

УДК 631.4

МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АГРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЧВЫ В ДЛИТЕЛЬНОМ ПОЛЕВОМ ОПЫТЕ

А.В. Пуховский, Т.Ю. Пуховская, Всероссийский НИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова, А.Ф. Сафонов, Российский государственный аграрный университет – Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Классический подход в агрономических и агрохимических исследованиях выражается в концепции средней представительной пробы с варианта опыта с последующим точным (насколько возможно) определением наиболее важных с точки зрения программы исследования характеристик. Однако, если вариант внутренне неоднороден (что имеет место всегда), а величина этой неоднородности столь велика, что функциональные связи между изучаемыми характеристиками выходят за диапазон линейности (и как показывают исследования последних десятилетий, это происходит достаточно часто [1–4]), такой подход приводит к недостаточно адекватному описанию изучаемой системы. Этого можно было бы избежать, если бы отбираемые в варианте пробы не смешивались, а анализировались раздельно, но при этом, естественно, резко возрастает объем аналитических работ. Следовательно, проблема заключается в том, каким образом и за счет чего можно было бы при увеличении количества измерений оставить их стоимость на прежнем уровне. Эта проблема обсуждалась в литературе по почвоведению в течение многих десятилетий, причем для каждого периода по мере развития технических средств оптимум «цена — качество» смещался в сторону все большей и большей детализации исследований, преимущественно за счет появления более дешевых и производительных средств измерения. В настоящее время этот резерв почти исчерпан, и в рамках классической концепции в реальную стоимость аналитических работ все больший вклад вносят сопутствующие расходы на подготовку персонала, содержание помещений, технику безопасности, метрологию, утилизацию токсичных отходов. В результате такая классическая аналитика становится уделом избранных лабораторий, нацеленных на получение качественной, но дорогой и малодоступной потребителям информации. Поэтому в реальных агрохимических исследованиях обслуживающие их «мини-лаборатории», имеющие сильно ограниченный бюджет, должны в больших объемах использовать новые, более доступные, более дешевые методы, возможно, несколько уступающие в точности классическим, но тем не менее достаточно точные для повышения адекватности агрохимических исследований и учета пространственной неоднородности вариантов опытов. И конечно, один из основных резервов для снижения затрат и повышения эффективности работы «мини-лабораторий» — рациональное и более полное использование имеющегося оборудования и других ресурсов. В данной работе с этих позиций рассматриваются возможности разработки и использования в агрохимических исследованиях новых производительных и удобных для «мини-лабораторий» методов на примере применения портативных рентгеновских спектрометров Спектроскан (Россия).

Традиционная сфера применения метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) — определение общего содержания элементов. Валовое определение содержания металлов в почве этим методом, в т.ч. и с использованием приборов Спектроскан, доведено до уровня аттестованных методик и стандартов [2, 5]. При этом диапазоны прямого

определения (непосредственно в измельченной пробе почвы без пробоподготовки) для Sr, Zn, Ni, Hg, Se, As, Pb, Cu, Mn, Fe, Cr составляет от единиц и десятков до десятков тысяч мг/кг при времени измерения на элемент менее 1 мин. Тем не менее в агрохимических исследованиях потребность в таких измерениях сравнительно невелика, что сдерживало массовое применение этих приборов нового поколения [2, 6]. Более востребованным в агрохимических исследованиях является определение подвижных форм элементов, фракционного состава, содержания микроэлементов в растениях и других традиционных агрохимических показателей. Поэтому адаптация прибора Спектроскан к этим задачам позволяет повысить его конкурентоспособность. Однако определение подвижных форм металлов в почве предполагает использование различных вытяжек (кислотных, буферных, солевых), что для РФА сопряжено с дополнительными затратами по сравнению с традиционными методами анализа растворов — атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС), атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Тем не менее использование сорбционно-кинетического метода накопления металлов [7, 8] позволяет по-новому взглянуть на перспективы метода РФА в этом вопросе.

Сорбционно-кинетический метод основан на использовании сорбентов с иммобилизованными хелатными группами, в частности диэтилтетрааминотерацетатными (ДЭТАТА) группами, образующими в нейтральной и слабощелочной средах устойчивые комплексы с переходными металлами. Применительно к анализу почв это позволяет проводить накопление металлов не только из вытяжек, но и непосредственно из суспензии почвы с солевыми, слабощелочными или буферными экстрагентами. Разработана и экспериментально проверена кинетическая модель [8], сопоставлены результаты определения подвижных форм металлов традиционным и предлагаемым методом, метод апробирован в программе международного сотрудничества с исследователями из Германии [9].

