

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ ПРИ РАЗНЫХ УРОВНЯХ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Г.А. Ступакова, к.б.н., Е.Э. Игнатьева, А.А. Лапушкина, к.б.н., Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов, Е.Ю. Ветрова, ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт имени Д.Н. Прянишникова (ФГБНУ «ВНИИ агрохимии») 127550, г. Москва, ул. Прянишникова, д.31А

Дана сравнительная характеристика флуориметрического и ИК-спектрометрического методов анализа нефтепродуктов в почве. На примере анализа стандартных образцов почв с тремя уровнями содержания нефтепродуктов (200, 1700, 2000 мг/кг) показано, что флуориметрический метод даёт более близкие значения к аттестованному, в то время как ИК-метод стабильно завышает их на 26-48%. Отмечена высокая корреляционная зависимость между методами на низких концентрациях нефтепродуктов в почве (коэффициент корреляции $r=0,94$).

Ключевые слова: стандартные образцы, нефтепродукты в почве, флуориметрический и ИК-спектрометрический методы.

Для цитирования: Ступакова Г.А., Игнатьева Е.Э., Лапушкина А.А., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К., Ветрова Е.Ю. Анализ методов определения нефтепродуктов в почве при разных уровнях ее загрязнения// Плодородие. – 2024. – №5. – С. 86-89. DOI: 10.25680/S19948603.2024.140.18.

Несмотря на серьезную экологическую проблему нефтяного загрязнения почвы не только в районах нефтедобычи, но и земель сельхозназначения нет единства в вопросах содержания нефтепродуктов (НП) в разных типах почв. На сегодняшний момент отсутствуют нормативы предельно-допустимой концентрации содержания нефтепродуктов в почве в Российской Федерации, так как в их состав входят соединения, являющиеся необходимым компонентом любой незагрязненной почвы [1,3]. При анализе загрязнений почв нефтепродуктами используют фоновые содержания нефтяных углеводородов для исследуемой местности, разработанные сетевыми подразделениями Росгидромета [2], или пороговые уровни концентрации нефтепродуктов, которые рекомендованы документом от 27 декабря 1993 года «Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами» [4].

Основными методами количественного химического анализа, применяемыми при определении загрязнения почв нефтепродуктами в лабораториях, являются гравиметрический, ИК-спектрометрический и флуориметрический [5]. Выбор метода определения нефтепродуктов и химические свойства экстрагента влияют на результаты анализа. Сравнительная характеристика методов, применяемых при анализе нефтепродуктов в одних и тех же почвах, показывает разные результаты. Существенная разница обусловлена принципиальными различиями между методами (разные экстрагенты, масса проб для анализа, диапазоны измерений, средства контроля и т.д.). Например, БИК-анализаторы могут использоваться для раздельного определения индивидуальных углеводородов при их совместном нахождении в почве. Однако для этого необходимо проводить градуировку прибора на пробах почвы, содержащих все углеводороды, которые могут находиться в анализируемой почве. БИК-анализатор, проградуированный по одному нефтепродукту, будет определять суммарное содержание нефтепродуктов в почве [6]. В то же время определение

этим методом нефтепродуктов в почве не будет зависеть от типа почвы и ее агрохимических свойств [7,8].

В случае ИК-спектроскопии результаты определения нефтепродуктов в почве значительно выше, чем при флуориметрии, что может быть объяснено различной природой растворителей. Результаты определения на АН-2 в 2–8 раз выше, чем на Флюорате и в 1,1–4,3 раза, чем при определении гравиметрическим методом. Анализ нефтепродуктов гравиметрическим методом дает результаты в 1,5–3,7 раза выше, чем на Флюорате [9,10].

Исследования по сравнению точности гравиметрического и флуориметрического методов с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» имеют более достоверные результаты, чем аналогичная работа, сделанная с применением гравиметрического метода анализа. Низкая чувствительность гравиметрического метода создает большой разброс в значениях массовых концентраций, на результат которой могут влиять трудности, связанные как с отделением небольших количеств осадка от раствора сравнительно большого объема, так и с потерями, обусловленными растворимостью осадка [11].

Таким образом, отсутствие единой системы измерений и контроля нефтепродуктов в почвах затрудняет сопоставление результатов, полученных разными методами [5].

Цель исследований - провести анализ применяемых методов определения нефтепродуктов в почве (ИК-спектрометрического и флуориметрического) при разных уровнях ее загрязнения.

