

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет Государственной
противопожарной службы МЧС России

На правах рукописи

Фаргиев Магомед Абусупьянович

**МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ФАЗАХ ПОЧВ ПРИ АНАЛИЗЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ
СИТУАЦИЙ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

05.26.02 – безопасность в чрезвычайных ситуациях
(нефтегазовая отрасль)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., профессор
заслуженный работник высшей школы РФ
Галишев Михаил Алексеевич

Санкт-Петербург
2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. НОРМИРУЕМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ФАЗЫ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	8
1.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНОГЕННОГО НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ	8
1.2. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ В ПОЧВАХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	16
1.3. ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ФАЗАХ ПОЧВЫ.	28
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ ПОЧВЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА	34
2.1. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОЧВ МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПО РАЗВИТИЮ И РОСТУ РАСТЕНИЙ	34
2.2. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ И БИОМАССЕ РАСТЕНИЙ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА	45
2.3. ТРАНСЛОКАЦИОННЫЙ И МИГРАЦИОННЫЙ ВОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕХОДА НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВЫ В БИОМАССУ РАСТЕНИЙ И В ПОЧВЕННЫЙ РАСТВОР.....	60
3. РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕЖДУ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМИ ФРАКЦИЯМИ ПОЧВЫ	69
3.1. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕНИЯ ПОЧВЫ НЕФТЕПРОДУКТАМИ ОТ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ.....	69
3.2. АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ ОБРАЗЦОВ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ ПОЧВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ	75
3.3. РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЯХ ПОЧВЫ	88

ВВЕДЕНИЕ

Нормирование в области охраны окружающей среды осуществляется в порядке, установленном Правительством Российской Федерации, и заключается в выработке нормативов качества окружающей среды и допустимого воздействия на окружающую среду, а также государственных стандартов и иных нормативных документов [1]. Среди органических компонентов природной среды содержится много принесенных извне техногенных соединений, связанных с деятельностью человека, приводящей к изменению природы. В ряду наиболее опасных среди них выделяются нефти и нефтепродукты.

Оценивая чрезвычайные ситуации (ЧС) нефтяного загрязнения, следует обращать особое внимание на процессам взаимных переходов загрязнений между отдельными элементами природной среды. Решающую роль в динамике распространения нефтяного загрязнения в природных средах играет почва. Почва представляет собой сложную систему, состоящую из нескольких фаз и, в силу своей сложности, не всегда поддается адекватному изучению. Среди фаз почвы выделяют твердую фазу, или грунт, жидкую фазу, так называемый почвенный раствор, газовую фазу – почвенный воздух, а также совокупность почвенных организмов. Органические компоненты содержатся во всех фазах почвы и могут взаимно мигрировать между фазами. Часть органических компонентов почвы накапливается сингенетично в процессе почвообразования, другая, не менее значительная часть, эпигенетична почве. Среди последних важную роль играют нефть и нефтепродукты. Они могут содержаться как в фоновых количествах, так и в виде больших скоплений, создающих угрозу возникновения ЧС вплоть до «рукотворных» месторождений нефти. Такие случаи отмечены в районах нефтедобычи. Известны такие примеры в США, где в ряде случаев их количества оцениваются в сотни тысяч тонн. А количества нефти,

накопившиеся в коллекторах под Грозным в Чеченской республике, приближаются к миллиону тонн [2].

Утечки в почвенный покров происходят вокруг нефтеперерабатывающих заводов, вокруг хранилищ нефти. Имеются примеры формирования линз топлива вокруг топливозапасов воинских частей, содержащие нескольких тысяч тонн нефтепродуктов. В работе [3] на основе изучения загрязненности грунтовых вод нефтепродуктами в районе аэродрома ВВС СССР в г. Бжег Польша установлено наличие больших запасов авиационного топлива, которые извлекались жителями из неглубоких шурфов. Топливо при этом сохранилось, не подвергшись биодegradации на протяжении 5 лет.

Показатели, которые служат для выделения зон с различным уровнем ЧС, неоднозначны. Среди них имеются такие, которые используют изучение воздействия загрязняющих веществ на растительную биомассу. До сих пор в нормативных документах рекомендовано использовать только косвенные критерии этой группы – угнетение роста растений, определение фитотоксичности почвы. Данные критерии не позволяют учитывать существующие особенности накопления органических загрязнителей в биотканях. В них отсутствуют указания на количественные и качественные особенности состава загрязняющих веществ в растительной биомассе.

Актуальность данной диссертационной работы определяется тем, что качественные и количественные изменения, происходящие при взаимных переходах нефтепродуктов между различными фазами почв к настоящему времени слабо изучена. Между тем умение оценивать динамику этих переходов позволяет расширить наши знания о негативном влиянии нефтепродуктов на все элементы природной среды и в первую очередь на те ее компоненты, которые могут оказывать прямое воздействие на животный и растительный мир и соответственно напрямую угрожать благополучию людей. Между тем Конституция Российской Федерации и Федеральный

закон об охране окружающей среды определяют, что «каждый имеет право на благоприятную окружающую среду» [1].

Важнейшей задачей является установление релевантности состава загрязнителей в элементах природной среды составу источников эмиссии. Экспериментальных данных для ответа на этот вопрос относительно загрязняющих веществ нефтяного происхождения пока крайне мало.

Решаемая в диссертации **научно-техническая задача** – установить закономерные связи между характеристиками нефтяного загрязнения в фазах почвы на объектах нефтегазового комплекса.

Целью работы является установление количественных и качественных показателей перераспределения компонентов нефтяного загрязнения между фазами почв для мониторинга и прогнозирования ЧС на объектах нефтегазового комплекса.

В задачи исследования входило:

1. Разработать методику изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в фазах почв методами молекулярного спектрального анализа.
2. Обосновать транслокационный и миграционный водный показатели, характеризующие процесс перехода нефтепродуктов из твердой фазы почвы в биомассу растений и в почвенный раствор.
3. Построить регрессионную модель перераспределения состава нефтяного загрязнения между механическими фракциями почвы.

Объект исследования: твердая фаза почвы, почвенный раствор, биомасса растений в условиях воздействия на них нефтяного загрязнения.

Предмет исследования: процессы перераспределения нефтяного загрязнения между фазами почв.

Методы исследования: определение хронической фитотоксичности в отношении высших растений, фазовый анализ, инфракрасная Фурье спектроскопия, молекулярный люминесцентный анализ, регрессионный анализ.

Научная новизна.

1. Разработана методика изучения миграционных изменений качественного состава нефтяного загрязнения в фазах почвы методами молекулярного спектрального анализа.
2. Предложены транслокационный и миграционный водный показатели, характеризующие переход нефтепродуктов из твердой фазы почвы в биомассу растений и в почвенный раствор.
3. Впервые построена регрессионная модель зависимости параметров состава нефтяного загрязнения от физических факторов природной среды.

Практическая значимость.

Методика изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в фазах почв может использоваться при мониторинге чрезвычайных ситуаций, связанных с попаданием в природную среду нефтяного загрязнения.

Основные положения работы нашли применение в деятельности экспертно-криминалистических организаций МЧС России, при оценке последствий нефтяных разливов на нефтегазовых объектах.

Предложенные в работе транслокационный и миграционный водный показатели, характеризующие переход нефтепродуктов из твердой фазы почвы в биомассу растений и в почвенный раствор используются в учебно-методическом обеспечении дисциплины «Пожарно-техническая экспертиза» на кафедре криминалистики и инженерно-технических экспертиз Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России.

Достоверность научных положений и выводов диссертационного исследования основана на применении передовых методов экспертно-криминалистического исследования, подтверждена большим количеством экспериментальных данных по исследованию негативного влияния нефтяного загрязнения на почвенные биоценозы. Обработка результатов проведена методами регрессионного анализа.

