

РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕЖДУ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМИ ФРАКЦИЯМИ ПОЧВЫ

**М.А. Галишев, доктор технических наук, профессор;
Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук, доцент;
М.А. Фаргиев.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Изучено количественное содержание и углеводородный состав нефтяного загрязнения в различных механических фракциях почв. Показано, что мелкозернистые фракции почвы способны накапливать максимальные количества нефтепродуктов, в том числе полиядерные ароматические структуры, являющихся одними из наиболее токсичных техногенных загрязнителей. В процессах накопления и перераспределения нефтепродуктов, загрязняющих почву, существует определенный интервал гранулометрического состава почв, в котором наблюдаются резкие изменения состава нефтяных углеводородов. Это позволяет относить данные процессы к критическим явлениям.

Ключевые слова: почвы, нефтяное загрязнение, полиароматические углеводороды

REGRESSION MODEL OF REDISTRIBUTION OF OIL POLLUTION BETWEEN GRANULOMETRIC FRACTIONS OF THE SOIL

M.A. Galishev; Yu.N. Belshina; M.A. Fargiev.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

In work the quantitative contents and hydrocarbonic structure of oil pollution in various mechanical fractions of soils is studied. It is shown that fine-grained fractions of the soil are capable to accumulate the maximum quantities of the oil products, including polynuclear aromatic structures which are one of the most toxic technogenic pollutants. In processes of accumulation and redistribution of the oil products polluting the soil there is a certain interval of particle size distribution of soils in which sharp changes of composition of oil hydrocarbons are observed. It allows to refer these processes to the critical phenomena.

Keywords: soils, oil pollution, polyaromatic hydrocarbons

Нормирование в области охраны окружающей среды осуществляется в порядке, установленном Правительством Российской Федерации, и заключается в установлении нормативов качества окружающей среды, нормативов допустимого воздействия на окружающую среду, а также государственных стандартов и иных нормативных документов в области охраны окружающей среды [1]. Эти документы касаются также отдельных элементов экосистем. Нефтяное загрязнение по-разному воздействует на различные элементы природной среды. Традиционно в научно-технической литературе гораздо большее внимание уделяется характеру нагрузок на окружающую среду, в то время как текущему состоянию элементов экосистем и критериям его оценки уделяется явно недостаточное внимание.

Наиболее токсичными из нефтепродуктов являются ароматические углеводороды в особенности полиядерные структуры, многие из которых обладают канцерогенными свойствами. Так, если существующие нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) бензина в почве составляют 0,1 мг/кг, то для бенз(а)пирена норма ПДК равна 0,02 мг/кг [2].

В настоящей работе проведено изучение качественного состава нефтяного загрязнения, в частности полиароматических углеводородов, в различных гранулометрических фракциях почвы. В качестве нефтяного загрязнения использовался автомобильный бензин АИ-92 Петербургской топливной компании, искусственно заносимый в почву. Гранулометрические фракции были получены ситовым методом. Сущность метода заключается в расसेве пробы грунта с применением набора сит (рис. 1).



Рис. 1. Установка для ситового анализа

Насыщение фракций почвы бензином проводилось путем естественного просачивания одинакового количества бензина через колонки, заполненные гранулометрическими фракциями почвы. Избыток бензина сливался из нижней части колонок. Нефтенасыщение фракций почв, выраженное в массе бензина, впитавшейся в 1 г почвы, определялось весовым методом. Относительное нефтенасыщение зависит от размера фракций (рис. 2). Регрессионная зависимость носит экспоненциальный характер:

$$y = 0,1 + 0,2 \exp(-5,8x)$$

при достоверности аппроксимации $R^2=0,81$.

Таким образом, с увеличением размера фракций почвы их возможное насыщение бензином при естественном просачивании уменьшается до значения 0,1 г на грамм почвы (во фракциях с размером примерно $> 0,6$ мм).

Состав ароматических углеводородов в экстрактах изученных гранулометрических фракций почвы изучен методом молекулярной люминесценции. Данный метод селективен по отношению к ароматическим углеводородам. Его преимуществом является простота реализации, экспрессность и низкий предел обнаружения. Максимумы в спектрах люминесценции позволяют проводить групповую диагностику ароматических структур в изучаемых образцах. Ранее установлено, что максимумы 330 и 380 нм соответствуют конденсированным полиароматическим углеводородам, а максимум 300 нм – моноароматическим структурам [3].

