



УДК 389.620

ЩОДО МЕТРОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ СТВОРЕННЯ СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ ҐРУНТІВ, АТЕСТОВАНИХ НА ВМІСТ РУХОМИХ ФОРМ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ-МЕТАЛІВ

Я.В. Бородіна, кандидат сільськогосподарських наук, старший науковий співробітник ННЦ "Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського", м. Харків

А.Г. Івков, провідний науковий співробітник ННЦ "Інститут метрології", м. Харків



Я.В. Бородіна



А.Г. Івков

Проаналізовано особливості ґрунту як вихідного матеріалу для виготовлення стандартного зразка складу, атестованого на вміст мікроелементів-металів, та його відмінності від матеріалу стандартних зразків інших матеріалів. Розглянуто специфіку стану рухомих сполук мікроелементів-металів як показників, які планується атестувати у матеріалі стандартного зразка складу ґрунту.

The features of the soil as a source material for development of reference materials of soil composition, certified for the content of microelements-metals and its differences from the reference materials of other materials are analyzed. The peculiarities of mobile compounds of microelements-metals as indicators that are planned to certify in the reference material of soil are considered.

Стандартний зразок складу ґрунту як засіб вимірювальної техніки [1] має досконало відтворювати параметри агрохімічних якостей ґрунту як носія родючості.

Стандартні зразки складу ґрунтів належать до матричних матеріалів. Внаслідок цього однією із найважливіших проблем коректного добору ґрунтового матеріалу для створення стандартних зразків складу ґрунтів, атестованих на вміст мікроелементів-металів, та формулювання вимог до його готування є максимально можливе наближення властивостей матриці цього матеріалу до властивостей матриці проб ґрунтів, які аналізують у рутинній

агрохімічній практиці. Треба розглянути під метрологічним кутом зору характерні властивості ґрунту як унікальної природної системи, якій властива родючість, що вирізняють стандартний зразок складу ґрунту від матеріалів стандартних зразків інших видів матеріалів.

Метрологічна атестація агрохімічних параметрів ґрунтового матеріалу при виготовленні стандартного зразка як засобу вимірювальної техніки з певними метрологічними характеристиками потребує врахування особливостей взаємодії рослин з компонентами ґрунту, у тому числі з мікроелементами-металами. Зазвичай, для практичних цілей досить умовно розрізняють міцнозв'язані та так звані рухомі сполуки мікроелементів. У складі ґрунтів частка міцнозв'язаних сполук мікроелементів становить до 90 % та більше їх загального (валового) вмісту. До них належать мікроелементи у складі первинних мінералів материнських порід та вторинних мінералів силікатної (глинисті мінерали) та несилікатної (оксиди та гідроксиди металів, солі) природи. На відміну від метрології інших "звичайних" стандартних зразків, агрохімічні властивості ґрунту, які треба атестувати у стандартних зразках його складу, жодною мірою не можуть бути охарактеризовані його загальним (валовим) складом, а лише тими його складовими, з якими взаємодіють рослини, що ростуть у цьому ґрунті. Це зумовлено тим, що біологічні ефекти не пов'язано з валовим вмістом мікроелементів у ґрунті. Навпаки, рослинний організм реагує лише на ті фракції мікроелементів ґрунту, які для нього біологічно доступні (біодоступні). Це особливо справедливо для ґрунтів, у яких мікроелементи і ґрунт взаємодіють так, що мікроелементи стають недосяжними для рослини або перебувають у недоступній формі (іноді це називають незворотною сорбцією). Біодоступність фракцій мікроелементів залежить від властивостей ґрунтів та різних динамічних у часі процесів, а також від біологічних реципієнтів [2].

У роботі [3] зазначено метрологічно важливі особливості внутрішньої структури ґрунту як середовища росту рослин, форми знаходження біодоступних мікроелементів у ньому, накопичення яких відбувається переважно:

- у плівках на поверхні мінералів, що входять до складу ґрунту;
- у глинистих мінералах, мулистих фракціях;
- у дрібних тонкодисперсних (порошкоподібних) фракціях;
- у продуктах розкладу органічних решток;
- у так званих “ґрунтових розчинах” (у поровій і капілярній воді).