Апробация работы.

Основные научные результаты исследования докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России, на Региональных, Всероссийских и международных научно-практических конференциях. В их числе: Региональная научно-методическая конференция «Актуальные проблемы образования и науки в области техносферной безопасности»: СПб. СПбГТИ (ТУ) 1 марта 2013 г., Всероссийская межведомственная научно-практическая конференция «Совершенствование деятельности по расследованию преступлений: уголовно-правовые, уголовно-процессуальные и криминалистические аспекты», Псков: Псковский юридический институт ФСИН России. 21-22 мая 2013 г.; Международная научно-практическая конференция Технические средства противодействия террористическим и криминальным взрывам: СПб.: СПб университет ГПС МЧС России. 24 сентября 2013 г., Международная научно-практическая конференция «Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации ЧС-2014»: 18 декабря 2014 г. Республика Беларусь, г. Гомель.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Методика изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в фазах почв методами молекулярной спектроскопии.
2. Транслокационный и миграционный водный критерии загрязнения почвы нефтепродуктами, характеризующие переход нефтепродуктов из почвы в биомассу растений и в почвенный раствор.
3. Регрессионная модель зависимости параметров состава нефтяного загрязнения от механического состава почв.

1. НОРМИРУЕМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ФАЗЫ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Характеристики техногенного нефтяного загрязнения почв

При возникновении ЧС, связанных с разливами нефтепродуктов, особые затруднения возникают не столько при изучении отдельных элементов природной среды, сколько при оценке перераспределения количества и состава загрязнителей между этими элементами. Важнейшую роль в динамике распространения нефтяного загрязнения в природных средах играет почва, как депонирующий элемент любой экосистемы, контактирующей со всеми иными средами обитания человека. Это требует пристального внимания к изучению систем почва - нефтепродукты.

Почва, согласно межгосударственному стандарту определяется как самостоятельное естественноисторическое органоминеральное природное тело, возникшее на поверхности земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды и воздуха и имеющее специфические генетико-морфологические признаки, свойства, создающие для роста и развития растений соответствующие условия [4]. При этом под почвенным покровом понимают совокупность почв, покрывающих земную поверхность. Почвообразующими факторами являются образующие почву породы, климатические условия, различные живые организмы и их останки, возрастные особенности местности и ее рельеф, все факторы антропогенной деятельности [4]

Под загрязнением почвы понимают такое содержание в них загрязняющих веществ, которое превышает природный региональный фоновый уровень. При этом загрязняющими почву веществами называют продукты различных видов антропогенеза, накапливающиеся в количествах, оказывающих негативное влияние на ее различные свойства, в первую

очередь – важнейшее из свойств почвы – плодородие, влияющее на сельхозпродукцию [5, 6]. При антропогенном загрязнении почвы может произойти нежелательное снижение питательной, технологической и санитарно-гигиенической ценности сельскохозяйственных культур, а также снижение качества сопредельных с почвой природных объектов [7].

Понятие «нефтепродукты» достаточно условно и связано с аналитическим методом его определения. В основу данного понятия заложены не какие-либо физико-химические параметры нефтепродуктов, а аналитическое свойство растворимости в конкретном растворителе. Чаще всего в качестве такого растворителя используется гексан или петролейный эфир, а очистка от полярных соединений осуществляется на оксиде алюминия [8]. Различные группы нефтяных углеводородов по-разному воздействуют на живые организмы [9]. Метановые и нафтеновые углеводороды мало токсичны, поскольку слабо растворимы в воде и в крови. Насыщенные УВ и в первую очередь нормальные алканы легко вовлекаются в процессы биodeградации, поэтому их содержание в природной среде быстро снижается.

Ароматические УВ, в особенности полиядерные структуры - наиболее токсичные компоненты нефти. Они трудно поддаются разрушению в естественных условиях. В концентрации всего 1 % в воде они убивают все водные растения. Общее содержание в нефти ароматических УВ составляет чаще всего от 20 до 40 %. Нефть, содержащая от 30 до 40 % ароматических УВ, значительно угнетает рост высших растений. Моноядерные (легкие) ароматические углеводороды (ЛУВ) - бензол, толуол, ксилолы оказывают очень быстрое токсическое воздействие на организмы, поэтому на их содержание в природных объектах установлены довольно жесткие требования. Бензол является сильным канцерогеном. Хроническое отравление бензолом приводит к тяжелым заболеваниям крови и сосудов. В природных условиях бензол может преобразовываться с образованием еще более токсичных продуктов: нитробензол, хлорбензол. Толуол и

ксилол действуют на организм аналогично бензолу, но в значительно менее выраженной степени [10].

Полициклические ароматические УВ (ПАУ) с двумя и более ароматическими кольцами представлены в нефтях и нефтепродуктах широким диапазоном алкилзамещенных структур - от низко-кольчатых (нафталины и фенантрены) до многокольчатых со структурой 3,4-бензпирена. Они содержатся в нефти в количестве от 1 до 4 %. В составе нафтено-ароматической фракции всех изучавшихся разновидностей нефтей установлен один и тот же набор полициклических ароматических УВ. Эти УВ представлены широким диапазоном алкилзамещенных структур - от низко-кольчатых (нафталины и фенантрены) до многокольчатых со структурой 3,4-бензпирена. Такие вещества как 3,4-бензпирен (бенз(а)пирен), диметилбензантрацен и др., являются очень опасными для организма канцерогенами [11]. Хотя 3,4-бензпирен и не отвечает за всю или большую часть канцерогенной активности ПАУ, ПДК таких веществ в природных объектах строго лимитированы. 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 [12]. ПАУ медленнее, чем моноароматические УВ проникают через мембраны клеток, поэтому действуют на организм медленнее. Однако, в целом, ПАУ действуют более длительное время, являясь хроническими токсикантами.

Смолистые компоненты нефтей и подобные им природные соединения представляют собой высоко разветвленные соединения со сложной структурой. В их основе - полициклические ароматические и нафтено-ароматические ядра с разветвленными боковыми цепями, включающими различные гетероатомы. [13, 14]. Вредное экологическое воздействие смолистых компонентов на почвенные системы не столько в их собственной химической токсичности, а в способности изменять водно-физические свойства почв. Смолистые компоненты сорбируются в верхних почвенных горизонтах и цементируют его, уменьшая открытое поровое пространство

почв. Помимо этого, гидрофобность смол резко ухудшает поступление к корням растений влаги, что может приводить к гибели растений [15]. .

Требования к сельскохозяйственным почвам определяются предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) химических веществ в почве. ПДК - предельно допустимая концентрация элемента в почве. При установлении норм ПДК отдельно выделяют концентрацию химических веществ в пахотном слое - ПДК_П (мг/кг почвы) [16].

ПДК, как совокупный показатель допустимого содержания вредных веществ, должен отражать все возможности перераспределения этих веществ между сопредельными природными средами. При этом должны учитываться процессы самоочищения почвы, определяемые ее биологической активностью. Каждый из возможных прямых или косвенных процессов перераспределения вредных компонентов между фазами почв оценивается собственным показателем вредности. ПДК при этом устанавливаются по наиболее уязвимому пути. Предпочтение отдается транслокационному показателю вредности [5]. В случае невозможности учесть весь комплекс загрязняющих почву химических веществ, выбирают наиболее токсичное вещество, относящееся к наиболее высокому классу опасности (таблица 1).

Таблица 1 - Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов, к классам опасности [17].

