержание гумуса в почве вычисляется по результатам определения углерода в почве [1, 2]. Существуют многочисленные методы количественного определения органического углерода [3]. В основу методики, разработанной для массового определения органического вещества в почвах в нашей стране, положен метод Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91 [4]. Следует отметить, что метод Тюрина, основанный на окисляемости органического вещества, позволяет получать только приближенные данные о содержании органического углерода в почве [5-8].

Все более широкое применение для определения содержания гумуса находят инструментальные методы неразрушающего контроля. В последние десятилетия получила развитие спектроскопия в ближней ИК-области в качестве количественного инструмента для одновременного определения влаги, органического углерода и общего азота в почвах [9-11]. В нашей стране в качестве альтернативы химическому определению гумуса была предложена методика, основанная на использовании ИК-анализатора Инфрапид-61 для ближней инфракрасной области. При этом отсутствует необходимость в какой-либо дополнительной подготовке образцов кроме измельчения до 2 мм. Продолжительность анализа составляет около 2 мин [12].

Известно, что концентрация производства, рост транспорта, низкий уровень внедрения энергосберегающих и малоотходных технологий создают сильную техногенную нагрузку на окружающую среду, в том числе приводят к загрязнению нефтью и нефтепродуктами. Поскольку нефтепродукты являются органическими соединениями и содержат углерод и те же функциональные группы, что и органические компоненты гумуса, они могут оказывать влияние на определение содержания гумуса как методом Тюрина, так и методом ИК-спектроскопии.

Нами проведены исследования, с целью оценить степень этого влияния и найти способы его уменьшения. Содержание гумуса в почвах определяли методом Тюрина в модификации ЦИНАО. Для этой цели пробы почв с известным содержанием гумуса (также определенным методом Тюрина в модификации ЦИНАО) подвергали искусственному загрязнению различными концентрациями нефтепродукта и вновь анализировали на содержание гумуса. В качестве нефтепродукта использовали моторное масло М-10Г2К по ГОСТ 8581-78.

Спектральные исследования проводили на массивах проб чернозема и серой почвы, отобранных в разных районах Московской области. К выбранным пробам почвы добавлялось рассчитанное количество нефтепродукта. Пробу тщательно перемешивали, и спектры загрязненных проб снимали на ИК-анализаторе. Измерения осуществляли на ИК-анализаторе Инфрапид-61 венгерской фирмы Лабор-МИМ.

В таблице приведено содержание гумуса в чистых пробах, определенное методом Тюрина и выраженное в процентах углерода (С, %) и в пересчете на гумус, количество добавленного моторного масла, %, и результаты анализа загрязненных проб по методу Тюрина, выраженные в процентах углерода (С, %) и в пересчете на гумус. Погрешность определения содержания гумуса в почвах увеличивается при увеличении содержания нефтепродукта (рис. 1).

Результаты определения содержания гумуса в образцах почв, загрязненных нефтепродуктом (НП), по методу Тюрина в модификации ЦИНАО

№ пробы	Почва чистая		Моторное масло, %	Почва с маслом	
	С, %	гумус, %		С, %	гумус, %
Серая лесная почва					
1	1,16	2	2	2,36	4,07
2	1,16	2	4	3,86	6,66
3	1,16	2	6	4,69	8,08
Чернозем					
1	2,02	3,5	2	3,32	5,72
2	2,02	3,5	4	4,26	7,34
3	2,02	3,5	6	4,94	8,52

Загрязнение почв нефтепродуктами завышает результаты определения гумуса, поскольку метод Тюрина учитывает весь органический углерод в почве, включая углерод загрязнителя, в данном случае нефтепродукта. С увеличением содержания нефтепродукта в почве ошибка определения гумуса увеличивается, и это увеличение пропорционально содержанию нефтепродукта, однако различается в зависимости от типа почвы.

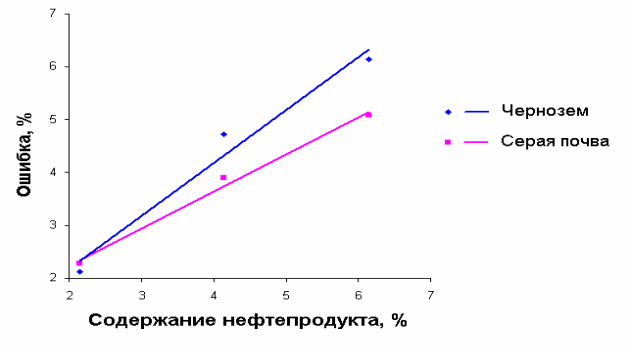

Рис. 1. Влияние загрязнения почв нефтепродуктами на ошибку определения содержания гумуса методом Тюрина

Далее было исследовано влияние загрязнения почв нефтепродуктами на результаты определения содержания гумуса методом ИК-спектроскопии. Для этой цели пробы чернозема и серой лесной почвы, не содержащие нефтепродукта, а также искусственно загрязненные пробы, были проанализированы на ИК-анализаторе. Получены аналогичные результаты (рис. 2).

