



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70345** (13) **U**
(51) МПК
G01N 33/24 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 13037	(72) Винахідник(и): Самохвалова Валентина Леонідівна (UA), Філатов Володимир Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 07.11.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.06.2012	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР "ІНСТИТУТ ҐРУНТОЗНАВСТВА ТА АГРОХІМІЇ ІМЕНІ О.Н. СОКОЛОВСЬКОГО", вул. Чайковського, 4, м. Харків-24, 61024 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.06.2012, Бюл.№ 11	

(54) СПОСІБ ВСТАНОВЛЕННЯ АТЕСТОВАНИХ ЗНАЧЕНЬ ПОКАЗНИКІВ ВМІСТУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ/КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ ҐРУНТ-РОСЛИНА

(57) Реферат:

Спосіб встановлення атестованих значень показників вмісту хімічних елементів/компонентів у системі ґрунт-рослина включає аналітичне їх визначення та статистичну обробку первинних даних. Проводять одноразове внесення сполук неорганічної природи у ґрунт, додатково оцінюють статистичні параметри кінцевих вибірок даних, визначають атестовані значення вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина.

UA 70345 U

Корисна модель належить до способів встановлення нормативних значень показників вмісту хімічних елементів (ХЕ, макро- та мікроелементи (МЕ), важкі метали (ВМ)) за визначення хімічного складу компонентів систем, розробки об'єктивних показників фонових і кризового моніторингу об'єктів довкілля.

5 Спосіб може знайти застосування в екологічному контролі (діагностика, оцінка, прогноз) нестачі та надлишку ХЕ системи ґрунт-рослина, оцінки ризику забруднення ґрунтів ВМ, екологічному нормуванні, за розробки заходів запобігання процесів деградації та оптимізації якісного складу ґрунтів і рослин, для прийняття виважених управлінських рішень.

10 Відомо спосіб оцінки результатів встановлення атестованих значень складу природних середовищ [С.В. Лонцих, Л.Л. Петров Стандартные образцы состава природных сред. - Новосибирск: Наука, 1988. - 276 с], що базується на статистичних методах обробки даних та встановленні закономірностей функцій розподілу результатів в аналітичних інтервалах методик виконання вимірювань.

15 Недоліком такого способу є невраховування частот асиметричності та багатомодальності розподілу значень показників вмісту ХЕ в системі ґрунт-рослина саме за встановлення атестованих значень цих показників у середовищі. Тому при використанні статистичної обробки вибірок даних, виникають похибки в оцінці їх достовірності. Для запобігання некоректності аналітичних порівнянь, недостовірних висновків потрібно виявлення та вилучення з подальших розрахунків недостовірних результатів вимірювань, та систематичних похибок.

20 Найбільш близьким за технічною суттю й результатом, що досягається, є спосіб, що передбачає встановлення атестованих значень вмісту окремого компоненту у суміші за використання критерію Abbey [С.В. Лонцих, Л.Л. Петров. Стандартные образцы состава природных сред. - Новосибирск: Наука, 1988. - 276 с]. Спосіб дає можливість оцінити дольовий вклад кожного компоненту суміші окремо, однак недоліком є встановлений зв'язок критерію Abbey зі значенням стандартного відхилення, що є індикатором впливу числа результатів у вибірці на атестоване значення вмісту елемента/компонента в системі. За умов обмеженості даних щодо нормативів вмісту ХЕ /компонентів у середовищах негативний вплив цього зв'язку посилюється та призводить до значного ускладнення або неможливості вирішення поставленої задачі.

30 На підставі того, що різні типи ґрунтів та види рослин є багатокомпонентними і мають складний макро- та мікросклад, неможливо урахувати всі існуючі взаємодії фізико-хімічної та біологічної природи, що впливають на динаміку вмісту ХЕ в системі. Окрім того, кількісні величини вмісту більшості ХЕ є наближеним до роздільної здатності застосованих методик, результати вимірювань часто не відповідають закону нормального розподілу даних, що призводить до неточностей у розрахунках, невірних технічних рішень. У зв'язку з швидко прогресуючим процесом забруднення відомі способи важко реалізувати через відсутність вибірки проб цілинних (еталонних незабруднених) ґрунтів, рослин, розташованих на обмеженій території.