Класс опасности	Вещество
I	Бенз(а)пирен, кадмий, мышьяк, ртуть, свинец, селен, цинк, фтор
II	Бор, кобальт, молибден, медь, никель, сурьма,
III	Ацетофенон, барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций,

В случае отсутствия в приведенных документах класса опасности химических веществ, приоритетных для почв обследуемого района, их класс опасности может быть определен по индексу опасности (z).

$$z = \lg \frac{A \cdot S}{aM(\text{ПДК})} \quad (1)$$

где А- атомный вес соответствующего элемента;

М - молекулярная масса химического соединения, в которое входит данный элемент;

S- растворимость в воде химического соединения (мг/л);

а- среднее арифметическое из шести ПДК химических веществ в разных пищевых продуктах (мясо, рыба, молоко, хлеб, овощи, фрукты);

Таблица 2 - Класс опасности химических веществ в почве, определяемый по индексу опасности (z)

Значение индекса	Класс опасности	Характер опасности
4,1 и более	I	Высоко опасны
От 2,6 до 4	II	Опасны
От 0,1 до 2,5	III	Мало опасны
Менее 0,1	IV	Не опасны

Коэффициент опасности K_o – превышение фактического уровня содержания контролируемых веществ в почве (С) уровня ПДК.

$$K_o = C/\text{ПДК} \quad (2)$$

Поступление вредных веществ из почвы в организм человека в основном происходит через контактирующие с почвой природные среды по различным звеньям пищевых цепей, таких как

почва - растение - человек;

почва - растение - животное - человек и т. д.

Непосредственное усвоение человеком токсикантов из почвы происходит в незначительных количествах и только в исключительных случаях. Поэтому уровень загрязнения почв определяется опасностью, возникающей при отрицательном влиянии почвы на сопредельные природные среды и живые организмы. В связи с этим допустимым

содержанием вредных веществ в почве считается такое, при котором обеспечивается отсутствие негативного влияния на человека при попадании ее на кожу либо по цепочкам пищевых связей через воду и продукты питания, произрастающими на почве или потребляемые животными, а также не противодействует процессам самоочищения почв [18]. Существуют четыре вида ПДК, различающиеся миграционными путями поступления химических веществ в иные природные среды [9]:

$K_{тр}$ – показатель транслокации характеризует перераспределение химических веществ через корни растений в стебли, листья и плоды.

$K_{ма}$ – показатель миграции химических веществ из почвы в приземный слой атмосферы.

$K_{мв}$ – показатель миграции химических веществ из почвы через почвенную влагу в водоемы и водотоки.

$K_{ос}$ – показатель общесанитарный, характеризует воздействие химических веществ на самоочищение почвы [10].

Приоритет при оценке опасного для сельскохозяйственной продукции уровня загрязнения почвы отдается транслокационному показателю вредности. Показатель транслокации предопределяет процесс перехода химических веществ в растительную продукцию [5].

По данным показателям формируется ПДК химических загрязнителей. Указанные показатели устанавливаются экспериментальным путем [10]. При этом устанавливают так называемую подпороговую концентрацию химических загрязнителей в почвах.

Под подпороговой концентрацией понимают наибольшее количество конкретного загрязнителя, не влияющее на процессы самоочищения почв и почвенные микроорганизмы (показатель общесанитарный), не способствующее переходу вредных веществ в сельскохозяйственную продукцию выше уровней ПДК для продуктов питания (показатель транслокации), в воду выше уровней ПДК для водоемов (показатель миграционный водный), в атмосферу выше уровней ПДК для воздуха

(показатель миграционный воздушный). Величины допустимых уровней содержания вредных веществ в почве различны (таблица 3, 4). За уровень ПДК в почве принимают наименьшее из указанных четырех значений [19].

Таблица 3 – ПДК (предельно допустимые концентрации) химических загрязнителей в почве (валовое содержание)

№ п/ п	Наименование вещества	Форм ула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель вредности	Литерат ура по методам определ ения
1	Бенз/а/пирен	$C_{20}H_{12}$	0,02	Общесанитарный	[22, 23]
2	Бензин		0,1	Воздушно- миграционный	[24]
3	Бензол	C_6H_6	0,3	Воздушно- миграционный	[24, 25]
4	Диметилбензолы		0,3	Транслокационный	[24, 26]
5	Метилбензол	C_7H_8	0,3	Воздушно- миграционный	[24, 25, 27]
6	Метилэтилбензол	C_9H_{12}	0,5	Воздушно- миграционный	[24, 27]
7	Этенилбензол		0,1	Воздушно- миграционный	[28, 29]
12	Метилэтенилбензол		0,5	Воздушно- миграционный	[24, 27]

Таблица - Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве (валовое содержание)

№ п/п	Наименование вещества	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель вредности	литература по методам определения
1	Бенз/а/пирен	C ₂₀ H ₁₂	0,02	Общесанитарный	20, 21
2	Бензин		0,1	Воздушно-миграционный	22
3	Бензол	C ₆ H ₆	0,3	Воздушно-миграционный	22, 23
4	Диметилбензолы		0,3	Транслокационный	22, 24
5	Метилбензол	C ₇ H ₈	0,3	Воздушно-миграционный	22, 23, 25
6	Метилэтилбензол	C ₉ H ₁₂	0,5	Воздушно-миграционный	22, 25
7	Этенилбензол		0,1	Воздушно-миграционный	26, 27
12	Метилэтенилбензол		0,5	Воздушно-миграционный	22, 25

Таблица 4 - ПДК (предельно допустимые концентрации) химических загрязнителей в почве по показателям вредности

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларк)	Показатели вредности			
		Транслокационный	миграционный		общесанитарный
			водный	воздушный	
Бенз/а/пирен	0,02	0,2	0,5	-	0,02
Бензол	0,3	3	10	0,3	50
Толуол	0,3	0,3	100	0,3	50
Изопропилбензол	0,5	3	100	0,5	50
Альфаметилстирол	0,5	3	100	0,5	50
Стирол	0,1	0,3	100	0,1	1
Ксилолы	0,3	0,3	100	0,4	1

Для определения территорий с загрязнением нефтепродуктами на уровне чрезвычайной ситуации или экологического бедствия руководствуются критериями, приводимыми в таблице 5 [16].

Таблица 5 - Критерии оценки загрязнения территорий нефтепродуктами (в величинах ПДК для почв)

	Ситуация экологического бедствия	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительный уровень
химические вещества 1 класса опасности, в том числе бенз(а)пирен	> 3	2-3	< 1
химические вещества 3 класса опасности, в том числе нефть и нефтепродукты	> 20	10-20	< 1

Состояние чрезвычайной ситуации создается при концентрации нефтепродуктов, превышающей уровень ПДК в 10÷20 раз. При пересчете данного критерия на валовые показатели, удовлетворительное состояние формируется в почвах, содержащих не более $0,4 \cdot 10^{-3}$ мл/кг бензина, а состояние чрезвычайной ситуации - при содержании бензина в пределах от $4 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ мл/кг.

1.2. Методы аналитического определения содержания в почвах загрязняющих веществ

Методика установления допустимой концентрации химических загрязнителей в почве по величине его перехода в растения (показатель транслокации) сводится к следующему [10].

На первом этапе ставится предварительный эксперимент по экспрессному краткосрочному определению фитотоксичности химического вещества. При этом выбирают тест-растения и устанавливаются рабочие концентрации загрязняющего вещества для основного эксперимента. На втором этапе проводят полевые и вегетационные испытания в целях установления предельно допустимых уровней загрязняющего вещества. Данный уровень должен обеспечивать безопасную для здоровья человека концентрацию химических загрязнителей в сельхозпродукции. При этом используют показатель предельно допустимой концентрации или допустимого остаточного количества (ПДОК) вредных веществ в продуктах питания (ПДК_{пр}). Данный показатель характеризует концентрацию химического вещества в продуктах питания, не вызывающую заболеваний или отклонений в состоянии здоровья при ежедневном воздействии в течение неограниченного периода времени. При выработке указанных норм учитывают также и гигиенические нормативы содержания указанных веществ в различных природных средах, включая воздух, воду, почву. Должны быть учтены и естественные концентрации химических элементов в продуктах питания.

