

УДК 661.56:661.8...43

DOI: 10.33764/2411-1759-2022-27-1-139-146

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ В НИТРАТЫ

Светлана Арсеньевна Степанова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10, кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (913)795-97-03, e-mail: svetlana.himiya@mail.ru

Галина Вячеславна Симонова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10, кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (913)724-67-47, e-mail: simgal@list.ru

Целью настоящей статьи определена оценка динамики разложения азотосодержащих удобрений в почве в зависимости от количества внесенных в нее удобрений для разных природных условий. Актуальность темы обусловлена широким распространением азотосодержащих удобрений, поскольку азот является одним из пяти микроэлементов, необходимым растениям для нормального развития и плодоношения. При этом культурные растения потребляют только часть внесенных в почву азотосодержащих удобрений, а оставшаяся их часть превращается в нитраты и частично в нитриты. Оба эти соединения являются опасными веществами, легко растворяются в воде, усваиваются растениями и с ними попадают в организмы человека и животных. Поэтому важно знать, как влияет внесение удобрений на баланс нитратов в почве. Проведено сравнение полученных результатов с предельно допустимыми нормами нитратов в почве. Оценка наличия нитратов проводилась качественными и количественными методами. В результате в образцах почв после внесения удобрений выявлено появление нитратов и существенное превышение их концентрации при нарушении норм внесения удобрений. Полученный результат будет полезен для широкого круга потребителей азотосодержащих удобрений.

Ключевые слова: почва, почвенный раствор, азотосодержащие удобрения, нитраты, опасность для человека, качественное и количественное определение нитратов в почве

Введение

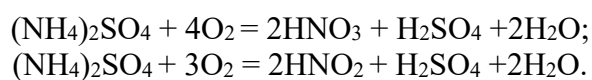
Азотосодержащие удобрения необходимы растениям для нормального развития и плодоношения. Внесенное в почву удобрение быстро растворяется в почвенном растворе, а ионы аммония закрепляются в почвенном поглощающем комплексе (ППК). Однако только часть удобрений потребляется растениями [1], доля потребления зависит от многих факторов: от вида растения, климата в данном регионе, по-

годных условий в данном году. Непоглощенная растениями часть ионов аммония вследствие окислительно-восстановительных процессов в почве преобразуется в нитраты, а частично и в нитриты [1–5].

Опасность попадания соединений азота в организм человека с пищей и особенно водой хорошо известна [3, 5–10]. Но более опасным является преобразование в организме нитратов в нитриты, которые являются ядом для человека и животных [6–13]. Известно также, что

нитрат и нитрит-ионы сильно влияют на развитие раковых опухолей в желудочно-кишечном тракте [9–13]. Отсюда вытекает необходимость жесткого контроля содержания нитратов в почве, что предупреждает сложные экологические проблемы, в том числе перенос загрязнителей в водные источники.

Почва – это живой организм, в котором одновременно происходит порядка 30 различных окислительно-восстановительных процессов. Одним из этих процессов является окисление аммонийных удобрений в нитраты и нитриты, протекающие по следующим схемам:



В данной работе авторы приводят результаты оценки количества нитратов в почве до и после внесения аммонийных удобрений, с целью выявления динамики их разложения, а также сравнения с предельно допустимыми нормами для возникающих соединений азота.

Методы и материалы

В качестве объекта исследования была выбрана диаммофоска – популярное, широко используемое удобрение, имеющее следующий состав:

- диаммофос ($(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$) – 44,5 %;
- карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) – 16,9 %;
- хлорид калия – (KCl) – 38,6 %.

Элементный состав данного удобрения, который может быть использован растениями для их естественного развития, составляет: N – 13,3 %, P (P_2O_5) – 22,7 %, K – 23 %.

Экспериментальные исследования проводились на земельных участках, расположенных в разных районах Новосибирской области. На всех исследуемых территориях ранее минеральные удобрения не использовались.

На выбранных четырех площадях были внесены удобрения из расчета 25 г/м^2 , что соответствует рекомендациям использования данного удобрения [14] и содержанию азота $3,3 \text{ г/м}^2$. На участке № 1 доза внесения удобрений была увеличена в три раза.