40 Необхідність встановлення максимуму неоднорідності у вибірці даних елементного/компонентного складу системи визначається тим, що середньоквадратичне відхилення (σ) та дисперсія (σ^2) є мірами, що характеризують мінливість елементів системи та виступають опосередкованою мірою їх неоднорідності, за визначення характеру розподілу даних вибірки (нормальний, логнормальний тощо). Однак, за асиметричних видів розподілу даних вмісту ХЕ у ґрунтах, рослинах використання σ та коефіцієнту кореляції не працює та сприяє додатковим похибкам і отриманню некоректного результату. Отже, відома аналітична модель, за якою проводять розрахунки атестованих значень показників вмісту елементів/компонентів технічної системи, є непридатною для вирішення поставленої задачі у системі ґрунт-рослина.

50 В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення способу встановлення нормативних показників вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина за рахунок поширення критерію оцінки елементного/компонентного складу технічної системи на новий клас об'єктів, розширення критеріїв оцінювання, що дозволяє підвищити точність та достовірність одержаних даних, забезпечує експресність отримання об'єктивних оцінок результатів визначення, необмежену можливість застосування способу.

55 Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у відомому способі встановлення атестованих значень показників вмісту хімічних елементів/компонентів у суміші, який містить аналітичне їх визначення та статистичну обробку первинних даних, згідно з винахідницьким задумом, проводять одноразове внесення сполук неорганічної природи у ґрунт, додатково оцінюють статистичні параметри кінцевих вибірок даних, визначають атестовані значення

вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина за використанням модифікованого

$$\text{критерію Abbey згідно з формулою } R = \frac{N_1 + \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{3}N_3 - N_{\text{ex}}}{N_1 + N_2 + N_3 + N_{\text{ex}}},$$

де N_1, N_2, N_3 - результати встановлення атестованих значень вмісту ХЕ інтервалів, N_{ex} - результати, що виходять за межі визначених інтервалів та одержані величини формують у таблицю для підвищення експресності та якості встановлення нормативів вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина.

Приклад здійснення способу.

При проведенні ґрунтово-геохімічних досліджень ґрунтів та рослин, визначення вмісту рухомих форм МЕ та ВМ у ґрунтах різної буферної здатності на локальному, регіональному рівнях проводять з використанням екстрагентів ацетатно-амонійного буферного розчину з рН 4,8 та 1 н НСІ, згідно з діючими нормативами і методичною базою. Також проводиться мікропольовий дослід (15 варіантів у трикратній повторюваності) за разового внесення у чорноземні ґрунти різного генезису (чорнозем опідзолений важкосуглинковий та чорнозем звичайний супіщаний Лісостепової зони України) додатків неорганічної природи (розчини солей, що містять Cu, Zn, Cd, Pb, Ni у дозах, що перевищують їх природний вміст у ґрунті в 3 рази) для порушення стану нестійкої рівноваги та впливу на матеріально-енергетичний баланс системи ґрунт-рослина. Тест культури - родини злакових (Poaceae) та бобових (Fabaceae). Продуктивність агрофітоценозів, їх кількісний та якісний склад визначають у кінці вегетаційного періоду.

У відібраних пробах методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії (ААС) визначають вміст елементів/компонентів, отримані результати статистично обробляють (фіг. 1 а, в). Далі за отримання лінійного тренду ураховують весь масив даних та результати їх аналізу відображають як базове значення $\pm 10\%$ як довірчий інтервал. Оцінюють медіани вибірок отриманих результатів для встановлення можливого систематичного завищення або заниження результатів визначення вмісту ХЕ. Проводять апроксимацію змінних нормальним, лонгнормальним, рівномірним розподілами та порівняння середніх двох ділянок. Оцінюють вид розподілу даних вибірки за статистичними параметрами [Ю.Л. Мешалкина, В.П. Самсонова Математическая статистика в почвоведении. - М.: МАКС Пресс, 2008. - 84 с.] для приведення вибірки даних до симетричного вигляду. Результати візуалізують за побудови гістограм розподілу даних.

За отримання нелінійного тренду (асиметричність, багатомодальність) розподілу даних і з метою подолання цього явища (фіг. 1 а, в), використовують результати з обов'язковим включенням усіх результатів встановлення вмісту ХЕ в атестованій пробі. Оцінюють достовірність встановлених атестованих значень за використання модифікованого критерію Abbey (фіг. 1 б, г). Як результат, отримуємо симетричний розподіл встановлених величин, що дає можливість встановити граничні рівні (концентрації вмісту ХЕ) з високою точністю.