Мікроелементи у складі органічної речовини меншою мірою впливають на вміст рухомих сполук мікроелементів у ґрунті внаслідок відносно невеликої їх частини та значно меншої стійкості порівняно з мінеральними носіями мікроелементів [4]. Ґрунту взагалі властива нестабільність його складу внаслідок хімічних властивостей утворюючих його речовин (наприклад, вміст амонійного азоту змінюється в результаті процесу нітрифікації тощо). Істотною є також різниця агрохімічних показників орного та цілинного ґрунтів, оскільки внесення будь-яких видів добрив, чи органічних, чи мінеральних, дуже впливає на просторову неоднорідність вмісту основних елементів живлення рослин: азоту, рухомих сполук фосфору та калію.

При визначенні переліку нормованих метрологічних характеристик, які мають бути обрані для виготовлення стандартного зразка складу ґрунту, потрібно взяти до уваги той факт [4], що мікроелементи входять до певних груп мінералів, що обумовлено як будовою атомів елементів-металів, так і кристалохімією мінералів. Основну категорію мікроелементів складають елементи, що ізоморфно заміщують атоми в решітках мінералів. До другої групи належать елементи, адсорбовані на поверхні або в дефектах структури, в пустотах решіток мінералів, до третьої – мікроелементи, які входять до складу акцесорних мінералів. Закономірний зв'язок мікроелементного та мінералогічного складу порід відображено у геохімічних класифікаціях елементів Ф. Кларка, В.І. Вернадського, В.М. Гольдшмідта, А.Е. Ферсмана [5]. Встановлено, що різні гранулометричні фракції ґрунтів мають різний мінералогічний та хімічний склад, різні фізичні та фізико-хімічні властивості [6], а мікроелементний склад ґрунтів, у свою чергу, закономірно пов'язаний з гранулометричними фракціями різних розмірів [4]. Найбільша кількість мікроелементів-металів міститься у мулистій фракції ґрунту (< 0,001 мм) внаслідок закріплення мікроелементів у решітках глинистих мінералів, при цьому частина мікроелементів мулистої фракції сягає половини й більше від їх загального вмісту [4].

У цьому контексті під матрицею ґрунту розуміють ту активну частину ґрунту, яка здатна від-

творювати комплекс катіонів, плівку сорбованої води, орґано-мінеральну плівку на поверхні ґрунтових часточок. Це поверхня твердих часточок, шар в 1–10 атомних шарів від поверхні, елементний та хімічний склад якої суттєво відрізняється від складу часточок в об'ємі [7]. Міцність зв'язку сполук мікроелементів із часточками ґрунту залежить саме від властивостей матриці ґрунту, кількості активних центрів. Реальна ґрунтова матриця характеризується фізичною (геометричною), хімічною та електронною неоднорідністю [7]. Створення стандартних зразків складу ґрунтів, атестованих на вміст мікроелементів-металів, ускладнюється внаслідок надзвичайно високої варіабельності вмісту сполук мікроелементів у ґрунтах [8].

У природі важлива для метрології стандартного зразка взаємодія ґрунту й кореневої системи рослини відбувається у так званій ризосфері — обмеженому об'ємі ґрунту, що оточує корені рослин, з більшою чисельністю мікроорганізмів, порівняно з основним об'ємом ґрунту, який зазнає значного впливу корневих ексудатів. Корені рослин виділяють органічні хелатні сполуки — фітосидерофори (phytosiderophores), здатні значною мірою підвищувати біологічну доступність мікроелементів у ґрунтах [9, 10]. Поверхню частинок ґрунту і заповнені повітрям і вологою пори між ними заселяють різноманітні мікроорганізми, особливо багато мікроорганізмів скупчуються на відмерлій органічній речовині, залишках життєдіяльності рослин і тварин та в кореневій зоні рослин, в якій накопичуються виділені корінням ексудати [10]. Чорноземи мають сприятливий водний, повітряний і тепловий режими, їх “населює” значна кількість (до 3,5 млрд особин на 1 г ґрунту) бактерій, які безперервно розкладають органічну масу ґрунту, формують гумус, переводять хімічні елементи в доступну для рослин форму [11]. В агрономічній практиці вміст води в ґрунті коливається у широких межах і характеризується низкою ґрунтово-гідрологічних констант, які відображають межі доступності вологи для рослин: від максимальної адсорбційної вологоємності, яка означає недоступну для рослин вологу, до повної вологоємності — тієї кількості води, яка утримується ґрунтом при заповненні всіх пор [6]. Від вологості, у свою чергу, залежить такий важливий для готування матеріалу стандартного зразка ґрунту фізичний показник, як зв'язність (механічна міцність) грудочок [12]: як наявних у ґрунтового матеріалі в природному стані, так і новоутворених у процесі приготування стандартного зразка.