Миграционный водный показатель вредности характеризует способность загрязняющих веществ переходить из твердой фазы в почвенный раствор, а также в водоемы и водотоки. Для этого сравнивают имеющееся содержание загрязняющих веществ в почвенном растворе с величинами ПДК для вод водоемов различного назначения [28, 29]. Большое значение имеет показатель проточности почвенной системы. Она состоит в выносе посторонних компонентов из почвы в процессе ее обычного функционирования. Проточность предопределяет распространение загрязнителей на соседние элементы природной среды.

Определяют степень миграционного переноса химических веществ в грунтовые воды. При этом устанавливают при каком содержании химических

веществ в почве не происходит его перенос в почвенный раствор свыше норм ПДК для водоемов [10].

Методика по обоснованию показателя миграционного водного заключается в фильтрации водного потока через слой почвы [30]. Для фильтрации используют трубы диаметром около 10 см и длиной 1 м. Трубы заполняют почвой с уплотнением до естественного объемного веса почвы. Концентрацию загрязнителя определяют исходя из общих оснований. Через слой почвы проливают воду. Уровень миграции химического вещества в грунтовые воды определяют путем количественного определения его в фильтрате.

В случае если нормы ПДК для конкретных веществ отсутствуют, можно устанавливать временно допустимые концентрации (ВДК_п). Их определяют на основании эмпирических регрессионных уравнений

$$\text{ВДК}_\text{п} = 1,23 + 0,48 \cdot \lg(\text{ПДК}_\text{пр.}) \quad (3)$$

где ПДК_{пр} -предельно допустимая концентрация вещества в продуктах питания.

Наряду с нормами содержания химических загрязнителей должны разрабатываться методы аналитического определения содержания в почвах нефтепродуктов, тяжелых металлов, органохлорпестицидов, других органических соединений и микроэлементов [31, 32]. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома [33] рекомендует использовать сочетание визуального, инструментального (комплекс физико-химических методов) и биологического (метод биоиндикации) методов. Основным в этом комплексе принят ИК-спектрометрический метод определения нефтепродуктов. [34]. Производят измерение интенсивности С-Н связей метильных и метиленовых групп в области 2700-3100 см⁻¹. Чаще всего используют волновое число 2926 см⁻¹ (валентные колебания СН₂ групп) или 2962 см⁻¹ (валентные колебания СН₃ групп). В германской методике (DIN 38 409) «нефтепродукты» экстрагируют

1,1,2-трихлортрифторэтаном, ИК-спектры снимают при волновых числах - 2924 см^{-1} (валентные колебания CH_2 групп), 2958 см^{-1} (валентные колебания CH_3 групп), 3030 см^{-1} (валентные колебания CH связей бензольного кольца).

Существуют также методики, основанные на использовании метода молекулярной люминесценции [35], газовой хроматографии [36, 37, 38, 39], высокоэффективной жидкостной хроматографии [40, 41].

Во многих работах последних лет рекомендуют использовать для анализа нефтяных загрязнений в природных средах метод молекулярной люминесценции [42, 43, 44, 45]. Метод молекулярной люминесценции, основанный на измерении суммарной люминесценции полициклических ароматических углеводородов с калибровкой по хризену в свое время был рекомендован комиссией ЮНЕСКО в качестве арбитражного при определении нефтепродуктов и [46]. В СССР и России данный метод используется для определения суммы полициклических ароматических углеводородов и смолистых компонентов [47]. При оценке содержания «нефтепродуктов» измеряют интенсивность люминесценции в диапазоне длин волн 320-390 нм, а для оценки содержания смол в более длинноволновом диапазоне.

Один из самых известных канцерогенных представителей полициклических ароматических углеводородов 3,4-бензпирен имеет очень высокую интенсивность люминесценции, превышающую в 15-30 раз интенсивность люминесценции антраценов и примерно в 2000-6000 раз – хризена, 3,4-бензфенантрена и пирена [11].

Большое внимание помимо спектральных методов уделяется методу газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Критериями, по которым проводят идентификацию источников загрязнения выступают количественные и качественные характеристики спектров и хроматограмм [48, 49].

При использовании всех методик определения нефтепродуктов в почвах в их число попадают углеводороды, нативно содержащиеся в почвах. Раздельная диагностика этих компонентов представляет собой довольно

сложную задачу и может быть решена только на уровне анализа индивидуального состава на молекулярном уровне методами хроматографии [50, 51]. Все же и при анализе спектральными методами на групповом уровне удастся извлекать важную экспертную информацию. Зато спектральные методы более экспрессны и имеют относительно простое аппаратное обеспечение. Эти методы позволяют продуктивно применять методологию скрининга массовых проб [52, 53, 54].

Биотестирование почв.

Биотестирование – это определение токсичности пробы для выбранной культуры организмов в лабораторном эксперименте. Методы биотестирования основаны на реакции живых организмов на воздействие загрязняющих веществ. Они разработаны для различных компонентов окружающей среды, в частности, для почв. Преимуществом данных методов является экспрессность, доступность и относительная простота эксперимента в сочетании с минимальными трудозатратами. Определение фитотоксичности основано чаще всего на определении различий в росте и состоянии растений на контрольном участке (в отсутствие токсикантов) и на почвах, с различной степенью загрязнения [55, 56].

Фитотоксичность почвы является важным критерием оценки состояния почв при выявлении зон чрезвычайных ситуаций [26]. При снижении числа всходов по сравнению с фоновым участком не более чем в 1,1 раза уровень загрязнения считается относительно удовлетворительным. При снижении всхожести в $1,4 \div 2$ раза состояние почвы характеризуется как чрезвычайная ситуация (таблица 6).

Таблица 6 - Оценка состояния почв при выявлении территорий с загрязнением различного уровня [16].

Показатели	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительный
Увеличение плотности почвы, кратность равновесной	Более 1,4	1,3-1,4	До 1,1
Превышение уровня грунтовых вод, % от критического	Более 50	25-50	Допустимый уровень
Превышение ПДК химических веществ: 1-го класса опасности (включая бенз(а)пирен, диоксины) 2-го класса опасности 3-го класса опасности (включая нефть и нефтепродукты)	Более 3 Более 10 Более 20	2-3 5-10 10-20	До 1 До 1 До 1
Фитотоксичность почвы (снижение числа проростков), кратность по сравнению с фоном	Более 2	1,4-2,0	До 1,1
Доля загрязненной основной сельскохозяйственной продукции, % от объема проверенной	Более 50	25-50	До 5

Биопродуктивность ценозов является одним из косвенных показателей потенциального плодородия и служит критерием экологического состояния почвенного покрова. В экспертных целях рекомендовано считать снижение урожайности на 75 % индикатором экологического бедствия [16]. По другим данным [57] концентрация нефтепродуктов в почве ниже 50 мл/кг не влияет на всхожесть и рост семян, а деградация 50 % семян происходит при концентрации нефтепродуктов около 250 мл/кг.

В работе [58] установлено, что при свежем разливе нефти дозы 0,7 и 1,4 л/м² не уменьшают продукционных свойств почвы, следовательно, не обладают острой токсичностью. Более высокие исследуемые дозы внесения

нефти 4,0 и 10,0 л/м² вызывают достоверное угнетение растений, а значит, являются токсичными.