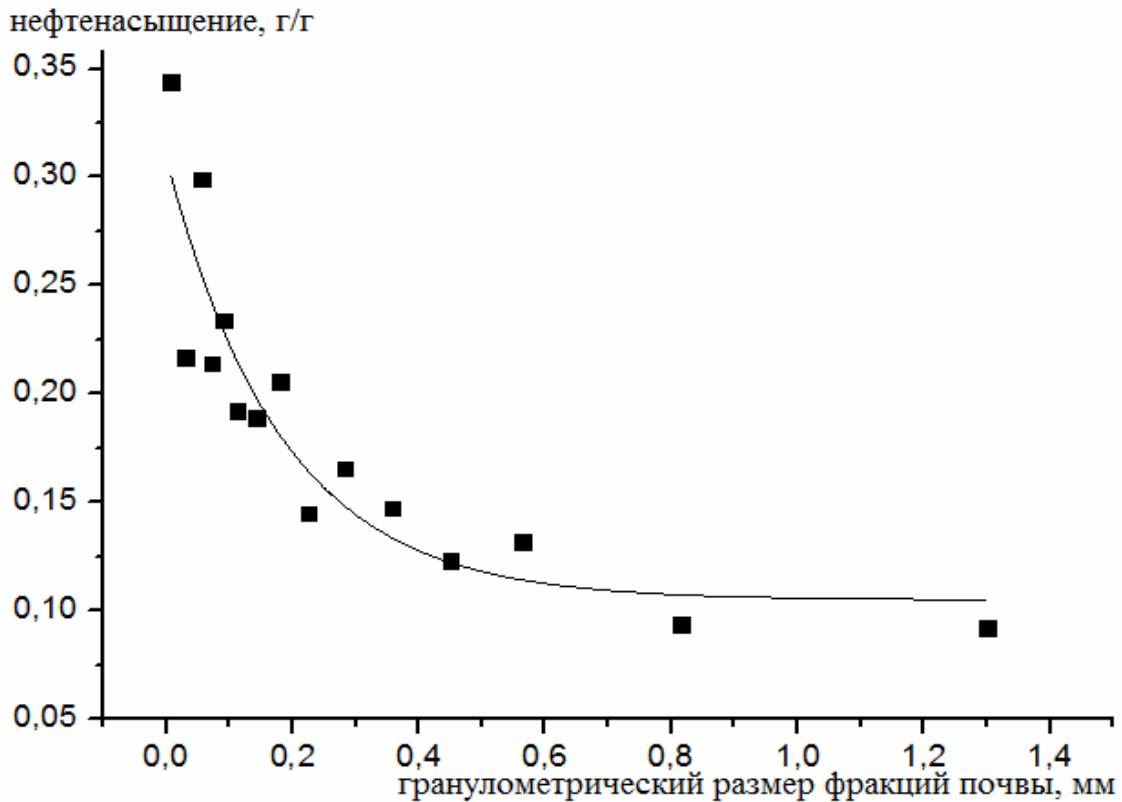


Рис. 2. Регрессионная зависимость насыщения бензином гранулометрических фракций почвы от размера фракций

На рис. 3 выборочно показаны спектры люминесценции для четырех различных гранулометрических фракций. Разложение суммарных спектров на единичные максимумы проведено с помощью преобразования Лоренца:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2},$$

где y – значение функции в точке максимума, в условных приборных единицах (высота спектрального максимума; $H=y-y_0$); x – длина волны спектрального максимума, нм; ω – полуширина спектрального максимума, нм; A – интегральная интенсивность спектрального максимума; y_0 – смещение.

В точке спектрального максимума при $x=x_c$ интегральная интенсивность равна:

$$A = \frac{H \cdot \pi \cdot \omega}{2}.$$

Проведенное разложение спектров позволило выявить длины волн люминесценции основных спектральных максимумов и их интегральные интенсивности [4].

Уже по визуальному сличению спектров заметно увеличение интенсивностей более длинноволновых максимумов и снижение интенсивности коротковолновых максимумов с уменьшением размера фракций почвы.