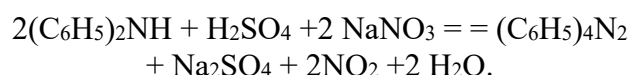
Предварительно на всех участках были проведены отборы проб почвы и определено pH

почвы согласно рекомендуемым методам [15, 16]. Пробы отбирались с глубины 30–35 см, что соответствует глубине залегания корней растений. Полученные образцы почвы подвергались квартованию. Из полученных образцов выделялся почвенный раствор, затем определялась его pH [15]. Все пробы показали нейтральный характер почв.

Внесенные аммонийные удобрения находилось в почве в течение всего вегетационного периода (3 месяца.). Определение образовавшихся нитратов производилось в водной вытяжке почвы, т. е. в ее почвенном растворе, из которого растения извлекают все необходимые им вещества. Почвенная вытяжка готовилась по тем же рекомендациям, что и для определения pH почвы [15].

Уровень образовавшихся нитратов определялся сначала методами качественного анализа, с целью определения их наличия. Качественными реакциями на нитраты являются: реакция с дифениламином; реакция с риванолом [17, 18].

При взаимодействии дифениламина в концентрированном растворе серной кислоты с нитрат-ионами образуется синее окрашивание в результате реакций образования хиноидной соли дифенил-бензидила, которая быстро преобразуется в оксид азота, в результате чего раствор приобретает желто-бурую окраску [17]



Для качественного определения наличия нитрат ионов в почве также был использован риванольный метод, предложенный Л. А. Рычковым (1-й Московский мед. институт им. И. М. Семашко) [18]. В присутствии нитратов и нитритов раствор приобретает желтовато-зеленую окраску.

Для количественной оценки образовавшихся нитратов использовалось прямое титрование испытуемых почвенных растворов. Титрованию были подвергнуты как растворы исходных почв, не содержащих удобрения, так и почвенные растворы с удобрением. Объем всех почвенных растворов для проведения реакции титрования составлял 20 мл, титрантом

служил гидроксид натрия концентрацией 0,01 моль/л. Титрование производилось в присутствии индикатора – фенолфталеина. О конечной точке титрования судили по появлению не исчезающей розовой окраски раствора.

Результаты

Почва со всех участков до внесения в них азотосодержащего удобрения была подвергнута пробам по описанным ранее методам. На рис. 1 приведены фотографии растворов почвенных вытяжек, качествен-

ной реакции с дифениламиноом и риванолом, для исходных почв.

Появившаяся очень слабая окраска растворов говорит о незначительном присутствии в исходных почвах нитрат-ионов, что соответствует их естественному состоянию.

Пробы почвенного раствора после пребывания на этих участках диаммофоски в течение трех месяцев, проведенные аналогичными методами, заметно изменили цвет по сравнению с пробами исходных почв. Насыщенный цвет растворов указывает на существенное изменение концентрации нитратов.

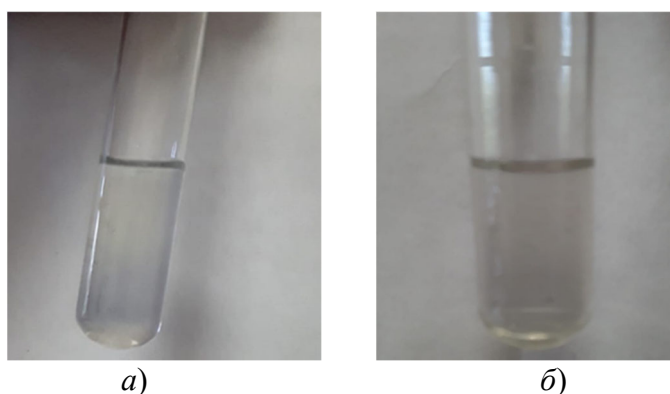


Рис. 1. Проба на нитраты исходной почвы:
а) с дифениламиноом; б) с риванолом

На рис. 2 приведены фото почвенного раствора образца № 1 с повышенным содержанием внесенного удобрения, подвергнутого качественной реакции с дифениламиноом. В результате обработки почвенного раствора, предположительно содержащего нитраты, образовавшиеся из внесенного азотосодержащего удобрения, дифениламиноом в присутствии серной

кислоты, появилось синее окрашивание, вызванное образованием хиноидной соли N/N' -дифенил-бензида, постепенно переходящего в оксид азота NO_2 , в результате чего синяя окраска раствора изменяется на бурую.