Метод биотестирования многие исследователи считают непригодным для оценки экологического состояния почв в силу его плохой воспроизводимости. Отклонение в результатах при различных исследованиях достигает 35 % за счет высокой вариабельности живых систем [59]. Поэтому в нормативных документах [60, 61] рекомендовано использовать минимум два тесторганизма, а в некоторых разработках используют системы из четырех животных и растительных организмов [62]. Использование иного подхода к установлению уровня токсичности почв предусматривает вместо метода биотестирования использовать иные показатели - биохимические, физические генетические и др. [63]. Разработка нормативов содержания загрязняющих веществ в почве значительно более сложный процесс, чем для других природных сред – атмосферного воздуха или водных объектов. Это определяется многообразием и неоднородностью почв. Сама почва содержит четыре фазы: твердую, жидкую, газообразную и живую (биотическую). Результаты определения токсичности твердой фазы почв и почвенного раствора из них методом биотестирования существенно отличаются [64],

ПДК устанавливают, как универсальные нормативы для огромных административных территорий. В связи с этим данные нормы не могут учесть специфику функционирования почвенных систем в зависимости от природных и климатических зон, широтное и вертикальное разнообразие, биогеохимические провинции с естественными геохимическими аномалиями и различным уровнем содержания природных соединений), а значит, и их токсикорезистентность [19]. Существуют системы слежения за состоянием окружающей среды, которые основываются на определении концентраций каждого из загрязняющих почву химических веществ и сравнении их с предельно допустимыми концентрациями этих веществ. Такой подход на современном этапе развития систем наблюдений за состоянием природной

среды не может быть признан эффективным. Практическое использование указанной концепции сталкивается с целым рядом затруднений [65, 66].

Трудности, с которыми сталкивается методология применения ПДК, неоднократно обозначены во многих публикациях по нормированию качества окружающей среды [6]. В частности, не существует изолированного негативного воздействия различных факторов. При совместном воздействии опасность загрязнения может ослабевать либо возрастать (антагонизм и синергизм, соответственно). Поэтому суммарный эффект загрязнения на основе валовых показателей является неэффективным [67].

В системе экологического контроля, разработанной Е.Л. Воробейником с соавторами [68], предложено при установлении норм ПДК основываться на методах определения предельной нагрузки. Для этого используют логистическую регрессию и по ней устанавливают критическую точку. Обоснованием такого подхода служит тот факт, что дозовые зависимости для параметров техногенного загрязнения имеют вид бoльцмановской S-образной функции и, следовательно, хорошо аппроксимируются логистическим уравнением (рисунок 1). В качестве регрессионной зависимости используют логистическую функцию вида:

$$y = \frac{A - \alpha_0}{1 + \exp(\alpha + \beta x)} + \alpha_0 \quad (4)$$

где y — оценка параметра,

x — оценка нагрузки,

α, β — коэффициенты,

α_0 — минимальный уровень переменной y ,

A — ее максимальный уровень.

С использованием этой методики можно уверенно оценить допустимые величины различных факторов, влияющих на составляющие компоненты природных биоценозов в условиях реальной экосистемы. Места перегибов логистических кривых и являются критическими предельными значениями, а

значит, характеризуют переход системы в новое состояние в случае превышения допустимых значений оцениваемых параметров.

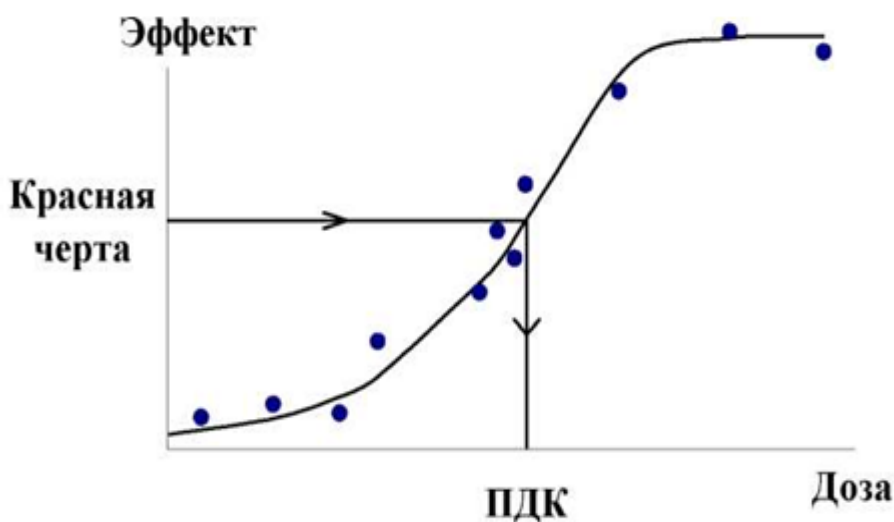


Рисунок 1 - Установление ПДК в опытах по биотестированию [19].

Для почв России разработан список ориентировочных допустимых концентраций (ОДК) опасных соединений, которые вводятся путем расчетов путем и являются временным нормативом, действующим 3 года [69]. Однако нормы содержания нефтепродуктов в почвах в данном списке отсутствуют. Обобщение данных многочисленных экспериментальных исследований, проведенных в разных природных зонах России, а также учитывая опыт зарубежных исследований по нормированию и условно принятых коэффициентов скорости самоочищения почв в зависимости от почвенно-климатических условий и коэффициентов, учитывающих разницу действия легких и тяжелых НП на почву и связанную с этим скорость самоочищения, были рекомендованы уровни ОДК нефти и нефтепродуктов в почвах России (таблица 7) [70]. Его введение позволило бы оценивать почвенное нефтяное

загрязнение с учетом генетических особенностей почв, а не только по их валовому содержанию.

По нормам ОДК допустимым уровнем загрязнения следует считать такое содержание загрязняющих веществ, с которым почва способна восстановить свою продуктивность за один год. При этом отрицательные последствия для почвенных экосистем могут быть самопроизвольно ликвидированы. Способность экосистем к саморегуляции позволяет компенсировать отрицательное воздействие химических веществ, если эти воздействия не являются катастрофическими. Однако техногенное воздействие при превышении определенного уровня способно привести к существенному сдвигу природного равновесия. Стандарт [4] определяет самоочищение почвы как ее способность снижать концентрацию загрязняющих веществ (ЗВ) за счет процессов миграции. Миграцию при этом не следует понимать лишь как распространение загрязняющих веществ на значительные пространства и снижение относительной концентрации ЗВ в первоначально загрязненном участке. При миграции нефтяных ЗВ происходят разнообразные процессы физического и химического взаимодействия нефти и нефтепродуктов с твердой фракцией почв, поверхностными и подземными водами, приземным слоем атмосферы микроорганизмами, растениями. Ход протекания этих процессов во многом определяется составом и свойствами различных компонентов нефтепродуктов. За счет процессов испарения, растворения, образования эмульсий, сорбции, образования агрегатов, фотоокислительной деструкции, химической и биологической деградации, усвоения живыми организмами состав нефти и нефтепродуктов в природной среде не остается постоянным во времени.