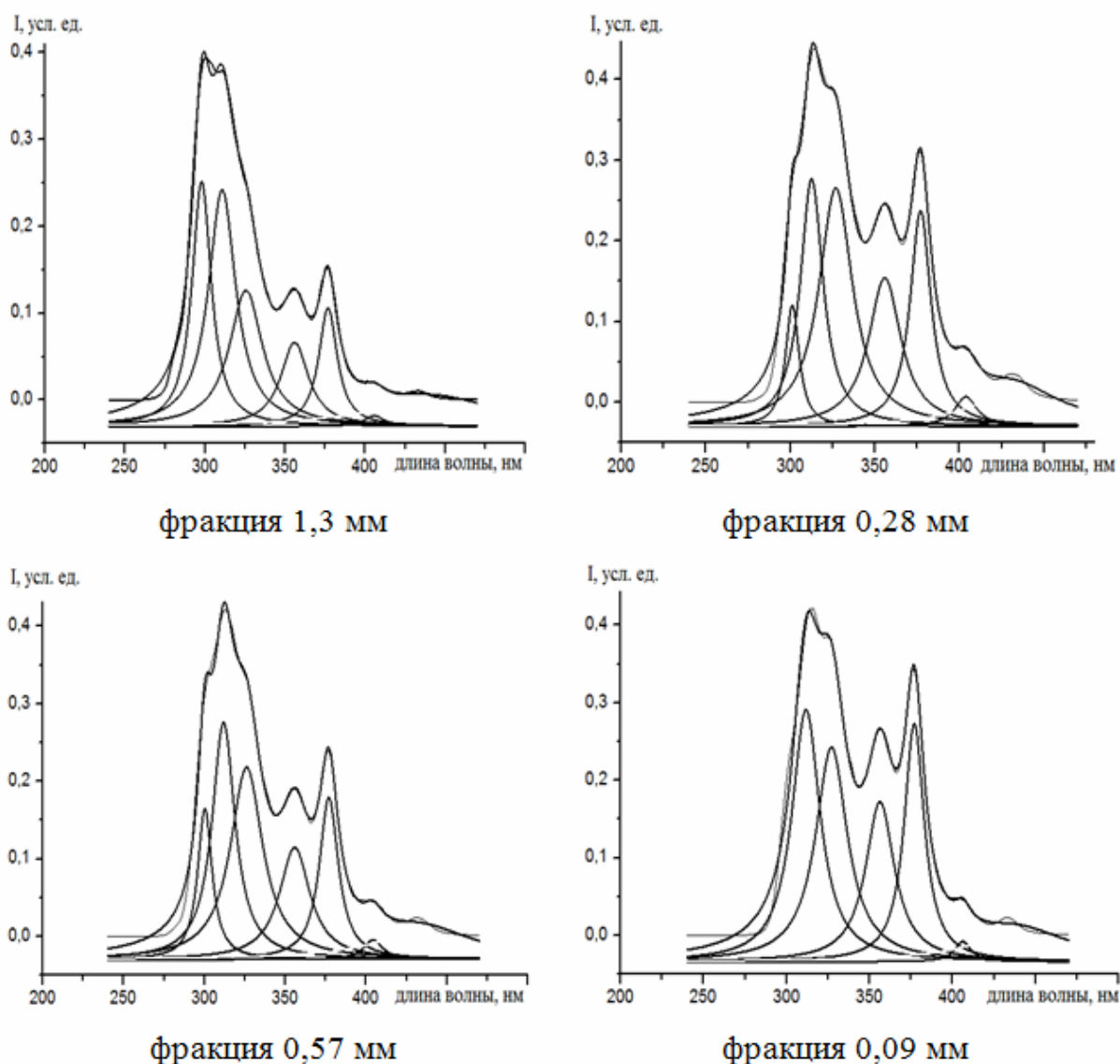


Рис. 3. Спектры люминесценции экстрактов различных гранулометрических фракций почвы, загрязненной бензином

Установлено, что в более мелких фракциях почв идет относительное накопление полиароматических углеводородов (максимум люминесценции 330 и 380 нм). Одновременно с этим относительное накопление моноароматических структур (максимум люминесценции 300 нм) наблюдается в более крупнозернистых фракциях (рис. 4).

Для рассматриваемых спектральных максимумов построены регрессионные зависимости площадей максимумов от гранулометрического размера фракции почв (рис. 5–7). Зависимость площади спектрального максимума 330 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв описывается убывающей функцией Больцмана:

$$y = 6,3 + \frac{10,7 - 6,3}{1 - \exp\left(\frac{x - 0,7}{0,09}\right)}$$

при достоверности аппроксимации $R^2=0,83$.

Коэффициенты 10,7 и 6,3 соответствуют наибольшему и наименьшему значениям интенсивности люминесценции фракций почвы при длине волны 330 нм. Во фракции почвы

0,7 мм наблюдается перегиб функции, при этом значение площади спектрального максимума 330 нм становится равным 8,5.