Таким чином, вищевикладене означає, що оскільки перед розробниками стандартних зразків складу ґрунту стоїть завдання адекватного відтворення у створюваному матеріалі-носії атестованих властивостей стандартного зразка, тож, насамперед, необхідно визначити, носієм властивостей якого — орного чи цілинного ґрунту — має бути створюва-

ний стандартний зразок. Початковий етап робіт зі створення кожного конкретного типу стандартного зразка складу ґрунту, атестованого на вміст мікроелементів-металів, має передбачати збір та аналіз детальної інформації щодо його метрологічного призначення та гранулометричного, мінералогічного складу й агрохімічних властивостей ґрунтового матеріалу. Відтак, у світлі вищевикладеного треба врахувати такі особливості ґрунту, важливі під час пошуку придатних способів і процедур відбору та приготування матеріалу стандартного зразка, атестованого на вміст рухомих сполук мікроелементів-металів:

- ґрунтовому матеріалу властива висока природна різномірність, він складається з часточок різного мінералогічного складу різних розмірів та конфігурації, що мають різний вміст рухомих форм мікроелементів-металів;

- треба брати до уваги, що більша частина загального вмісту мікроелементів перебуває у ґрунті переважно в недоступних для поглинання кореневими системами рослин формах, тоді як родючість ґрунту визначають біологічно доступні сполуки мікроелементів, пов'язані з певними компонентами ґрунту;

- каміння, сміття та інші присутні у відібраному матеріалі сторонні домішки мають бути ретельно видалені з відібраного ґрунту.

Перед відбиранням матеріалу треба попередньо визначити реальну вологість ґрунту в полі, щоб відбирати матеріал з оптимальною вологістю. Пришвидшене примусове висушування відібраного надмірно зволоженого матеріалу ґрунту за лабораторних умов супроводжується його штучним агломеруванням у неприродний спосіб і може непередбачуваним чином змінити значення агрохімічних показників ґрунту, що планують атестувати. Великі ж брили пересохлого ґрунту потребують розбивання вручну молотками та товчачиками, що небажано при виготовленні СЗ, атестованих на вміст мікроелементів, бо створюються джерела неконтрольованого забруднення (штучно привнесені мікроелементи у невідомих кількостях не характеризують ґрунтовий матеріал та підвищують і без того його високу неоднорідність).

За наявної необхідності отримання матеріалу стандартного зразка ґрунту з підвищеним вмістом мікроелементів-металів ("методом добавок") виникає потреба пошуку і реалізації метрологічно коректної процедури його готування. Для забезпечення комутабельності (commutability) [13] створюваного стандартного зразка необхідно взяти до уваги означені особливості стану вихідного ґрунту з природним, так званим "фоном", вмістом мікроелементів і кінцевого ґрунтового матеріалу, у тому числі з їх підвищеним вмістом.

При виготовленні атестованих на вміст рухомих форм мікроелементів стандартних зразків для запо-

бігання забрудненню у процесі відбору ґрунтового матеріалу, при подрібненні та розтиранні брил і при усередненні не можна використовувати інструменти, виготовлені із заліза та інших металів, які можуть забруднити відібраний матеріал атестованими мікроелементами-металами; треба використовувати пластикові інструменти чи виготовлені з металів, що не входять до переліку атестованих.

Для відвертання розмноження у відібраному матеріалі мікроорганізмів (що може призвести навіть до появи плісняви) і розкладання органічної речовини ґрунту треба визначити такі час і температуру його висушування в інтервалі 20...30 °С, що запобігають розвитку фізико-хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесів, які можуть змінити склад та рухомість мікроелементів у ґрунтовому матеріалі. Має бути досліджено стабільність матеріалу-кандидата, щоб він був придатним для сертифікації, за умови його зберігання за температури + 20 °С або нижче, при цьому може виявитися, що для зберігання протягом тривалого часу треба тримати матеріал за температури + 4 °С і в темряві [14].