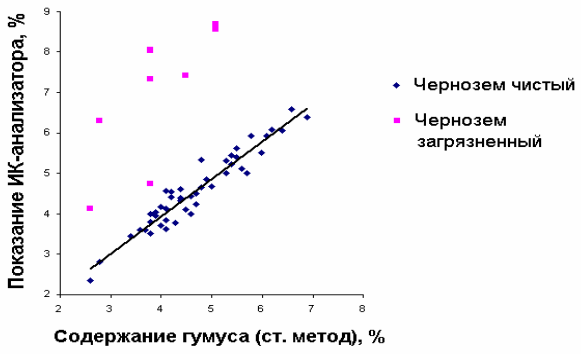

Рис. 2. Отклонения результатов определения гумуса по градуировке на чистых пробах почвы

Полученные данные показали, что при анализе почв, загрязненных нефтепродуктом, ошибка определения содержания гумуса существенно возрастает (с 0,2-0,3 до 7,0% в черноземе и с 0,13-0,14 до 0,5-0,9% в серой почве). Кроме того, выявляется существенная систематическая погрешность при определении содержания гумуса в загрязненных почвах, которая составляет 5,9-6,2% для черноземов и 0,5-0,7% для серых почв. Такое значительное завышение результатов анализа связано с тем фактом, что нефтепродукты, как и гумус, являются органическими соединениями, содержащими связи С–Н, С–С и др., используемые анализатором при расчете градуировочных уравнений для определения содержания гумуса. Как было выявлено при статистической обработке, завышение результатов определения гумуса на ИК-анализаторе в загрязненных пробах почвы пропорционально содержанию нефтепродукта, однако различается для разных типов и подтипов почв. Это, может быть, связано с различием во взаимодействии между нефтепродуктом и активными компонентами почвенного гумуса в разных почвах.

Для оценки возможности компенсации этого влияния была проведена повторная градуировка ИК-анализатора для расчета содержания гумуса, при этом в градуировочный массив проб были добавлены пробы, загрязненные нефтепродуктом (не менее 10% от количества проб в массиве). Полученные градуировочные уравнения имели несколько худшие метрологические характеристики: стандартное отклонение увеличилось с 0,13-0,31 до 0,16-0,51%. Эти уравнения были использованы для повторного анализа проб почв, в том числе загрязненных нефтепродуктом, на содержание гумуса (рис. 3). В результате общая погрешность измерения содержания гумуса в чистых почвах несколько возрастает: стандартное отклонение от результатов стандартного метода увеличивается с 0,22-0,29 до 0,38-0,48% для чернозема и с 0,13-0,14 до 0,13-0,15% для серой почвы. В то же время ошибка определения гумуса в загрязненных почвах существенно падает: стандартное отклонение от результатов стандартного метода уменьшается с 6,9-7 до 0,36-0,48% для чернозема и с 0,51-0,87 до 0,37-0,42% для серых почв.

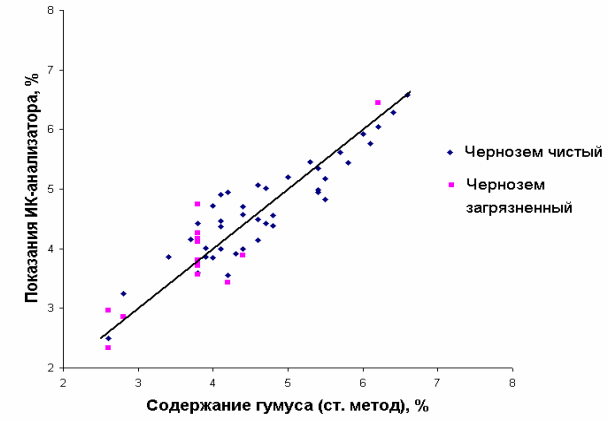

Рис. 3. Отклонения результатов определения гумуса по градуировке с использованием загрязненных проб почвы

Сравнение погрешности определения содержания гумуса в почве с количеством нефтепродукта при анализе по градуировке, проведенной на чистых пробах почвы и с включением загрязненных проб в градуировочный массив (рис. 4), показывает, что в последнем случае содержание нефтепродукта не влияет на точность определения содержания гумуса: коэффициент регрессии в уравнении, связывающем погрешность определения гумуса с содержанием нефтепродукта, несущественно отличается от нуля.