Методика. В исследованиях использовали стандартные образцы почвы с 3 уровнями приписанных значений содержания нефтепродуктов, мг/кг: 200, 1700, 2000. Приписанные значения получены первичным гравиметрическим методом в межлабораторном эксперименте по ПНД Ф 16.1.41-04. В нем прослеживаемость к единице массы реализуется посредством использования поверенного СИ через неразрывную цепь проверок, в соответствии с [12]. В МВИ, основанных на флуориметрическом и ИК-спектроскопическом методах, прослеживаемость измерений реализуется посредством

аттестованной методики измерений, предусматривающей применение СО с установленной прослеживаемостью и средств измерений, поверенных в соответствии с утвержденными методиками поверки.

Образцы подготовлены по одной методике, являются однородными по составу, стабильными по содержанию нефтепродукта. Определение содержания нефтепродуктов в почве проводили в межлабораторном эксперименте в аккредитованных испытательных лабораториях (ИЛ). Во все лаборатории были отосланы одинаковые стандартные образцы с тремя уровнями загрязнения. Определение содержания нефтепродуктов проводилось с использованием двух партий контрольных образцов (КО-1, КО-2, КО-3, КО-4, КО-5, КО-6). Образцы КО-1, КО-3, КО-5 (партия 1) анализировали в один день. Через 2 недели после первой партии анализировали в один день образцы КО-2, КО-4, КО-6 (партия 2).

Испытания флуориметрическим методом по ПНДФ 16.1:2.21-98 (2007) проводились в 18 ИЛ, ИК-спектрометрическим методом по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98(2005) - в 10 ИЛ.

Коэффициенты прямолинейной корреляционной связи между исследуемыми содержаниями нефтепродуктов были рассчитаны с помощью пакета MS Excel.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения НП, полученных с использованием двух методов представлены в таблицах 1, 2. При анализе результатов отмечается существенное отличие в содержании НП, определенном методами ИК-спектрометрии и флуориметрии, при низком и высоком количестве их в почве (рис. 1, 2).

1. Содержание массовой доли нефтепродуктов в почве, определенное флуориметрическим методом (ПНДФ 16.1:2.21-98)

Кодовый номер ИЛ	Приписанные значение массовой доли нефтепродуктов в СО почвы, мг/кг		
	200	1700	2000
1	-	-	-
	171	1340,0	1835,0
2	180,00	1500,0	1865,0
	180,00	1540,0	1940,0
3	182,00	1647,5	1960,0
	183,00	1652,5	2000,0
4	183,80	1663,0	2073,4
	185,00	1664,0	2075,0
5	186,00	1697,0	2081,0
	188,00	1725,0	2081,0
6	190,50	1732,0	2084,0
	191,00	1744,0	2094,0
7	194,00	1752,0	2098,0
	194,00	1769,0	2105,0
8	194,00	1788,0	2106,0
	196,40	1790,0	2150,0
9	197,80	1800,0	2158,8
	198,70	1828,0	2184,1
10	199,70	1847,9	2231,0
	200,00	1877,4	2250,6
11	202,00	1881,0	2259,0
	205,80	1912,5	2275,0
12	210,00	1918,0	2300,00
	211,30	1921,3	2306,3
13	217,90	1950,0	2355,0
	223,00	1960,0	2363,0
14	223,30	2000,00	2382,0
	228,00	2007,8	2400,00
15	235,00	2027,5	2430,0
	240,00	-	-
16	245,00	-	-
	-	1975,00	2356,00
18	-	1869	2163

Наиболее близкими к аттестованным значениям были результаты на низких концентрациях НП в почве (200 мг/кг), определенные флуориметрическим методом. Оценивая полученные результаты содержания НП в почвах в целом можно утверждать, что флуориметрический метод даёт более близкие значения к аттестованному, в то время как ИК-метод стабильно их завышает на 26-48%.

