

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

## 6. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА В ПОЧВАХ

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

Показано, что измерение содержания нефтепродуктов в почвах с повышенным содержанием гумуса (>5%) на БИК-анализаторе, градуированном на пробах почв, содержащих <5% гумуса, приводит к занижению результатов, которое увеличивается с увеличением концентрации нефтепродуктов и содержания гумуса в почве. Установлено также, что погрешность определения содержания гумуса в нефтезагрязненных почвах методом БИК-спектроскопии может быть существенно снижена при включении загрязненных проб в градуировочный массив БИК-анализатора.

**Ключевые слова:** почва, нефтепродукты, БИК-спектроскопия, гумус.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых в ВНИИА [1–5].

Цель настоящего исследования – оценить влияние содержания гумуса в почвах на результаты оценки загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

Гумус образуется в результате гумификации продуктов разложения органических остатков и состоит из гумусовых кислот (гуминовых и фульвокислот), гумина и других органических компонентов. Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную смесь углеводородов и их производных и содержат компоненты, сходные с компонентами продуктов гумификации в почве. В частности, было показано, что точность определения содержания нефтепродуктов в почвах улучшается при проведении раздельной градуировки для органоминеральных и органических почв, поскольку большое содержание органического компонента в последних существенно влияет на их БИК-спектры [5].

Исследования влияния содержания гумуса в почве на точность определения содержания нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива и моторного масла) в почвах проводили на массивах проб чернозема оподзоленного и выщелоченного и светло-серой, серой и темно-серой и дерново-подзолистой почв, отобранных в Серебряно-Прудском, Подольском, Наро-Фоминском и Раменском районах Московской области, а также в Калужской и Пермской областях и Чувашии, с использованием БИК-анализатора Инфрапид-61. Исследования проводили в следующих диапазонах агрохимических свойств почв: 1,0–5,8% гумуса, 34–1251 мг/кг  $P_2O_5$ , 56–421 мг/кг  $K_2O$ , 6,1–22,7 мг-экв/100 г Са и 1,1–4,5 мг-экв/100 г Mg. Более подробно агрохимические свойства исследованных почв описаны ранее [5].

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.

Для оценки влияния содержания гумуса на результаты определения степени загрязнения почв нефтепродуктами для каждого исследуемого нефтепродукта (бензин, дизельное топливо и моторное масло) составляли четыре массива проб: 1- градуировочный массив проб почв с содержанием гумуса во всем исследуемом диапазоне 2,6–8, 2% для черноземов, 2,2–8,0% для светло-серой, серой и темно-серой почв и 1,0–4,3% для дерново-подзолистой почвы; 2 - проверочный массив проб почв с таким же содержанием гумуса; 3 - градуиро-

вочный массив проб почв с содержанием гумуса менее 5% для черноземов и серых почв и менее 2,2% для дерново-подзолистой почвы; 4 - проверочный массив проб почв с содержанием гумуса более 5% для черноземов и серых почв и более 2,2% для дерново-подзолистой почвы.

Сначала были получены градуировочные уравнения с использованием массивов (1) и проверены на массивах (2). Полученные результаты показали, что при проведении градуировки с использованием проб почв во всем диапазоне содержания гумуса, последующий анализ независимых проб дает удовлетворительные результаты: стандартное отклонение для независимых (не использованных при градуировке прибора) проб составляет 0,35% (по сравнению с 0,27% при градуировке) для бензина, 0,11% (по сравнению с 0,07%) для дизельного топлива и 0,10% (по сравнению с 0,08%) для моторного масла. Сдвиг или поворот массива результатов анализа независимых проб не наблюдали. Для бензина отмечен значительный разброс данных вследствие его летучести.

Пример отклонения расчетных величин содержания моторного масла в дерново-подзолистой почве от истинных значений Мист приведен на рисунке 1.

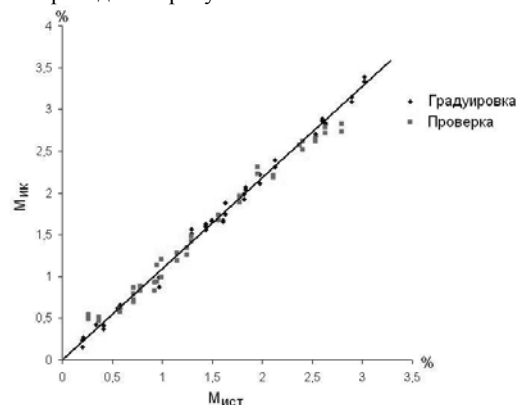


Рис. 1. Отклонения расчетных величин содержания моторного масла в дерново-подзолистой почве Мик от истинных значений Мист (градуировка методом PLSM по всему диапазону содержания гумуса)

Для оценки влияния содержания гумуса в почве на результаты определения содержания нефтепродуктов на БИК-анализаторе проведены градуировка БИК-анализатора на массивах (3) и последующий анализ независимых проб, содержащих большее количество гумуса (массивы (4)).

Полученные результаты показали, что для чернозема выщелоченного и оподзоленного, серой и темно-серой почв анализ проб, содержащих более 5% гумуса, по градуировке, проведенной на пробах, содержащих менее 5% гумуса, приводит к существенному увеличению погрешности, особенно для бензина. Стандартное отклонение увеличилось до 0,74% для бензина, 0,14 для дизельного топлива и до 0,31% для моторного масла. При этом наблюдалось существенное занижение результатов анализа: систематическое отклонение составляло –0,5% для бензина, несколько меньше для дизельного топлива (–0,03%) и моторного масла (–0,09%). Эти результаты хорошо согласуются с предыдущими данными о различиях между органическими и органоминеральными почвами [5].

Кроме того, отмечен значительный разброс данных для бензина вследствие его высокой летучести.