У хімічному аналізі ґрунтів серед великої кількості екстрагентів для вилучення рухомих або біологічно доступних (у даному тексті ці терміни використовуються як синоніми, хоча це не зовсім вірно) сполук мікроелементів-металів донедавна перевагу віддавали саме тим речовинам, які, на думку авторів методик, за своєю дією імітували вплив корневих ексудатів на ризосферу. У практиці агрохімічних вимірювальних лабораторій України з цієї причини як екстрагент традиційно використовують амонійно-ацетатний буферний розчин з рН 4,8. Метод вилучення розчинних сполук мікроелементів передбачає попереднє подрібнення ґрунтових часточок до розміру щонайбільше 1 мм [15]. З цієї причини під час виготовлення матеріалу стандартних зразків складу ґрунтів, атестованих на вміст мікроелементів, може виявитися доцільним подрібнювати часточки ґрунту саме до таких розмірів: по-перше, щоб забезпечити можливість порівняння результатів визначення вмісту сполук мікроелементів у досліджуваних пробах під час виконання рутинних визначень та у матеріалі стандартних зразків; по-друге, щоб найбільшою мірою зблизити властивості матриці дослідних проб та матеріалу стандартних зразків. Подрібнення матеріалу стандартного зразка ґрунту до часточок менших розмірів значно збільшить площу їх активної поверхні і може, таким чином, змінити властивості матриці. Зазначені особливості вихідного стану ґрунту і його можливої модифікації у процесі відбору та оброблення мають бути враховані також і при наступному розробленні й обґрунтуванні оптимального режиму подальшого усереднення матеріалу-кандидата при приготуванні стандартного зразка складу ґрунту, атестованого на вміст рухомих форм мікроелементів-металів.

Список літератури

1. Закон України “Про метрологію та метрологічну діяльність” від 05.06.2014, № 1314-VII.
2. Якість ґрунту. Вибірання та застосування методів оцінювання біодоступності забруднювальних речовин у ґрунтах і ґрунтових матеріалах. Вимоги та настанови (ISO 17402:2008, IDT): ДСТУ ISO 17402:2013. — [Чинний від 2014–07–01]. — К.: Мінекономрозвитку України, 2015. — 34 с. — (Національний стандарт України).
3. Семенцова Е.А. О проблемах приготовления исходного материала и метрологической аттестации стандартных образцов состава почв, загрязненных примесями тяжелых металлов / Е.А. Семенцова, Я.В. Бородин, А.Г. Ивков // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: II Междунар. науч. конф., 14–18 сентября 2015 г., Екатеринбург, Россия: Материалы. — Екатеринбург, 2015.
4. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: Системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. — 2-е изд-е. — М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2009. — 168 с.
5. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород / Д.М. Шоу. — Л.: Недра, 1969. — 207 с.
6. Почвоведение / И.С. Кауричев, Н.П. Панов, Н.Н. Розов [и др.]; под ред. И.С. Кауричева. — 4-е изд-е, перераб. и доп. — М.: Агропромиздат, 1989. — 719 с.
7. Зубкова Т.А. Матричная организация почв / Т.А. Зубкова, Л.О. Карпачевский. — М.: РУСАКИ, 2001. — 296 с.
8. Відображення просторової неоднорідності мікроелементного складу ґрунтів за результатами ґрунтово-геохімічних і еколого-агрохімічних обстежень / М.М. Мірошніченко, А.І. Фатєєв, Я.В. Бородин [та ін.] // Агрохімія і ґрунтознавство. — 2007. — № 67. — С. 129–135.
9. Takagi S. Physiological aspect of mugineic acid, a possible phytosiderophore of graminaceous plants. / S. Takagi, K. Nomoto, T. Takemoto // J. Plant Nutr. — 1984. — № 7. — P. 469–477.
10. Биорегуляция микробно-растительных систем: монография / под ред. Г.А. Иутинской, С.П. Пономаренко. — К.: НІЧЛАВА, 2010. — 472 с.
11. Оніпко В.В. Ґрунтознавство: теорія та практика: навч.-метод. посібник / В.В. Оніпко, В.І. Іщенко. — Полтава, 2011. — С. 183.
12. Медведєв В.В. Структура ґрунту. Методи. Генезис. Класифікація. Еволюція. Географія. Моніторинг. Охорона. — Харків: Городська типографія, 2008. — 406 с.
13. Reference materials. Selected terms and definitions: ISO Guide 30:2015. — [Published 2015-02-15]. — 8 p.
14. A new organic-rich soil reference material certified for ins EDTA- and acetic acid-extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, following collaboratively tested and harmonized procedures / M. Pueyo, G. Rauret, J.R. Bacon [et al.] // J. Environ. Monit. — 2001. — № 3. — P. 238–242.
15. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектроскопії: ДСТУ 4770.1:2007. — [Чинний від 2009–01–01]. — К.: Держспоживстандарт України, 2009. — 9 с. — (Національний стандарт України).