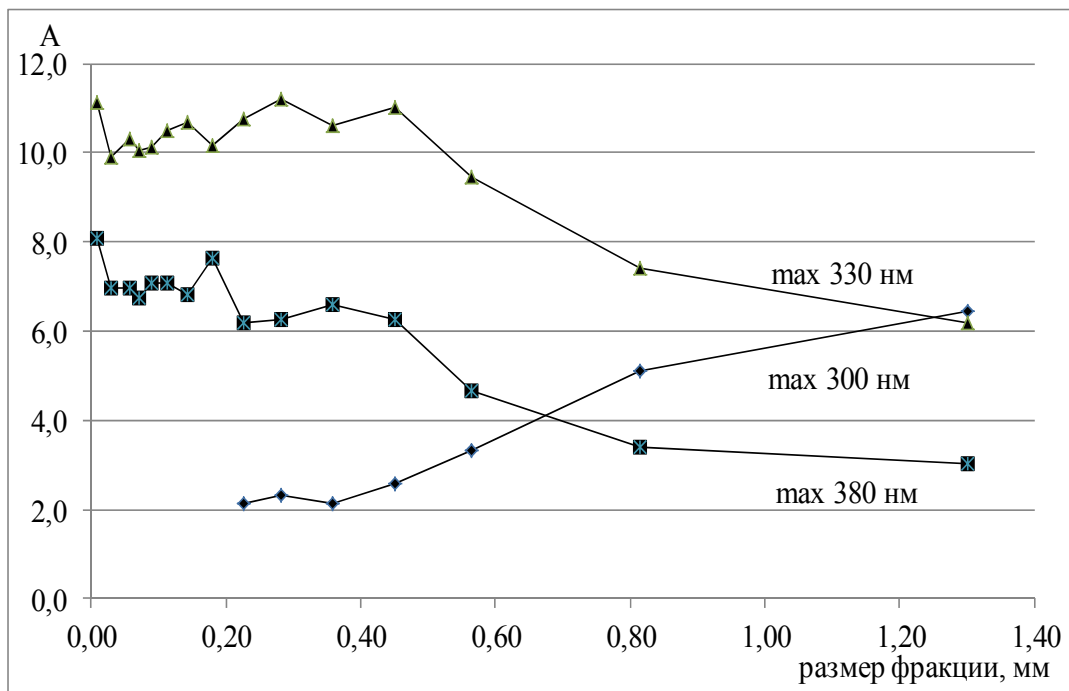


Рис. 4. Динамика изменения площади спектральных максимумов (A) в спектрах люминесценции экстрактов почв, загрязненных бензином, в зависимости от гранулометрического размера фракций почв

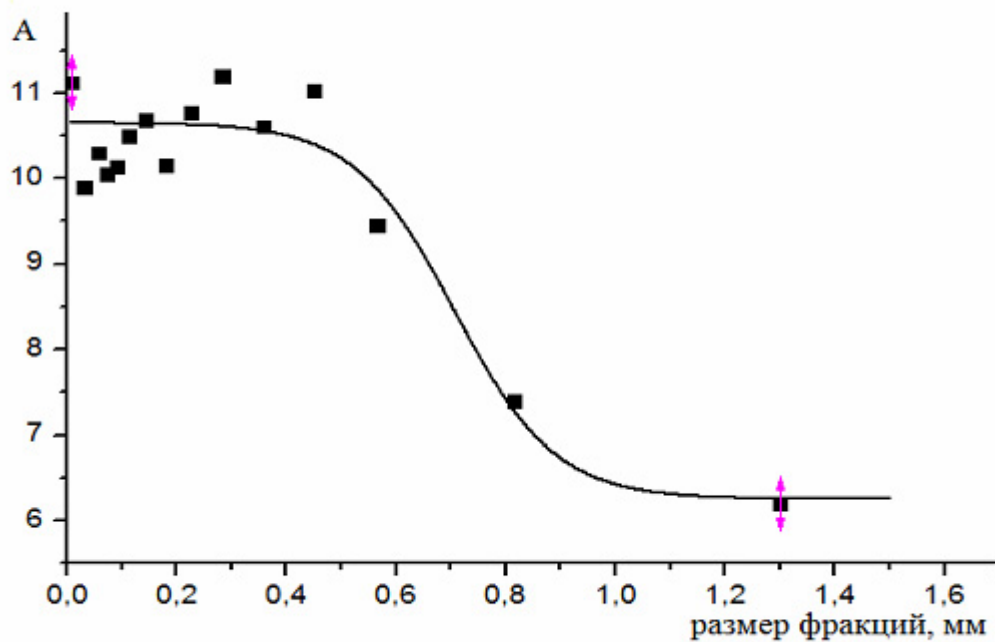


Рис. 5. Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 330 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

Для спектрального максимума 380 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, регрессионная зависимость интенсивности от гранулометрического размера фракции почв имеет вид убывающей функции Больцмана:

$$y = 3,0 + \frac{7,2 - 3,0}{1 - \exp\left(\frac{x - 0,5}{0,13}\right)}$$

при достоверности аппроксимации $R^2=0,89$.