На рис. 2, а) наблюдается образование хиноидной соли, а на рис. 2, б) – переход хиноидной соли в оксид NO_2 .

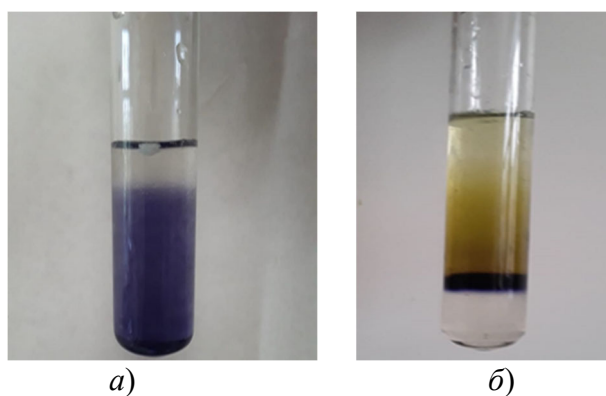


Рис. 2. Проба на нитраты после внесения удобрений с дифениламиноом:
а) образование хиноидной соли; б) переход хиноидной соли в оксид NO_2

На рис. 3 приведена фотографии почвенного раствора при использовании реакции с риванолом.



Рис. 3. Проба на нитраты с риванолом после внесения удобрений

И в этом случае появление желто-зеленой окраски раствора свидетельствует о наличии нитратов в рассматриваемых образцах почв.

Для количественной оценки процесса трансформации удобрения было проведено прямое титрование почвенных растворов. Результаты титрования исследуемых почвенных растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение концентрации нитрат ионов исходных почв и после внесения в них азотосодержащих удобрений

Растворы из образцов почв	Средний объем титранта, мл	Среднее значение $C_{\text{в NO}_3}$ в растворе, моль/л, 10^{-3}	Среднекв. отклонение S , моль/л, 10^{-3}
Почва № 1 исходная	2,2	1,1	0,3
Почва № 1, с удобрением	8,2	4,1	0,5
Почва № 2, исходная	2,0	1,0	0,3
Почва № 2, с удобрением	4,1	2,1	0,6
Почва № 3, исходная	2,2	1,1	0,3
Почва № 3, с удобрением	3,9	2,0	0,4
Почва № 4, исходная	2,1	1,1	0,3
Почва № 4, с удобрением	3,8	2,0	0,5

Поскольку в почву № 1 была внесена тройная доза аммонийного удобрения по сравнению с почвами № 2, 3 и 4, то, как видно из таблицы, концентрация образовавшегося нитрата в растворе почвы № 1 превышает его концентрацию в остальных почвах практически в два раза. Следует учитывать, что не только масса внесенного удобрения, но и исходное состояние почвы влияет на оценку количества нитрата в исследуемой пробе, поэтому для получения количественной характеристики процесса трансформации азотосодержащего удобрения исходное количество

нитратов в почве (или иных примесей, влияющих на результат титрования) следует исключить.

Некоторые отличия полученной концентрации примесей в разных образцах и погрешности результатов измерений можно объяснить условиями, в которых находились разные образцы почв. Почвы № 3 и 4 находились в теплицах, а почвы № 1 и 2 – в открытом грунте. Поскольку преобразование аммонийного удобрения в почве в нитраты зависит от ряда факторов – действия микроорганизмов, гидролиза, фотореакций, то можно предполо-

жить, что в открытом грунте образование нитратов имеет большую неоднородность распределения. Кроме этого, некоторое увеличение среднеквадратичного отклонения среднего значения концентрации примесей при оценке результатов измерений нитратов в почвах после внесения удобрений скорее всего обусловлено не погрешностью процесса титрования, а неоднородностью распределения образовавшихся нитратов в почве.