Перевірку отриманих результатів та їх відповідність існуючим нормативам та/або виконують за використання стандартних зразків (СЗ) подібного елементного складу природних середовищ і умови їх відповідності елементному складу. За відсутності еталонів порівняння (СЗ, аналогів тим ґрунтам, рослинам, що аналізуються) перевірку отриманих результатів проводять за допомогою коефіцієнта детермінації (R^2) та наступним використанням критерію Abbey, розподіляючи результати вимірювань в залежності від знаходження в певному інтервалі

$$(N_1 = C_{\text{норм}} \pm \Delta_{\text{пр}}; N_2 = C \pm \frac{\Delta_{\text{пр}}}{C_{\text{норм}}} \pm 1,5\Delta_{\text{пр}}; N_3 = C_{\text{норм}} \pm \frac{1,5\Delta_{\text{пр}}}{C_{\text{норм}}} \pm 2\Delta_{\text{пр}});$$

N_{ex} - результати, що виходять за межі визначених інтервалів), сформованому за урахування $\Delta_{\text{пр}}$, як припустимої похибки атестованого значення $C_{\text{норм}}$. Три інтервали є необхідною та достатньою умовою для встановлення нормативів вмісту кожного ХЕ у системі ґрунт-рослина. Як значення $C_{\text{норм}}$ для певного типу ґрунту/виду рослин приймається значення вмісту кожного ХЕ як середньозважена величина. Припустиму похибку атестованого значення вмісту ХЕ в системі розраховують як 1/3 інтервальної оцінки припустимих середніх квадратичних відхилень результатів встановлення їх вмісту. Різниця гранулометричного, елементного і компонентного складу ґрунтів, рослин, що впливають на коректність отриманих даних є подоланою, а дані є узгодженими якщо $R^2 \geq 0,95$.

Результати, згідно з запропонованою формулою, оцінюють на підставі існування тісного кореляційного зв'язку встановлених атестованих значень вмісту ХЕ у ґрунтах, рослинах. Кількісно виокремлюють типи ґрунтів з різною буферною здатністю, родини рослин, що характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (r) та позитивними значеннями

модифікованого критерію Abbey. Отримують величини атестованих значень вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина, які формують у таблицю для експресної, точної, об'єктивної оцінки цього складу ґрунтів різного генезису та буферних властивостей і рослин (табл. 1, фіг. 1 а-г). Використання критерію Abbey дає можливість отримати кінцеві результати встановлення атестованих значень показників вмісту хімічних елементів у ґрунтах та рослинах незалежно від кількості даних у вибірці. Таким чином, вибірка даних (фіг. 1 б, г) за послідовного приведення її до нормального розподілу ($A_{ck}=0$) складається з симетрично розподілених результатів встановлення нормативів вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина.

В результаті досліджень було отримано атестовані значення вмісту ХЕ у ґрунтах різної буферної здатності: на високобуферних ґрунтах ГК Zn для рослин родини злакових складає 100 мг/кг, проти існуючих на даний час ГДК - 60, на малобуферних ґрунтах - 70 мг/кг сухої речовини, а для родини бобових відповідно - 150 та 100 мг/кг проти існуючих ГДК - 50-90.

Відмітними рисами та перевагами запропонованого технічного рішення, в порівнянні з відомими способами та підходами, є наступні:

- спосіб забезпечує підвищення точності, достовірності оцінки одержаних атестованих значень елементного/компонентного складу ґрунтів, рослин за подолання асиметричності та багатомодальності розподілу даних та за відсутності еталонів порівняння, аналогів нормативам вмісту ХЕ /компонентів - за використання коефіцієнта детермінації R^2 та модифікованого критерію Abbey;

- спосіб надає можливість збільшити ефективність метрологічного забезпечення моніторингу елементного/компонентного складу системи ґрунт-рослина за збільшення якості отриманих результатів та зменшення необхідних витрат на їх досягнення;

- спосіб забезпечує експресність отримання об'єктивних оцінок результатів визначання вмісту ХЕ у різних об'єктах довкілля, є придатним для природних (ґрунти, рослини) і техногенних середовищ (складні суміші тощо), що свідчить про необмежену можливість його застосування.

Таблиця 1

Спосіб встановлення атестованих значень показників вмісту хімічних елементів/компонентів у системі ґрунт-рослина