Таблица 8 - Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) нефти и нефтепродуктов в почвах различных природных зон России (валовое содержание)

Ландшафтно - геохимические районы	Почвы	Величина с учетом фона, мг/кг	Агрегатное состояние вещества в почвах	Особенности действия на биоту почв
Нефтепродукты легкие: бензины, керосин, дизельное топливо				
Мерзлотно-тундрово-таежный	Тундровые глеевые, тундровые болотные	2000	В парообразном и жидком состоянии в порах почв. В сорбированном состоянии на органических и минеральных частицах почв. В свободном состоянии на поверхности почв	Кратковременное сильное наркотическое воздействие, ингибирование микробиологической и фотосинтетической активности растений
Таежно-лесные	Средне - и южно-таежные подзолы и дерново-подзолистые	4000		
Лесостепные и степные	Серые лесные, черноземы, каштановые	8000		
Полупустынные и пустынные	Полупустынные бурые, пустынно-песчаные	8000		
Нефти и нефтепродукты тяжелые: нефть, мазут, смазочные масла				
Мерзлотно-тундрово-таежный	тундровые глеевые, тундровые болотные	7000	В парообразном и жидком состоянии в порах почв. В сорбированном на органических и минеральных частицах почв. Медленное разложение в почве	Замедленное, но устойчивое негативное влияние на биоту и почвы. Замедление фотосинтетической активности растений. Ухудшение водно-физических свойств почв
Таежно-лесные	средне- и южно-таежные подзолы и дерново-подзолистые	2000		
средне- и южно-таежные подзолы и дерново-подзолистые	серые лесные, черноземы, каштановые	4000		
Полупустынные и пустынные	полупустынные бурые, пустынно-песчаные	2000		

Верхним пределом потенциала самоочищения устанавливается такой уровень, при котором процессы самоочищения резко замедляются, и экосистема не в состоянии самопроизвольно справиться с загрязнением. Почва при этом будет оказывать устойчивое отрицательное воздействие на контактирующие с ними природные среды. В интервале загрязнения между нижним допустимым и верхним пределом потенциала самоочищения почва способна к самовосстановлению, однако время, требующееся для этого, достаточно велико — от 10 до 30 лет и более в зависимости от типа почв. Скорость самоочищения зависит от природных условий, климатических зон и типов почв, поэтому отсутствует возможность установить единую норму ОДК для всех почв. Реакцию биоценозов на нефтяное загрязнение в почвах следует устанавливать экспериментально.

Предложенные значения уровней ОДК имеют тот же порядок, что и унифицированные показатели уровней загрязнения территорий нефтепродуктами, которые используются при определении размеров ущерба от загрязнения при принятии административных решений [71]. По этим показателям выделяют пять уровней загрязнения:

1-й уровень – допустимый, с содержанием нефти и нефтепродуктов <1000 мг/кг;

2-й уровень – низкий, с содержанием нефти и нефтепродуктов от 1000 до 2000 мг/кг;

3-й уровень – средний, с содержанием нефти и нефтепродуктов от 2000 до 3000 мг/кг;

4-й уровень – высокий, с содержанием нефти и нефтепродуктов от 3000 до 5000 мг/кг;

5-й уровень - очень высокий, с содержанием нефти и нефтепродуктов свыше 5000 мг/кг.

1.3. Изучение содержания загрязняющих веществ в фазах почвы.

Почва состоит из нескольких фаз. Это твердая ваза, почвенный раствор, почвенный воздух и живая составляющая. Твердой частью почвы называется совокупность всех видов частиц, находящихся в почве в твердом состоянии при естественном уровне влажности [4]. Состав твердой части почвы, включающей частицы разного размера обуславливает рыхлость сложения почвы. Частицы, слагающие почву принято делить на глину (мельче 0,002 мм), ил (размер от 0,002 до 0,02 мм), песок (размер от 0,02 до 2,0 мм) и гравий (крупнее 2 мм). Мелкоземом называют механические частицы почвы с размером менее 1 мм [4]. Илистая фракция представляет собой механические частицы почвы с размером от 0,001 до 1,0 мм. Почвенные коллоиды состоят из механических элементов почвы размером от 0,0001 до 0,001 мм. В последнее время именно коллоидная составляющая почв привлекает особое внимание почвоведов [72, 73].

Гранулометрический состав почвы определяется содержанием в почве механических элементов независимо от их химического или минералогического состава, объединенных во фракции, то есть совокупности механических элементов, размер которых находится в определенных пределах [74].

Гранулометрия является важным физическим свойством, от гранулометрического состава зависят многие параметры функционирования почвы, в том числе важнейшее свойство почвы - плодородие. Одной из первых классификаций фракционного состава явилась классификация А. Аттербергом (1912 г.) Она основана на изучении физических свойств отдельных механических фракций. В частности были установлены существенные качественные различия в липкости при установлении размеров 0,002, 0,02 и 0,2 мм. Данная шкала легла в основу современных зарубежных

классификаций. В нашей стране наиболее распространена классификация Н.А. Качинского (таблица 9) [74].

Таблица 9 - Классификация механических элементов почв по Качинскому (1965 г.)

Шкала Качинского	
Размер фракций, мм	Названия фракций
менее 0,001	Ил
От 0,001 до 0,005	Мелкая пыль
От 0,005 до 0,01	Средняя пыль
От 0,01 до 0,05	Крупная пыль
От 0,05 до 0,25	Тонкий песок
От 0,25 до 0,5	Средний песок
От 0,5 до 1	Крупный песок

Дисперсность предопределяет большую суммарную поверхность частиц почвы, которая оценивается величинами от 3 до 5 м²/г у песчаных почв, от 30 до 150 м²/г у супесчаных и от 300 до 400 м²/г у глинистых. В связи с этим частицы почвы, в первую очередь коллоидная и илистая фракции, характеризуются поверхностной энергией, проявляющейся в большой поглотительной способности и буферности почвы.

Твердая фаза почвы содержит минеральные, органические и органоминеральные составные части. Их соотношения между собой варьируют в различных почвах, а также в разных горизонтах почвы. При этом твердая часть почвы представлена, в основном, минеральными веществами. Среди первичных материалов присутствуют кварц, полевые шпаты, роговые обманки, слюды. Они совместно с кусками пород формируют более крупные фракции. Среди вторичных минералов наличествуют монтмориллонит, каолинит гидрослюды. В процессе выветривания они формируют более тонкие фракции. Органоминеральные соединения почвы представлены комплексными, гетерополярными,

адсорбционными и прочими продуктами взаимодействия минеральных и органических веществ.

Твердые частицы почвы заполняют не весь ее объем, образуя поровое пространство, состоящее из открытых и закрытых пор разного размера и формы. Поровое пространство может быть занято почвенным воздухом или почвенной влагой. В различных почвах преимущественно минерального состава величина порового пространства меняется от 40 до 60 % [75]. Торфяные почвы имеют величину порового пространства до 90%. Заболоченные оглеенные, имеют наиболее низкую величину порового пространства – около 27%. В порах находятся почвенный раствор и почвенный воздух. Структурой почвы называется механическое строение твердых частиц и порового пространства. Структура зависит от размеров, формы, количественного соотношения, характера взаимосвязей и расположением отдельных механических частиц и агрегатов. Объем пор определяет влагоемкость и плотность почвы [76]. Влагоемкостью почвы называется водоудерживающая способность почвы. Соотношение между почвенным раствором и почвенным воздухом непрерывно меняется вследствие поступления в почву атмосферных осадков, оросительных и грунтовых вод, с другой стороны за счет почвенного стока, испарения, потребления влаги корнями растений и пр. Свободное от флюидов поровое пространство заполнено воздухом. Чем больше в порах флюидов, тем сложнее обмен газов (в первую очередь кислорода и углекислоты) между почвой и атмосферным воздухом. В порах, заполненных водой медленнее идут процессы окисления и ускоряются процессы восстановления. Важную часть почвы составляют почвенные микроорганизмы.

Плотностью почвы или объемной массой называется отношение массы сухой почвы в ненарушенном сложении к ее объему [77]. Она зависит от плотности твердой фазы и от объема порового пространства. Плотность минеральных почв от 1 до 1,6 г/см³, реже 1,8 г/см³, заболоченных оглеенных - до 2 г/см³, торфяных - 0,1-0,2 г/см².

В состав твердой части почвы входит также органическое вещество почвы, представленное совокупностью всех органических веществ, включая гумус, а также остатки живых организмов [78, 79]. Гумус - часть органического вещества почвы, представленная совокупностью специфических и неспецифических органических веществ почвы, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Гумус составляет до 80 – 90 % органического вещества почв. Органическое вещество почвы представлено также соединениями микробного, растительного и животного происхождения. Оно состоит из клетчатки, лигнина, белков, сахаров, смол, жиров и т.д. в небольшом количестве присутствуют и углеводороды.