Наблюдались также значительные различия в величинах погрешности между разными типами почв: стандартное отклонение варьировало от 0,55 до 1,22% для бензина, от 0,06 до 0,24 для дизельного топлива и от 0,10 до 0,42% для моторного масла.

Показано, что величина систематической погрешности, т.е., занижения результатов анализа, возрастает с увеличением содержания нефтепродуктов в почвах (рис. 2). Коэффициент регрессии, который определяет наклон линии регрессии, описывающей соотношение между измеренным и истинным содержанием нефтепродуктов в почвах, для всех почв меньше единицы и варьирует в зависимости от типа почвы в диапазоне 0,51–0,86 для бензина, 0,91–0,99 для дизельного топлива и 0,71–0,94 для моторного масла.

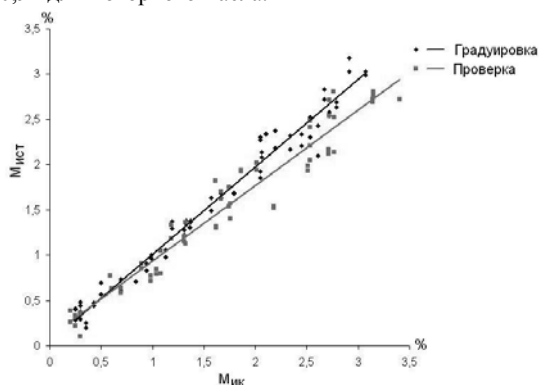


Рис. 2. Отклонения расчетных величин содержания моторного масла в черноземах и серых почвах  $M_{\text{исп}}$  от истинных значений  $M_{\text{ист}}$  (градуировка методом PLSM по пробам с содержанием гумуса <5%).

Из полученных результатов следует, что погрешности определения содержания нефтепродуктов в почвах находятся в линейной корреляции с содержанием гумуса, т.е., отрицательные величины ошибок возрастают с увеличением содержания гумуса. Значения коэффициентов корреляции варьируют от 0,37 до 0,50, т.е., вклад гумуса почвы в погрешность определения содержания нефтепродуктов составляет от 15 до 25% для дизельного топлива и моторного масла. Гораздо менее определенные результаты получены для бензина, что связано, как указывалось ранее, со значительной летучестью этого продукта.

В то же время, в дерново-подзолистой почве, где содержание гумуса существенно ниже, не обнаружено влияния гумуса на результаты определения содержания нефтепродуктов в пробах с повышенным (>2,5%) содержанием гумуса по градуировке, построенной на пробах с пониженным (<2,5%) содержанием гумуса. Следовательно, существует определенный уровень содержания гумуса (около 5%), превышение которого влияет на определение загрязнения почвы нефтепродуктами.

Таким образом, увеличение содержания гумуса в почве до 5% и более влияет на точность определения содержания неф-

тепродуктов в почвах. Это влияние сказывается на увеличении общего разброса данных и занижении результатов при проведении анализа проб почвы с высоким содержанием гумуса (>5%) по градуировке, проведенной на пробах с низким содержанием гумуса (<5%).

Занижение результатов определения нефтепродуктов в почве возрастает при увеличении их концентрации, а также содержания гумуса в почве. Рассчитаны уравнения регрессии для оценки влияния содержания гумуса на погрешность определения нефтепродуктов.

В почвах с низким содержанием гумуса (ниже 5%) влияние гумуса на точность анализа нефтепродуктов не обнаружено.

При проведении градуировки по пробам почв во всем диапазоне содержания гумуса, содержание гумуса не влияет на точность анализа нефтепродуктов.

Исследования влияния загрязнения почв нефтепродуктами на точность определения содержания гумуса в почве проводили на пяти типах почв (чернозем оподзоленный, чернозем выщелоченный, светло-серая, серая и темно-серая лесные почвы) и моторном масле. Показано, что наличие нефтепродукта в почве влияет на точность определения содержания гумуса как стандартным методом Тюрина, так и методом БИК-спектроскопии, завышая результаты определения, поскольку при анализе почв, загрязненных нефтепродуктами, определяется весь органический углерод, включая углерод нефтепродукта. Завышение результатов определения гумуса пропорционально содержанию нефтепродукта, однако зависит от вида почвы.

При анализе содержания гумуса в нефтезагрязненных почвах методом БИК-спектроскопии погрешность измерения может быть существенно снижена при включении загрязненных проб в градуировочный массив БИК-анализатора. Таким образом, использование БИК-анализаторов позволит увеличить точность определения содержания гумуса в почвах, загрязненных нефтепродуктами.

#### Литература

1. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова 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., Стрепетова 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., Стрепетова 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., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 4. Оценка влияния агрохимических свойств почв // Плодородие. – 2012. – №5. – С.43-45.
5. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 5. Оценка влияния типовых различий между почвами // Плодородие. – 2012. – №6. – С.41-42.

## DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 6. ASSESSMENT OF THE EFFECT OF SOIL HUMUS

K.G. Pankratova<sup>1</sup>, V.I. Shchelokov<sup>1</sup>, G.A. Stupakova<sup>1</sup>, E.E. Ignat'eva<sup>1</sup>, A.V. Strepetova<sup>2</sup>

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

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

It has been shown that the measurement of oil products in soils containing more than 5% humus on a NIR analyzer calibrated using soil samples with lower humus content resulted in an increase in data spread and an underestimation of oil product content, which increased with increasing concentrations of oil products and that of humus. It has been also shown that the error of humus determination in oil-contaminated soils by NIR spectroscopy could be significantly decreased by the inclusion of contaminated soil samples into the calibration set of the NIR analyzer.

Keywords: soil, oil products, NIR spectroscopy, humus content.