Традиционные востребованные агрохимические показатели — емкость катионного обмена (ЕКО), сумма обменных катионов, степень насыщенности основаниями — определяют реакцию и буферные свойства почвы, и поэтому их определение имеет первостепенную важность, например, при оценке устойчивости почв к загрязнению тяжелыми металлами. Классические методики их определения, известные еще с начала прошлого века из работ Гедройца и других исследователей, и в современных стандартах [10] во многом остались ориентированными на большие навески почв. Это, конечно, повышает представительность их проб, но увеличивает расход реактивов, количество токсичных отходов, требующих утилизации, и другие затраты. Для определения этих характеристик мы также использовали классические подходы — насыщение почвы подходящим катионом: обработкой нейтральным (для определения суммы катионов) или буферным (ЕКО) раствором соли стронция (наиболее пригоден для надежного определения методом РФА). При этом, однако, в

отличие от других методов, для РФА его десорбция не требуется — метод, как уже упоминалось, позволяет быстро и просто проводить прямое определение в почве, а его исходным содержанием стронция в почве можно пренебречь или учесть введением поправки.

Результаты определения ЕКО с помощью метода насыщения почв стронцием с РФА окончанием показали близость к аттестованным значениям.

Главное отличие его от традиционного метода — экспрессность проведения анализа. Нет необходимости оставлять образец на ночь для подсушивания — влажная почва анализируется сразу после фильтрования, а малая навеска позволяет быстро ее довести до требуемой влажности. Некоторое огрубление результатов может произойти из-за небольшой навески, если она окажется непредставительной. Этого можно избежать хорошим усреднением и тонким измельчением почвенного образца. В свою очередь, снижение массы навески приводит к значительному уменьшению расхода токсичных отходов, образующихся при проведении анализа.

Для исследования пространственного распределения агрохимических характеристик в бесменном посеве ячменя длительного полевого опыта РГАУ — МСХА мы использовали следующую методику. В каждом варианте опыта на координатной основе агрохимическим буром из пахотного горизонта отбирали по 4 пробы почвы массой около 20 г. Пробу высушивали, измельчали в фарфоровой ступке, отбирали около 2 г, дополнительно измельчали до состояния пудры в агатовой ступке и определяли содержание цинка и стронция в соответствии со стандартом [5], а формы цинка по соответствующим методикам [7, 8]. Затем отбирали навеску 0.5 г в пластиковую пробирку вместимостью 4 мл, 3 раза заливали раствором хлорида стронция (20 г/л) с взбалтыванием, отстаиванием и отсосом надосадочной жидкости, добавляли дистиллированную воду и переносили на фильтр, промывали осадок на фильтре, подсушивали осадок и в нем определяли оставшийся необменный цинк и стронций. Длительность измерения составляла менее 1 мин, серию из 88 проб 1 студент-практикант обрабатывал в течение одной смены на площади стола около 1 м². Для сравнения: обработка проб для определения ЕКО по классической методике потребовала бы более чем в 10 раз увеличить расход реактивов и время обработки (при той же площади) или площадь (и за большее время).

На рис. 1—2 приведены результаты исследования пространственного распределения исследуемых характеристик. Статистическая обработка данных показала их приемлемую для целей исследования точность, что

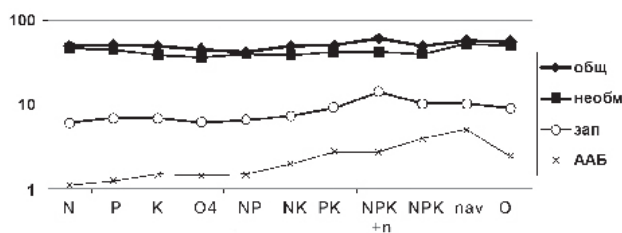


Рис. 1. Пространственное распределение общего содержания (общ), необменного (необм), запаса подвижных форм (зап) и подвижного (ААБ) цинка, мг/кг

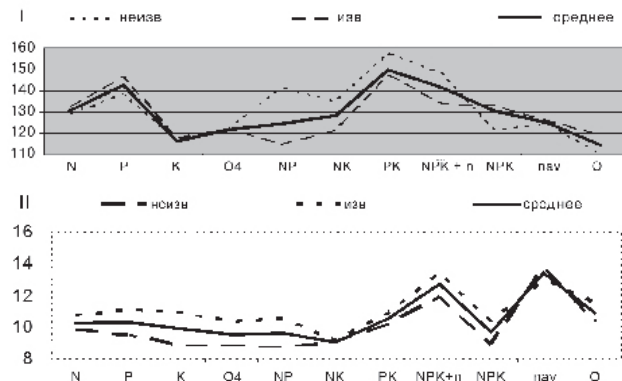



Рис. 2. Пространственное распределение общего содержания стронция (мг/кг) в бесменном посеве ячменя в известкованных (изв) и неизвесткованных (неизв) вариантах (I); пространственное распределение суммы обменных оснований в пахотном горизонте бесменного посева ячменя (II)

позволило выявить закономерности пространственного распределения.