2. Содержание массовой доли нефтепродуктов в почве, определенное ИК-спектрометрическим методом (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98)

Кодовый номер ИЛ	Приписанные значение массовой доли нефтепродуктов в СО почвы, мг/кг		
	200	1700	2000
1	-	-	-
	-	-	2351,3
2	250,43	1842,4	2379,0
	255,42	1855,0	2416,0
3	257,00	1959,0	2484,0
	266,60	1960,0	2523,0
4	268,20	1998,0	2530,00
	280,80	2000,0	2570,0
5	296,00	2081,8	2592,0
	305,00	2150,0	2690,0
6	315,00	2200,0	2851,1
	315,00	2226,0	2860,0
7	320,00	2230,7	2930,0
	322,00	2241,0	3050,0
8	325,00	2275,0	3072,0
	330,00	2450,0	3100,0
9	334,20	2616,0	3168,0
	338,00	2658,0	3170,0
10	300,00	2150,0	2880,0
	-	-	-

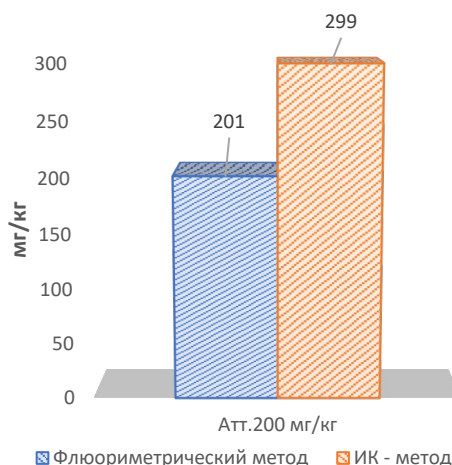


Рис. 1. Средние значения НП, полученные разными методами при низком содержании в почве

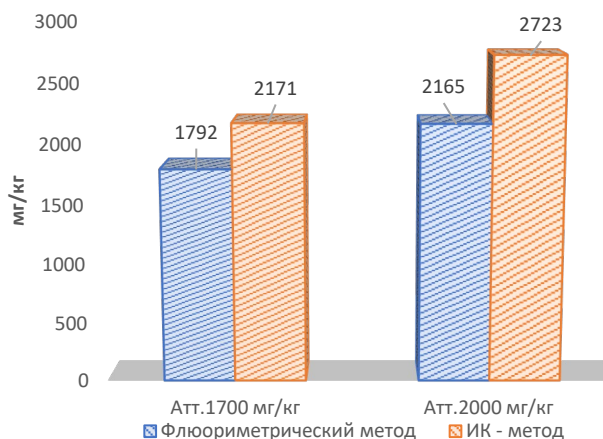


Рис. 2. Средние значения НП, полученные разными методами при высоком содержании в почве

Статистические величины, характеризующие размах выборки, средние, минимальные и максимальные значения ряда, наиболее часто встречающееся число (мода),

коэффициенты вариации значений нефтепродуктов, полученные на разных уровнях содержания разными методами, представлены в таблице 3.

3. Средние значения и размах генеральной совокупности нефтепродуктов в почве в зависимости от метода и уровня содержания в почве

Характеристики	Флуориметрический метод			ИК-метод			Сравнение ИК-метода с флуориметрическим		
Приписанное значение КЮ, мг/кг	200	1700	2000	200	1700	2000	200	1700	2000
Среднее значение, мг/кг	201,2	1791,7	2165,4	298,7	2171,4	2722,9	1,5	1,2	1,3
Размах выборки, мг/кг	74,0	687,5	595,0	84,0	773,6	789,0	1,1	1,1	1,3
Коэффициент вариации, %	10	9	7	10	10	10	1,0	1,1	1,4
Мода, мг/кг	194,0	-	2081,0	315,0	-	-	1,6	-	-
Минимальное значение, мг/кг	171,0	1340,0	1835,0	250,0	1842,4	2379,0	1,5	1,4	1,3
Медиана, мг/кг	197,1	1789,0	2128,0	305,1	2150,0	2690,0	1,5	1,2	1,3
Максимальное значение, мг/кг	245,0	2027,5	2430,0	334,3	2616,0	3168,0	1,4	1,3	1,3
Разница с аттестованным значением, %	1	5	8	48	26	37			

При сравнении между собой значений нефтепродуктов, полученных с использованием флуориметрического и ИК-спектрометрического методов, ИК-метод завышает средние значения в 1,2-1,5 раза по сравнению с флуориметрическим методом.

Флуориметрический метод имеет меньший размах выборки (т.е. разброс значений), хотя для обоих методов характерна слабая вариация значений. ИК-метод больше всего даёт завышение результатов (в 1,5 раза) на минимальной аттестованной концентрации (200 мг/кг).