Таким образом, при анализе почв, загрязненных нефтепродуктами, с использованием ИК-анализатора можно уменьшить ошибку определения содержания гумуса, если включить в градуировочный массив ИК-анализатора пробы загрязненных почв.

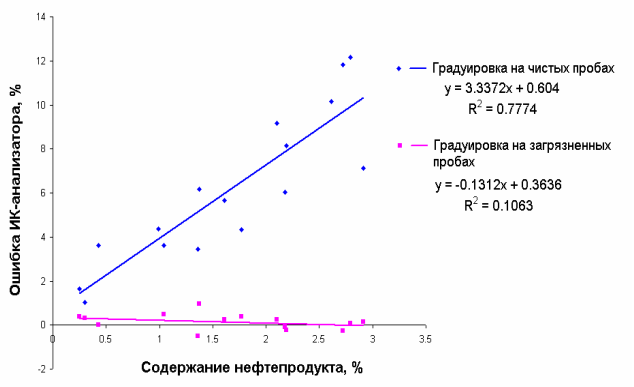

Рис. 4. Зависимость погрешности определения гумуса в черноземе от содержания нефтепродукта при градуировке на чистых пробах и при включении загрязненных проб в градуировочный массив

Выводы. Проведенные исследования показали, что наличие нефтепродуктов в почвах влияет на точность определения содержания гумуса как стандартным методом Тюрина, так и методом ИК-спектроскопии, завышая результаты определения. Завышение результатов определения гумуса пропорционально содержанию нефтепродукта, однако зависит от вида почвы. Влияние загрязнения почвы нефтепродуктами на результаты измерения содержания гумуса в почвах методом ИК-спектроскопии может быть устранено включением загрязненных проб в градуировочный массив ИК-анализатора. В этом случае содержание нефтепродукта не влияет на точность определения содержания гумуса в анализируемых почвах.

Литература

1. Nelson D.W. and Sommers L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter // Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed., A.L. Page et al., Eds. 1996; Agronomy, 9: 961–1010. 2. Rasmussen P.E., Collins H.P. Long-term impacts of tillage, fertilizer, and crop residue on soils organic matter in temperature semiarid regions // Adv. Agron., 1991. V. 45. – P. 93–134. 3. Лаптева Е.М., Ванчикова Е.В. Сравнительная оценка методов определения органического углерода и общего азота в почвах // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2001. Т. 41. № 3. – С. 8–9. 4. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с. 5. Amacher M.C., Henderson R.E., Brypbacher R.N., et al. Dichromateoxidizable an total organic carbon of representative soils of the major areas of Louisiana // Commun. Soil. Sci. Plant Anal., 1986. V. 17. No. 10. – P. 1019–1032. 6. Gillman G.R., Sinalair D.F., Dettch T.A. Recovery of organic carbon by the Walklay and Black procedure in highly weathered soils // Commun. Soil. Sci. and Plant Anal., 1986. Vol. 17. № 8. – P. 885–892. 7. Швец Н.С., Самохин А.П. Влияние карбонатов, цинка и свинца на результаты определения углерода по методу Тюрина, http://rec.ipoc.rsu.ru/education/Int_conf2001/p_97.htm. 8. Безуглова О.С, Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Морозов И.В. Влияние высоких концентраций тяжелых металлов на гумусное состояние и биологическую активность чернозема обыкновенного карбонатного // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки, 1999. N 2. – С. 65-71. 9. Martin P.D., Malley D.F., Manning G., Fuller L. Determination of Soil Organic-Carbon and Nitrogen at the Field Level Using Near-Infrared Spectroscopy // Can. J. Soil Sci., 2002. V. 82. No. 4. – P. 413–422. 10. Reintam L., Kann J., Kailas T., Kährik R. Elemental composition of humic and fulvic acids in the epipedon of some Estonian soils // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2000. V. 49. No. 3. – P. 131–144. 11. Misun Kang. Quantification of Soil Organic Carbon Using Mid- and Near-DRIFT Spectroscopy, MS Thesis, Texas Univ., 2002. – 74 P. 12. Самохвалов С.Г., Прижукова В.Г., Арсеньева М.Н., Сазонов Ю.Г. Использование спектроскопии в ближней инфракрасной области для экспрессного анализа гумуса // Аналитический контроль с.-х. продукции. Новосибирск, 1990. – С. 162–167.