Почвенным раствором называют наиболее активный компонент почвы. Почвенный раствор ответственен за перенос вещества в почве, а также вынос его из почвы. За счет него осуществляется снабжение растений водой и элементами питания. Частицы почвенного раствора – это молекулы, ионы, коллоиды. В почвенном растворе может происходить взаимный переход коллоидов в суспензию.

В составе живой части почвы содержатся многие микроорганизмы, такие как грибы, водоросли, бактерии, а также беспозвоночные животные – черви, моллюски. Населяют почву и некоторые роющие позвоночные. Выдающийся российский естествоиспытатель В.И. Вернадский придавал огромное значение роли живых организмов в формировании почвенного покрова Земли, а саму почву причислял к природным биокосным телам, являющимся важнейшими компонентами биосфера [80].

Буферность почвы.

Опасности загрязнения любым токсикантом должна оцениваться с учетом буферности почвы. Буферность влияет на подвижность химических элементов и является способностью почвы противодействовать изменению ее свойств под влиянием различных факторов [81]. Буферность определяет барьерную функцию почвы – совокупность таких свойств, которые

характеризуют уровни вторичного загрязнения химическими загрязнителями соседствующих с почвой элементов природных сред: таких как растительность, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух. С уменьшением буферных свойств почва в большей степени подвержена опасности загрязнения химическими веществами. Основу буферности почвы, составляют:

- механический состав и содержание тонкодисперсных минеральных частиц,
- гумусовое органическое вещество,
- кислотность среды.

Факторами буферности являются тип почвы, гранулометрический состав, морфологический состав, микробиологическая составляющая, кислотность, термодинамические условия и т. д. чем больше в почве содержится гумуса, тем выше ее буферность. Точно также, чем мельче механический состав и чем больше в коллоидных частиц, тем выше емкость поглощения и, соответственно, выше буферность. Возрастание опасности загрязнения идет в ряду: чернозем, суглинок. дерново-подзолистая почва, супесь [81].

Выводы по главе 1.

Оценивая чрезвычайные ситуации (ЧС) нефтяного загрязнения, следует обращать особое внимание на процессам взаимных переходов загрязнений между элементами природной среды. Важнейшими показателями загрязнения почвенного покрова являются показатели перехода вредных веществ из почвы в сельскохозяйственную продукцию (транслокационный показатель вредности), в воду (миграционный водный показатель вредности), в атмосферу (миграционный воздушный показатель вредности). Их определение основано на предельно допустимых концентрациях вредных веществ в продуктах питания, в водоемах различного назначения, в воздушной среде. Практически отсутствуют методики определения

вредности, основанные на изучении химического состава загрязнений в различных фазах почв.

Итогом сделанного в первой главе обзора является вывод о необходимости разработки методики прямого изучения количества и состава нефтепродуктов, содержащихся в фазах почвенного покрова, включая биомассу растений при их загрязнении нефтепродуктами,.

Сделанный в первой главе обзор позволил сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ ПОЧВЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

2.1. Оценка качества почв методом определения загрязнения по развитию и росту растений

Первый этап разрабатываемой методики заключался в получении экспериментальных образцов почвенного грунта, почвенной влаги и биомассы растений в условиях роста на загрязненных нефтепродуктом почвах [82]. Для этого был использован метод определения загрязнения по развитию и росту растений в соответствие с международным стандартом. Данный стандарт устанавливает метод оценки качества почв различного происхождения, содержащих неизвестные загрязнения. Метод может также применяться для измерения токсичности известных химических соединений в почве, а также для тестирования химических соединений, используя различные концентрации исследуемого вещества в стандартной контрольной почве. Сущность метода заключается в определении угнетения почвами роста и размножения высших растений в контролируемых условиях.

В настоящей работе условия указанного стандарта выполнены только в той части, которая касается получения биомассы растений в условиях проращивания их на загрязненной нефтепродуктами почве для последующего аналитического определения в них содержания и состава нефтепродуктов [83]. При этом не требуется полного воспроизведения стандарта ИСО по определению фитотоксичности. В целом последовательность процедур разработанной методики показана на схеме (рисунок 2) [84].

<u>Подготовка образцов почвы</u> - определение гранулометрического состава, - заполнение контейнеров, - создание необходимой влажности <u>Внесение в почву нефтепродуктов в различных концентрациях</u> - автомобильный бензин, - дизельное топливо <u>Проращивание и рост растений</u> <u>Определение показателя угнетения роста</u>	<u>Соответствует ГОСТ Р ИСО 22030-2009</u>
<u>Разделение полученных образцов на фазы</u> - биомасса растений (травянистая и корневая часть), - твердая фаза почвы, - почвенный раствор. <u>Экстракция полученных фаз</u> <u>Исследование экстрактов методами молекулярной люминесценции</u> <u>Исследование экстрактов методом ИК-спектроскопии</u> <u>Обработка результатов</u>	<u>Введено в настоящей работе</u>

Рисунок 2 - Последовательность реализации методики изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в сопредельных природных средах

Данные об условиях проведения эксперимента.

В экспериментах была использована культура овса, который относится к первой категории односемянных растений.

Выращивание растений проводили в контейнерах из непористого пластика круглого сечения с внутренним диаметром сверху 95 мм с отверстиями для циркуляции влаги. Для предотвращения роста корней

через отверстия на дно контейнеров помещали фильтровальные диски. Масса почвы в контейнерах составляла 600 г. Подготовленные контейнеры с почвой, помещенные в полиэтиленовые пакеты располагались на подставках-поддонах и устанавливались в случайном порядке. В ходе эксперимента контейнеры несколько раз произвольно меняли местами.

Рост растений осуществлялся при естественном освещении на подоконнике в весеннее время (май). Светлое время суток составляло не менее 16 часов. Освещенность составляла не менее 7000 лк. Дополнительное искусственное освещение не применялось. Температура окружающей среды 23 °С. Эксперименты по проращиванию и росту семян овса осуществлялись при влажности 60% от полной влагоемкости, которая считается оптимальной влажностью для протекания микробиологических процессов и роста растений.

Перед началом экспериментов был проведен расчет количества воды, необходимого для создания и поддержания 60 % влажности почвы [10]. Для этого была определена полная влагоемкость почвы и рассчитано количество воды, необходимой для увлажнения почвы до 60 % от полной влагоемкости.

Определение полной влагоемкости почвы проводится в стеклянных трубках диаметром 3 - 5 см и высотой 15 - 20 см. Нижний конец трубки, заполненной почвой, помещали в сосуд, на дно которого наливали тонким слоем воду. Полноту насыщения почвы влагой проверяли ежедневным взвешиванием до достижения одинакового веса почвы в пределах 0,05 - 0,1 г. После этого почву из трубки сушили при температуре 105°С до постоянного веса.

Расчет полной влагоемкости проводится по формуле:

$$ПВ = \frac{b-c}{c-a} \cdot 100 \quad (5),$$

где b - вес бюкса с почвой (г),

c - вес бюкса с почвой после высушивания (г),

а - вес пустого бюкса (г).

Затем находили 60% от полной влагоемкости.

Полная влагоемкость почвы составила в среднем (по результатам трех измерений) - 62,1%. 60% от нее составила 37,3%.

Перед закладкой опыта контейнер взвешивали. Необходимую влажность почвы в течение эксперимента поддерживали путем добавления отстоянной воды комнатной температуры. Проверка содержания влаги проводилась ежедневным взвешиванием случайно выбранных контейнеров. Температура, влажность и освещенность обеспечивали условия нормального роста растений в течении всего периода испытания.

В каждый контейнер высажено по 20 одинаковых очищенных семян овса. Семена высаживались сразу после введения нефтепродукта.

Общий состав почвы.

Согласно применяемому стандарту для испытаний следует применять стерильную или нестерильную почву. Почву просеивали на сите с ячейками 5 мм. Частицы почвы размером менее 0,002 мм не превышали 20% от сухого веса.