Наиболее часто встречающийся результат при аттестованном значении 200 мг/кг у флуориметрического метода – 194 мг/кг, а у ИК-метода 315 мг/кг. Для других вариантов (исключение Флуориметрический метод, аттестованное значение 2000 мг/кг) таких величин нет, что говорит о том, что каждое значение индивидуально и не повторяется.

Для оценки тесноты связи между содержанием нефтепродуктов, полученных 2 методами в зависимости от уровня их содержания были рассчитаны коэффициенты прямолинейной корреляции (табл. 4).

4. Корреляционная зависимость между методами

Приписанное значение, мг/кг					
200		1700		2000	
Флюори-метр. метод	ИК-метод	Флюори-метр. метод	ИК-метод	Флюори-метр. метод	ИК-метод
	0,94		0,83		0,84

Так, на всех изучаемых уровнях содержания НП в почве отмечается высокий коэффициент корреляции ($> 0,70$), что говорит о сильной положительной связи между значениями, полученными разными методами. При этом наиболее высокий коэффициент корреляции отмечен на низких концентрациях НП в почве ($r=0,94$).

Заключение. Использование разных подходов к определению массовой доли нефтепродуктов в почве ведет к некорректной интерпретации данных при оценке их содержания, особенно если на результаты испытаний ориентируются контролирующие органы. Для достоверной оценки содержания НП в почве необходимы не только разработка обоснованного предельно допустимого содержания НП в

почве, но и выбор единого арбитражного метода их определения, поскольку последний влияет на результаты анализа.

Литература

- Околелова А.А., Капля В.Н., Лапченков А.Г. Оценка содержания нефтепродуктов в почвах. Волгоградский государственный технический университет // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. - 2019. - Т.43, - №1.-С. 76-86.
- Ежегодник. Загрязнение почв Российской Федерации токсикантами промышленного происхождения в 2022 году. – Обнинск: ФГБУ «НПО «Тайфун». - 2023. - 13 с.
- Быкова М.В. Проблема нормирования при оценке уровня загрязнения почв нефтепродуктами // Вестник Евразийской науки. - 2019. - №6. - 7 с. <https://esj.today/PDF/83NZVN619.pdf>.
- О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами. Письмо Минприроды России (Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ) от 27.12.1993 N 04-25 https://ruls.ru/acts/Pismo-Minprirody-Rossii-ot-27.12.1993-N-04-25_61-5678/
- Ступакова Г.А., Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Игнатъева Е.Э. Методы исследований. К вопросу единства измерений при оценке содержания нефтепродуктов в почве// Плодородие. -2011. -№1. -С.24-26.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Игнатъева Е.Э., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом бик-спектроскопии: 7. Возможность определения индивидуальных нефтепродуктов при их совместном присутствии в почве// Плодородие. -2013. -№2. -С. 47-49.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 6. Оценка влияния содержания гумуса в почвах// Плодородие. – 2013. – № 1. – С.36-37.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 5. Оценка влияния типовых различий между почвами// Плодородие. – 2012. – №6. – С.41-42.
- Околелова А.А., Рахимова Н.А., Мерзлякова А.С., Авилова В.С., Нгуен Тьен Чунг. Определение содержания нефтепродуктов в почвах инструментальными и ИК-спектральными методами. Волгоградский государственный технический университет// Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5. – С. 89-92.
- Мухин, В.В. Определение содержания нефтепродуктов в почвах методами ИК-спектроскопии и флуориметрии / В.В. Мухин // Молодая нефть: сб. статей. Всерос. молодежной науч.-техн. конф. нефтегазовой отрасли / отв. за выпуск О.П. Калякина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. – 351 с.
- Ткачева Т.А., Спирина О.С. Сравнение точности различных методов анализа при оценке загрязнения почвы нефтепродуктами Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Оренбургский государственный университет»// Вестник Оренбургского государственного университета, 2018 <http://elibrary.ru/handle/123456789/6816>.
- Приказ Росстандарта № 1622 от 04.07.2022 Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений массы. <https://docs.cntd.ru/document/351048070>.

Stupakova G.A., Ignatieva E.E., Lapushkina A.A., Shchiptsova T.I., Mitrofanov D.K., Vetrova E.Y.
FGBNU All-Russian Research Institute named after D.N. Pryanishnikova
(FGBNU "VNI Agrochemistry"), 127434, Moscow, Pryanishnikova str., 31A

A comparative characteristic of fluorimetric and IR spectrometric methods for the analysis of petroleum products in the soil is given. Using the example of the analysis of standard soil samples (reference materials) with three levels of petroleum products (200, 1700, 2000 mg/kg), it is shown that the fluorimetric method gives values close to certified ones, while the IR method overestimates them by 26-48%. A high correlation was noted between the methods at low concentrations of the mass fraction of petroleum products in the soil (correlation coefficient $r=0.94$).