Предельно допустимая концентрации для нитратов в сухой почве составляет 130 мг/кг [19]. Навеска почвы в данных экспериментах

для получения почвенного раствора составляла 100 г, что соответствовало 400 мл почвенного раствора. Следовательно, при пересчете на килограмм почвы объем будет соответствовать 4 литрам почвенного раствора. Результаты сравнительного анализа выявленных значений массы нитратов и их предельных значений, установленных [19], представлены в табл. 2. Из полученных результатов следует, что даже при установленных нормах внесения удобрений в почву наблюдается заметное превышение концентрации получившихся нитратов установленных предельных норм.

Таблица 2

Сравнение концентрации образовавшихся нитратов с установленными предельными нормами

Растворы из образцов почв	Изменение C_v NO_3^- в растворе, моль/л	Масса NO_3^- в литре раствора, мг/л	Масса NO_3^- , мг/кг	Коэффициент превышения нормативных значений
Образец № 1	0,0030	186	744	5,7
Образец № 2	0,0011	68	273	2,1
Образец № 3	0,0010	62	270	1,9
Образец № 4	0,0010	62	270	1,9

Заключение

В результате проведенных экспериментов показано, что изменение массовой доли примесей в процессе трансформации существенно зависит от количества внесенных удобрений и условий реализации процесса.

Количественно образование нитратов из аммонийного удобрения было определено прямым титрованием почвенного раствора образцов почв, в которые вносилось удобрение.

На основании результатов исследований почвенных растворов образцов почв можно сделать следующие выводы:

- максимальное образование нитратов произошло в образце 1, что вполне объяснимо, так как в почву было внесено удобрение в тройном размере по сравнению с рекомендациями по безопасному внесению аммонийных удобрений, но соответствует существующей практике внесения удобрений;

- из трех образцов почв, в которых масса внесенного удобрения соответствует реко-

мендуемым нормам, минимальное образование нитрата произошло в образцах почвы, расположенных в теплице. В образцах почвы, расположенных в открытом пространстве, под влиянием естественных факторов: гидролиза, фотореакций – преобразование азотистого удобрения в нитраты произошло полнее.

Как показало исследование, для всех рассмотренных условий происходит преобразование содержащегося в удобрении азота в нитраты. Содержание нитратов в почве в результате внесения удобрения увеличилось в несколько раз по сравнению с их исходным содержанием и определялось количеством внесенного в почву удобрения.

Отсюда следует, что азотосодержащие удобрения, кроме несомненной пользы, могут принести и определенный вред, в первую очередь здоровью людей. Напрашивается практический вывод, что следует очень осторожно использовать удобрения, в состав которых входит азот, и не злоупотреблять их

внесением в почву, поскольку концепция «чем больше, тем лучше» в данном случае абсолютно неприменима. Следует отметить, что даже при соблюдении рекомендуемых безопасных норм внесения удобрений, в первую очередь таких широко используемых, как аммонийные, процесс их трансформации в нитраты присутствует и может при-

вести к накоплению вредных примесей в почвах и растениях.

Представленные результаты хорошо согласуются с известными научными данными, уточняют особенности трансформации аммонийных удобрений в опасные для человека соединения азота и будут полезны для широкого круга пользователей