Коэффициенты 7,2 и 3,0 соответствуют наибольшему и наименьшему значениям интенсивности люминесценции фракций почвы при длине волны 380 нм. При размере фракции равном 0,5 мм наблюдается перегиб функции. В этой точке интенсивность люминесценции (площадь спектрального максимума) при длине волны 380 нм равна 5,1.

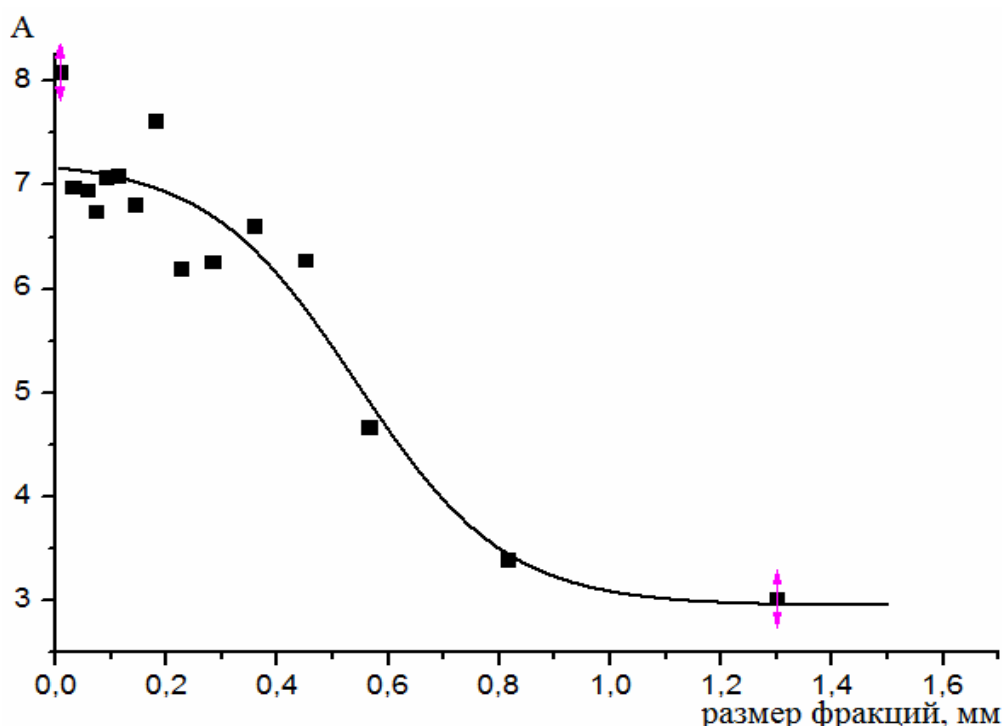


Рис. 6. Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 380 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

Для спектрального максимума 300 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, регрессионная зависимость интенсивности от гранулометрического размера фракции почв имеет вид возрастающей функции Больцмана:

$$y = 6,5 + \frac{2,0 - 6,5}{1 - \exp\left(\frac{x - 0,7}{0,14}\right)}$$

при достоверности аппроксимации $R^2=0,99$.

В спектрах экстрактов фракций менее 0,2 мм спектральный максимум 300 нм практически не наблюдается. Значения 6,5 и 2,0 соответствуют наибольшей и наименьшей интенсивности люминесценции экстрактов почв при длине волны 300 нм. При значении размера фракции 0,7 мм наблюдается перегиб функции. Значение интенсивности люминесценции при 300 нм для фракции 0,7 мм равно 4,25.