Keywords: reference materials, petroleum products in the soil, fluorimetric and IR spectrometric methods.

УДК 631.81

DOI: 10.25680/S19948603.2024.140.19

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОДУКТИВНОСТИ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ В АГРОЛАНДШАФТАХ НИЖНЕКАМСКОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

А.А. Прохоров, А.Н. Куприянов, д.б.н., Б.А. Борисов, к.с.-х.н., О.Е. Ефимов,
Российский государственный аграрный университет - МСХА им. К.А. Тимирязева
Россия, 127434, Москва, Тимирязевская ул., 49
artem.prokhorov.2016@inbox.ru
*** <https://orcid.org/0000-0002-2988-5055>**

**Работа выполнена в рамках тематического плана-задания на выполнение НИР
по заказу Минсельхоза России за счет средств федерального бюджета в 2024 г.**

В рамках работы, проведена оценка вклада группы основных агроэкологических факторов в итоговую урожайность яровой пшеницы с использованием модели метода главных компонент и многомерной регрессии. Урожайность пшеницы по результатам 2022 года варьировала в пределах от 22,1 до 53,6 ц/га при среднем значении 40,8 ц/га. Установлено, что в условиях лесостепной зоны Республики Татарстан наиболее значимые факторы, влияющие на урожайность яровой пшеницы - группа переменных, определяющих условия тепло- и влагообеспеченности, а именно: сумма осадков за период вегетации, сумма температур за период вегетации, морфометрические параметры крутизны и экспозиции склонов. Способ и глубина обработки почвы не оказывали существенного влияния на итоговую урожайность, как и ряд других анализируемых переменных: формы используемых удобрений, предшественники в севообороте и т.д. Такая переменная как экспозиция склона не была достоверно связана с урожайностью. При корреляции методом Спирмена $R=0,30$ ед., что не является достоверным при $n=33$, но при этом экспозиция оказывала существенное воздействие на обеспеченность температурами $> 10^{\circ}\text{C}$ и количество осадков ($R=0,78$ ед. и $-0,77$ ед.) – наиболее сильные и важные факторы формирования урожайности. При проведении анализа различий средних с использованием критерия Тьюки при уровне значимости $p=0,05$ в подвыборках при группировке по сортам и агроэкологическим группам земель не было установлено достоверных различий.

Ключевые слова: агроэкологическая оценка, агротехнологии, продуктивность агроландшафтов.

Для цитирования: Прохоров А.А., Куприянов А.Н., Борисов Б.А., Ефимов О.Е. Агроэкологическая оценка продуктивности яровой пшеницы в агроландшафтах Нижнекамского района Республики Татарстан// Плодородие. – 2024. – №5. – С. 89-96. DOI: 10.25680/S19948603.2024.140.19.

В настоящее время, в рамках повышения уровня интенсификации производства, нагрузок на агроландшафты, в нашей стране относительно мало внимания уделяется разработке и внедрению новых агротехнологий [2,3].

Несмотря на существенное развитие агротехнологий, разработку новых способов обработки почвы, а также способов защиты растений от болезней и вредителей, сельскохозяйственное производство все еще не обладает системой принятия решений для оценки рисков и факторов, способствующих повышению продуктивности земель [1,5,6]. На сегодняшний день существует достаточно большое количество исследований, в которых отмечены тренды глобального потепления и изменения количества осадков в европейской части нашей страны. В

связи с этим разумно проведение оценок и изучение трендов изменчивости потенциала продуктивности земель на уровне почвенных провинций и округов в наиболее продуктивных агроландшафтах нашей страны [4,5].

Традиционно для оценки потенциала земель и почвенно-экологического индекса (ПЭИ) по методике, предложенной в работе [2] учитывали такие почвенные характеристики как: максимально возможная плотность почв при их предельном уплотнении, г/см^3 , средняя плотность для метрового слоя, г/см^3 , гранулометрический состав. Среди агроклиматических параметров предложено оценивать: среднегодовую суму активных температур, коэффициент увлажнения (Ку) и коэффициент континентальности (КК) климата. Оценка почвенно-экологического индекса и в целом индексный подход к