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении : учеб. пособие. – М. : Высш. шк., 2002. – 528 с.
2. Дорофеева Т. И. Эти двуликие нитраты // Химия в школе. – 2002. – № 5. – С. 43–45.
3. Раевич Б. Я. Основы оценки воздействия загрязненной окружающей среды на здоровье человека : пособие по региональной экологической политике. – М. : Центр экологической политики России, 2004. – 268 с.
4. Иминова Д. У., Дюсембаев С. Т., Куанышев Д. Н. Изучение содержания нитратов в импортных фруктах // Молодой ученый. – 2016. – № 3. – С. 351–355.
5. Дерягина В. П. Ах, нитраты! И кто вас выдумал? // Здоровье. – 1989. – № 9. – С. 21–22.
6. Бандман А. Л., Волкова Н. В. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп : справ. издание / Под ред. В. А. Филова и др. – Л. : Химия, 1989. – 592 с.
7. ГОСТ 33045–2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. – М. : Стандартинформ, 2019. – 25 с.
8. Половец Я. В. Причины накопления и способы уменьшения избыточного количества нитратов в культурных растениях // Молодой ученый. – 2019. – № 23 (261). – С. 154–157.
9. Anjana S., Umar S., Iqbal M., Abrol Y. P. Nitrate accumulation in plants, factors affecting the process, and human health implications // Agronomy for Sustainable Development. – 2007. – Vol. 27 (1). – P. 45–57. doi: 10.1051/agro:2006021.
10. Seis P. La problematica del nitrati in orticoltura // Journal Colture protetto. – Vol. 15, № 10. – P. 17–24.
11. Рыбальский Н. Г. и др. Экология и безопасность: справочник. Безопасность человека. Т. 1, Ч. 2. / Под ред. Н. Г. Рыбальского. – М. : ВНИИПИ, 1992. – 442 с.
12. Tamme T., Reinik M., Roasto M. Nitrates and nitrites in vegetables: Occurrence and Health Risks // Bioactive Foods in Promoting Health, 2010. – P. 307–321. doi: 10.1016/B978-0-12-374628-3.00021-9.
13. Воробьева Л. Б., Степанова С. А. Физико-химические процессы в техносфере. – Новосибирск : СГГА, 2008. – 114 с
14. Удобрение диаммофоска – нормы внесения и инструкция [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://my-agro.com/udobrenie-diammofoska> (дата обращения 29.10.2021).
15. ГОСТ 26212–91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. – М. : Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.
16. Doktoning Your Soil: Testing pH With a Kit, or Red Cabbage [Electronic resource]. – Mode of access: <http://gardening.afterschooltreats.com/wfdata/frame119-1006/pressre110.asp>. (дата обращения 29.10.2021).
17. Крешков А. П. Основы аналитической химии. – М. : Химия, 1970. – Т. 1. – 460 с.
18. Трухина М. Д. Методы определения нитратов и нитритов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://him.lsept.ru/article.php?ID=200103501> (дата обращения 29.10.2021 г.).
19. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Электронный ресурс] : Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 № 2. – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс». – С. 301.

Получено 11.11.2021

© С. А. Степанова, Г. В. Симонова, 2022

TRANSFORMATION DYNAMICS ESTIMATION OF NITROGEN-CONTAINING FERTILIZERS INTO NITRATES

Svetlana A. Stepanova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor, Department of Special-purpose Devices, Innovatics and Metrology, phone (913)795-97-03, e-mail: svetlana.himiya@mail.ru

Galina V. Simonova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor, Department of Special Devices, Innovation and Metrology, phone: (913)724-67-47, e-mail: simgal@list.ru.

This article evaluates the dynamics of the decomposition of nitrogen-containing fertilizers in the soil, depending on the amount of fertilizers applied for different natural conditions. The obtained results are compared with the maximum permissible norms of nitrates in the soil. The relevance of this work is due to the widespread use of nitrogen-containing fertilizers, since nitrogen is one of the five trace elements necessary for plants for normal development and fruiting. However, cultivated plants consume only a part of the nitrogen-containing fertilizers introduced into the soil, and the rest of them turn into nitrates, and partly into nitrites. Both of these compounds are dangerous substances; easily dissolve in water, absorbed by plants and with them enter the human and animal body. Therefore, it is important to know how fertilization affects the balance of nitrates in the soil. This work compares the obtained results with the maximum permitted concentration of nitrates in soil. The assessment of nitrates concentration was carried out by both qualitative and quantitative methods. In all cases, it was revealed that soil samples after fertilization showed the appearance of nitrates, and their significant excessive concentration in comparison with permissible values when the norms of fertilization were violated. The obtained results can be useful for a wide range of consumers of nitrogen-containing fertilizers.