Этот вывод подтверждается малыми значениями величин стандартных отклонений (S) в результатах статистической обработки данных определения необменного цинка и суммы обменных оснований в почве вариантов многофакторного микрополевого эксперимента, проведенного нами в 2007 г.

Таким образом, предлагаемые методы прошли апробацию в проведенных нами агрохимических исследованиях, показали достаточную точность, низкую трудоемкость, возможность использования в «мини-лабораториях» и могут быть рекомендованы для широкого использования. 

METHODOLOGY AND RESULTS OF SPATIAL SOIL CHARACTERISTIC DISTRIBUTION IN LONG-TERM FIELD EXPERIMENT

Pukhovski A.V., Safonov A.F., Pukhovskaya T.Yu

Резюме

Современные агрохимические исследования требуют более детальных исследований для учета пространственной неоднородности распределения почвенных характеристик. Предложен методологический подход для учета в агрохимических исследованиях пространственной неоднородности агрохимических характеристик, в основе которых лежит анализ индивидуальных почвенных проб. Для снижения стоимости возрастающего при этом объема аналитических работ предлагается использовать методологию, основанную на использовании удобных и дешевых методов почвенного тестирования. На примере исследования пространственного распределения почвенно-агрохимических характеристик в Длительном полевом опыте РГАУ-МСХА. рассмотрена методология и результаты изучения пространственного распределения емкости катионного обмена, суммы обменных оснований, валовых и подвижных форм металлов с применением новых методик, основанных на рентгено-флуоресцентном методе.

Summary

Modern agrochemical researches in long-term field experiments demand more detail investigation of spatial soil characteristic distribution. To decrease cost of analytical works the usage of flexible and low cost test methodology is necessary. As an example, the methodology and results of some new rapid X-ray fluorescence soil tests using to determine distribution of CEC, sum of exchangeable cations, mobile and total metal forms in long-term Moscow Timiryasive Academy field experiment have been considered

Ключевые слова

экспрессные методы, пространственное распределение, рентгено-флуоресцентный метод, емкость катионного обмена, формы металлов, длительный опыт

Литература

1. Пуховский А.В., Сафонов А.Ф.; Хохлов Н.Ф. Применение экспрессных методов почвенных агрохимических анализов для повышения информативности длительных полевых опытов // Докл.РАСХН, 2002; N 4, - С. 31-34
2. Лукин С.М. Неоднородность агрохимических свойств почв в длительных опытах с удобрениями /Совершенствование организации и методологии агрохимических исследований в географической сети опытов с удобрениями, 2006. - С. 757
3. Пуховский А.В. Многоэлементные экстрагенты и методы в агрохимическом обследовании: концепции, принципы и перспективы / Центр. НИИ агрохим. обслуживания //: М., 2003, - 102 с.,
4. Пуховский А.В. К методологии изучения пространственной неоднородности агрохимических показателей почвенного покрова //: III Международная конференция «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и с.-х. сырья»: Материалы / Всерос. на-уч.-исслед. ин-т агрохимии, 2005. - Р. 28-39
5. ОСТ 10-259-2000. Стандарт отрасли. Почва. Рентгенофлуоресцентное определение валового содержания тяжелых металлов. Минсельхоз России. 2001- 24 с.
6. Pukhovski A.V. X-ray analysis in the Russian State agrochemical service // X-ray spectrometry.- 2002/-v.31. p.224-234
7. Пуховский А.В. Определение подвижных форм металлов в почве сорбционно-кинетическим методом // Докл.РАСХН, 2007; N 1. - С. 28-30
8. Пуховская Т.Ю. Игнатьева Е.Э. Пуховский А.В. Рентгено-флуоресцентное определение кислоторастворимых и подвижных форм тяжелых металлов в почве // III Международная конференция «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и с.-х. сырья»: Материалы / Всерос. науч.-исслед. ин-т агрохимии, 2005. - Р. 84-87
9. Пуховский А.В.; Пуховская Т.Ю.; Ляйтерер М.; Кисслинг Г.; Энглер К. Сравнение адекватности методов определения тяжелых металлов в почвах // Докл.РАСХН, 2005; N 5. - С. 26-28
10. ГОСТ 17.4.4.01.-84 Охрана природы. Почва. Методы определения емкости катионного обмена.