ХЕ	Родина рослин ¹⁾	Вміст у рослинах, мг/кг сухої речовини		Вміст рухомих форм ХЕ у ґрунтах, мг/кг ґрунту	
		Існуючі ГДК	ГК вмісту ХЕ	Регіональні нормативи	ГК вмісту ХЕ
Zn	Злакові (пшениця, ячмінь, овес, кукурудза)	25-60	$\frac{> 100^{2)}}{> 70^{3)}}$	$\frac{0,95^{2)}}{8^{3)}} \quad \frac{(1,7)^{4)}}{(13)}$	$\frac{> 2(2,5)}{> 10(20)}$
	Бобові (квасоля, горох, еспарцет, люцерна, боби)	50-90	$\frac{> 150}{> 100}$	$\frac{< 1(4,6)}{2(3)}$	$\frac{> 1,5(12)}{> 6(20)}$
Cu	Злакові	5-40	$\frac{> 70}{> 50}$	$\frac{0,5(2,9)}{3(10)}$	$\frac{> 1,5(5)}{> 6,5(20)}$
	Бобові	20-40	$\frac{> 60}{> 50}$	$\frac{0,1(1,4)}{1(3)}$	$\frac{> 1(10)}{> 3(30)}$

Примітка, ¹⁾ - набір видів рослин є ідентичним для всіх визначуваних елементів;

²⁾ - на високобуферних,

³⁾ - на малобуферних ґрунтах; ГК - гранична концентрація; чисельник - екстрагент ААБ з рН 4,8, знаменник - 1 н НСІ,

⁴⁾ - у дужках - ступінь рухомості ХЕ у ґрунтах, %

30

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

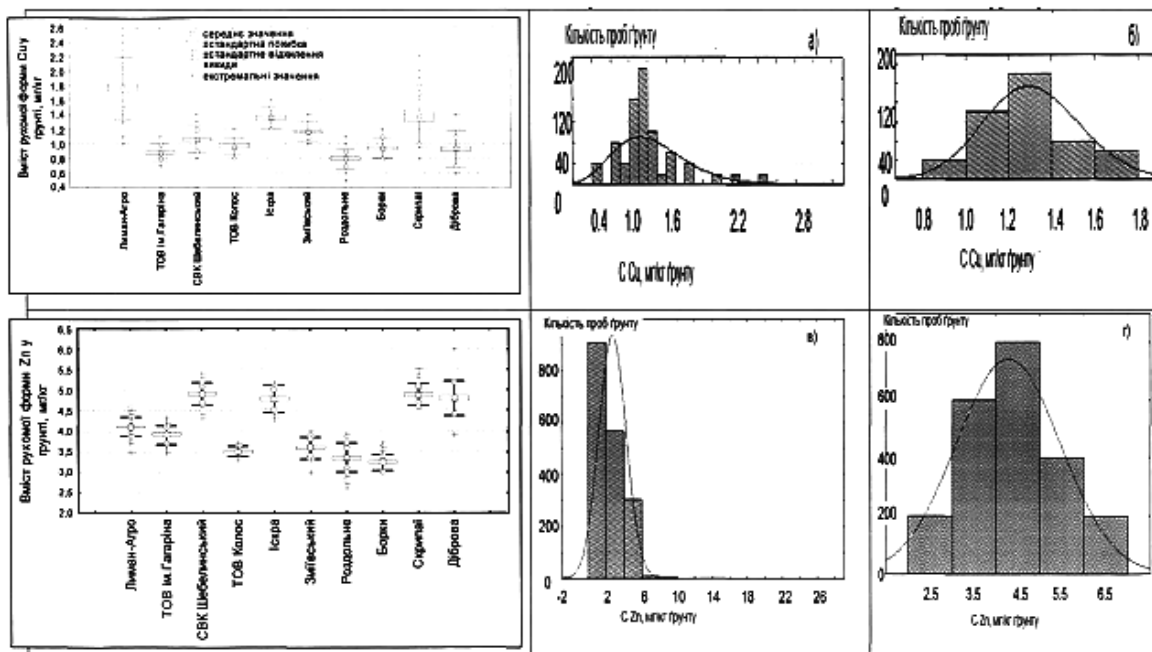
Спосіб встановлення атестованих значень показників вмісту хімічних елементів/компонентів (ХЕ) у системі ґрунт-рослина, що містить аналітичне їх визначення та статистичну обробку первинних даних, який **відрізняється** тим, що проводять одноразове внесення сполук неорганічної природи у ґрунт, додатково оцінюють статистичні параметри кінцевих вибірок

35

даних, визначають атестовані значення вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина за використанням модифікованого критерію Abbeу згідно з формулою

$$R = \frac{N_1 + \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{3}N_3 - N_{ex}}{N_1 + N_2 + N_3 + N_{ex}},$$

- де N_1 , N_2 , N_3 - результати встановлення атестованих значень вмісту ХЕ інтервалів, N_{ex} - результати, що виходять за межі визначених інтервалів та одержані величини формують у таблицю для підвищення експресності та якості встановлення нормативів вмісту елементів/компонентів системи ґрунт-рослина.



10

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601