Keywords: soil, soil solution, nitrogen-containing fertilizers, nitrates, danger to humans, qualitative and quantitative determination of nitrates in the soil

REFERENCES

1. Orlov, D. S., Sadovnikova, L. K., & Lozanovskaya, I. N. (2002). *Ekologiya i okhrana biosfery pri khimicheskom zagryaznenii [Ecology and protection of the biosphere in chemical pollution]*. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 528 p.
2. Dorofeeva, T. I. (2002). These two-faced nitrates. *Khimiya v shkole [Chemistry at School]*, 5, 43–45 [in Russian].
3. Raevich, B. Y. (2004). *Osnovy otsenki vozdeystviya zagryaznennoy okruzhayushchey sredy na zdorov'e cheloveka [Fundamentals of assessing the impact of a polluted environment on human health: a guide to regional environmental policy]*. Moscow: Center for Environmental Policy of the Russian Federation Publ., 268 p. [in Russian].
4. Iminova, D. U., Dyusembaev, S. T., & Kuanyshiev, D. N. (2016). Study of the content of nitrates in imported fruits. *Molodoy uchenyy [Young Scientist]*, 3, 351–355 [in Russian].
5. Deryagina, V. P. (1989). Ah, nitrates! And who invented you? *Zdorov'e [Health]*, 9, 21–22 [in Russian].
6. Bandman, A. L., Volkova, N. V., & et al. (1989). *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov V–VIII grupp [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of V–VIII groups]*. V. A. Filova and others (Eds.). Leningrad: Khimiya Publ., 592 p. [in Russian].
7. GOST 33045-2014. (2019). Water. Methods for the determination of nitrogen-containing substances. Moscow: Standartinform Publ., 25 p. [in Russian].
8. Polovets, Y. V. (2019). Causes of accumulation and methods of reducing the excess amount of nitrates in cultivated plants. *Molodoy uchenyy [Young Scientist]*, 23(261), 154–157 [in Russian].
9. Anjana, S., Umar, S., Iqbal, M., & Abrol, Y. P. (2007). Nitrate accumulation in plants, factors affecting the process, and human health implications. *Agronomy for Sustainable Development*, 27(1), 45–57. doi: 10.1051/agro:2006021.
10. Seis, P. La problematica del nitrati in orticoltura. *Journal Colture Protetto*, 15(10), 17–24.

11. Rybalsky, N. G., & et al. (1992). *Ekologiya i bezopasnost': T. 1, ch. 2, Bezopasnost' cheloveka [Ecology and safety: Vol. 1, Part 2, Human safety]*. N. G. Rybalsky (Ed.). Moscow: VNIPI Publ., 442 p. [in Russian].
12. Tamme, T., Reinik, M., & Roasto, M. (2010). Nitrates and nitrites in vegetables: Occurrence and Health Risks (pp. 307–321). *Bioactive Foods in Promoting Health*. doi: 10.1016/B978-0-12-374628-3.00021-9.
13. Vorob'eva, L. B., & Stepanova, S. A. (2008). *Fiziko-khimicheskie protsessy v tekhnosfere [Physical and chemical processes in the technosphere]*. Novosibirsk: SSGA Publ., 114 p. [in Russian].
14. Fertilizer diammofosk – application rates and instructions. (n. d.). Retrieved from <https://my-agro.com/udobrenie-diammofoska> [in Russian] (accessed October 29, 2021).
15. GOST 26212-91. (1992). Soils. Determination of hydrolytic acidity by the Kappen method modified by ZINAO. Moscow: Standards Publ., 7p. [in Russian].
16. Doktoning Your Soil: Testing pH With a Kit, or Red Cabbage. (n. d.). Retrieved from <http://gardening.afterschooltreats.com/wfdata/frame119-1006/pressrel10.asp> (accessed October 29, 2021).
17. Kreshkov, A. P. (1970). *Osnovy analiticheskoy khimii [Fundamentals of analytical chemistry]*. Moscow: Khimiya Publ., 460 p. [in Russian].
18. Trukhina, M. D. (n. d.). Methods for the determination of nitrates and nitrites. Retrieved from <https://him.1sept.ru/article.php?ID=200103501> (accessed October 29, 2021).
19. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of January 28, 2021 No. 2. On the approval of sanitary rules and norms SanPiN 1.2.3685-21 "Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans" (P. 301). Retrieved from ConsultantPlus online database [in Russian].

Received 11.11.2021

© S. A. Stepanova, G. V. Simonova, 2022