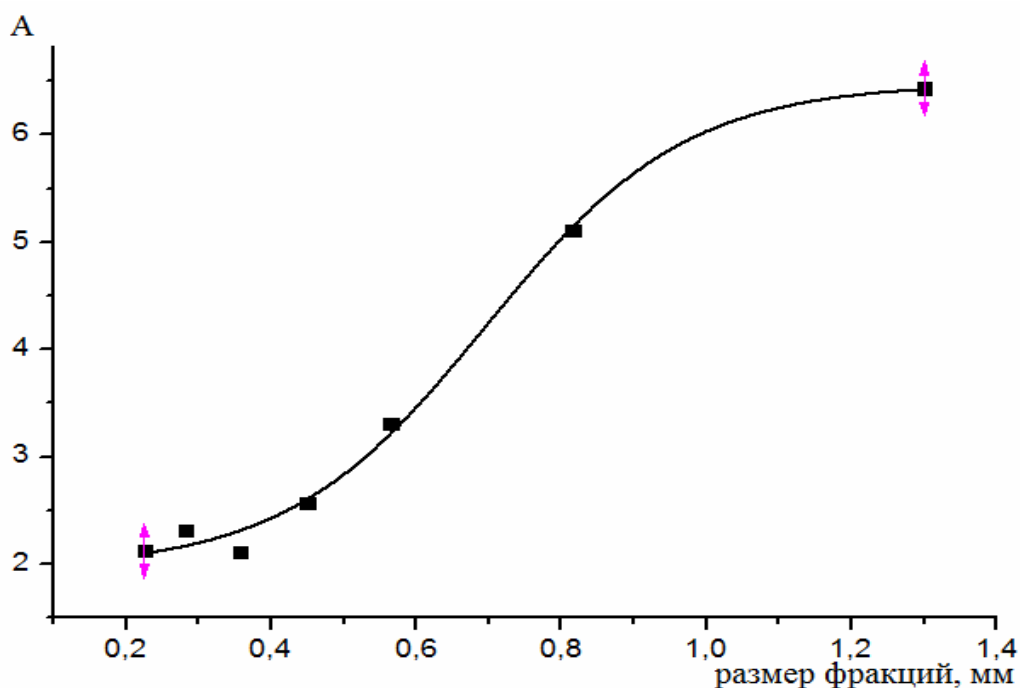


Рис. 7. Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 300 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

По всем рассмотренным спектральным максимумам установлено, что в диапазоне размеров фракций примерно от 0,4 до 1,0 мм в регрессионных зависимостях фиксируется критическая зона, в которой наблюдается существенное изменение интенсивностей спектральных максимумов. В этом диапазоне фракционного состава происходит наиболее заметное изменение качественного состава нефтяного загрязнения, что позволяет отнести процесс перераспределения состава нефтяного загрязнения между фракциями почв к критическим явлениям. Перегиб регрессионных зависимостей наблюдается при значениях размеров фракций $0,5 \pm 0,7$ мм.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что количественное содержание и углеводородный состав нефтяного загрязнения весьма неоднородны в различных механических фракциях почв. С увеличением крупности частиц, слагающих твердую фазу почвенного покрова, уменьшается способность к нефтенасыщению, а также снижается доля наиболее токсичных полиароматических углеводородов в составе ароматической фракции нефтепродуктов. Более мелкозернистые фракции почвы могут накапливать как максимальные валовые количества нефтепродуктов, так и значительные количества полиядерных ароматических структур, являющихся одними из наиболее токсичных техногенных загрязнителей. Сделанный вывод требует проведения более гибкого нормирования содержания химически опасных веществ в почвенных отложениях, которое должно проводиться с учетом особенностей механического состава твердой фазы почвы.

В процессах накопления и перераспределения нефтепродуктов, загрязняющих почву, существует определенный интервал гранулометрического состава почв, в котором наблюдаются резкие изменения состава нефтяных углеводородов. Это позволяет относить данные процессы к критическим явлениям, с которыми связаны многие закономерности в распространении нефтяного загрязнения по почвенному слою [5].

Литература

1. Об охране окружающей среды: Федер. закон Рос. Федерации от 10 янв. 2002 г. № 7-ФЗ. Доступ из информ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

2. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации химических веществ в почвах. URL: <http://www.opengost.ru> (дата обращения: 10.03.2015).

3. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инициаторов горения в автотранспортных средствах и в объектах городской среды / М.А. Галишев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 4.

4. Решетов А.А., Галишев М.А., Шарапов С.В. Использование информационных ресурсов спектрального анализа путем представления графической информации в численном виде методом нелинейной аппроксимации функцией Лоренца // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петербур. ун-та ГПС МЧС России». 2013. № 4. С. 66–73.

5. Панжин Д.А., Сивенков А.Б., Галишев М.А. Изучение критических явлений, возникающих при распространении нефтяных загрязнений по почвенному слою // Технологии техносферной безопасности. 2011. № 3.