В качестве почвы использовали чернозем типичный высокогумусный мощный тяжелосуглинистый на тяжелом карбонатном суглинке (Воронежская область), представляющий собой эталон почвы черноземной зоны России.

Содержание гумуса (по Тюрину в модификации Симакова [85]) - 8,11%(высокое).

Содержание подвижного фосфора - 116,3 мг/кг почвы (повышенное).

Содержание подвижного калия - 189,2 мг/кг почвы (высокое).

рН солевой (потенциометрически) - 5,95 - близкая к нейтральной. Гидролитическая кислотность по Каппену [86] - 1,56 мг-экв/100 г почвы - низкая.

Обменный натрий (на пламенном фотометре) - 57,2 мг/кг почвы.

Удобрения не применялись.

Для определения гранулометрического (фракционного) состава почвы использовался ситовой анализ [87]. Этот вид анализа применим для материалов с размерами частиц 0,05-10 мм. Метод используется для определения механического состава крупнозернистых и песчаных грунтов и для а также крупнозернистой части глинистых грунтов. Рассев грунта осуществлялся с использованием набора стандартных сит (рисунок 3). Навеска почвы для ситового анализа составила 445 г.



Рисунок 3 - Прибор для ситового анализа почвы

В таблице 10 представлен ситовой состав исследованной почвы.

Таблица 10 - Ситовой состав высокогумусного чернозема

Диаметр частиц почвы, мм	Масса, г	Процентное содержание от общей массы исследуемой почвы, %
>1,0	103,57	23,3
1-0,5	111,19	25,0
0,5-0,315	61,97	13,9
0,315-0,25	43,80	9,8
0,25-0,125	59,60	13,4
0,125-0,094	15,07	3,4
0,094-0,045	26,05	5,9
<0,045	22,25	5,0
потери	1,5	0,3

Согласно проведенному анализу около 75 % твердой фазы изученной почвы представлено илистой фракцией (от 0,01 до 1 мм [88]). В сочетании с высоким содержанием гумуса эти данные позволяют предполагать высокую буферность исследованной почвы.

Обоснование выбранных концентраций испытуемого нефтепродукта.

В качестве нефтепродуктов в работе были использованы автомобильный бензин Петербургской топливной компании (ПТК) АИ-92 и дизельное топливо летнее Петербургской топливной компании (ПТК). Выбор светлых нефтепродуктов обусловлен тем, что именно легкие фракции нефтепродуктов обладают повышенной токсичностью для живых организмов.

По условиям стандарта необходимо использовать ряд концентраций, значения которых возрастают в геометрической прогрессии с фактором не выше 2. Количество вносимого в почву нефтепродукта определялось на основании сравнительного анализа различных нормативных показателей по содержанию нефтепродуктов в почвах, отражающих различную степень загрязнения территорий. Как показано в первой главе, различные системы оценок дают плохо сопоставимые результаты.

Для экспериментов были взяты образцы исходной почвы, а также почвы содержащие нефтяное загрязнение четырех концентраций.

- 2г/кг – соответствует низкому уровню загрязнения.
- 4 г/кг – соответствует высокому уровню загрязнения;
- 8 г/кг – соответствует нижнему допустимому уровню загрязнения по нормативам ориентировочно допустимых концентраций для данного типа почв;

- 16 г/кг – превышает нижний допустимый уровень загрязнения по нормативам ориентировочно допустимых концентраций для данного типа почв и соответствует загрязнению на уровне чрезвычайной ситуации.

Действие легких нефтепродуктов кратковременно, а их испаряемость способствует быстрому самоочищению почвы. Для учета процессов испарения параллельно с образцами, на которых проводилось выращивание биомассы были поставлены эксперименты с почвой, загрязненной нефтепродуктом, но без посадки растений.

Согласно стандарту, испытания образцов с контрольной почвой и образцов с каждой испытываемой концентрацией нефтепродуктов проводились по четыре раза [82].

Способ введения нефтепродукта в почву.

Нефтепродукт в почву вносился в виде водонефтяной эмульсии. Объем нефтепродукта, необходимый для создания требуемых концентраций в 600 г почвы рассчитан по формуле:

$$V_{\text{нп}} = \frac{C \cdot m_{\text{почвы}}}{\rho_{\text{нп}}} \quad ()$$

где C – содержание нефтепродукта в почве г/кг,

$\rho_{\text{нп}}$ – плотность нефтепродукта;

$m_{\text{почвы}}$ – масса почвы.

Плотность бензина принималась равной 0,680 г/см³ [89].

Необходимый объем нефтепродукта вводили в воду и после тщательного перемешивания равномерно проливали полученной эмульсией почву.

Обсуждение результатов эксперимента по изучению фитотоксичности загрязненных почв.

На рисунке приведена фотография контейнеров с всходами на 20 день после посадки семян. В качестве показателей угнетения роста растений определялись среднее количество всходов на 6, 10, 13, 17 и 20 день после посадки семян, а также средняя масса растений для каждой концентрации бензина в почвенном образце и процент всхожести, рассчитанный по отношению к количеству всходов в образцах с чистой почвой, принятому за 100%. Результаты по всхожести представлены в виде **таблицы**.

В качестве среднего значения случайной погрешности использована величина стандартного отклонения (S_0):

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (6)$$

где $\bar{x}$ – выборочная средняя

n – размер выборки

Результат измерения физической величины представлен в виде:

$$X = \bar{x} \pm t_{x,i-1} S_0 \quad (7)$$

где $t_{x,i-1}$ – безразмерный коэффициент Стьюдента, рассчитанный при величине доверительной вероятности $\alpha = 0,05$.



Рисунок 4 - Исследуемые образцы растений на 20 день после посадки

Таблица 12 - Результаты эксперимента по росту семян на почвах с различным уровнем нефтяного загрязнения

время после посадки семян, дни	статистический показатель	чистая почва	содержание бензина в почве, г/кг			
			2	4	8	16
6	среднее значение	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	S_0 по выборке	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	1,3				
10	среднее значение	9,0	4,8	2,0	2,0	2,0
	S_0 по выборке	0,8	0,5	0,0	0,0	0,0
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	1,3	0,8			
13	среднее значение	10,0	5,3	4,3	3,3	
	S_0 по выборке	0,8	0,5	0,5	0,5	
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	1,3	0,8	0,8	0,8	
17	среднее значение	10,8	6,8	4,8	2,8	
	S_0 по выборке	0,5	1,3	0,5	0,5	
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	0,8	2,0	0,8	0,8	
20	среднее значение	11,3	6,8	5,8	4,8	
	S_0 по выборке	0,5	0,5	0,5	0,5	
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	0,8	0,8	0,8	0,8	
масса растений	среднее значение	2,7	1,1	0,9	0,7	
	S_0 по выборке	0,3	0,2	0,1	0,1	
	$t_{x,i-1}S_0$ ($\alpha = 0,05$, $n = 4$)	0,5	0,2	0,2	0,2	
всхожесть, %		100	40,6	34,9	27,4	19,8

На рисунке данные по росту растений представлены в графическом виде. Для незагрязненного образца и образца с наименьшим уровнем загрязнения динамика роста всходов описывается экспоненциальной зависимостью (рисунок 4). Для исходного образца данная зависимость выражена:

$$y = 11,2 - 40,1 \exp(-0,29x) \quad (8).$$

Для образца с загрязнением на уровне 2 г/кг:

$$y = 7,2 - 40,1\exp(-0,29x) \quad (9).$$

Для образцов со средними уровнями загрязнения количество всходов увеличивается линейно. В образце с наиболее высоким уровнем загрязнения после появления двух всходов в одном из опытов на 13 день эксперимента прорастания других семян не наблюдалось [90].

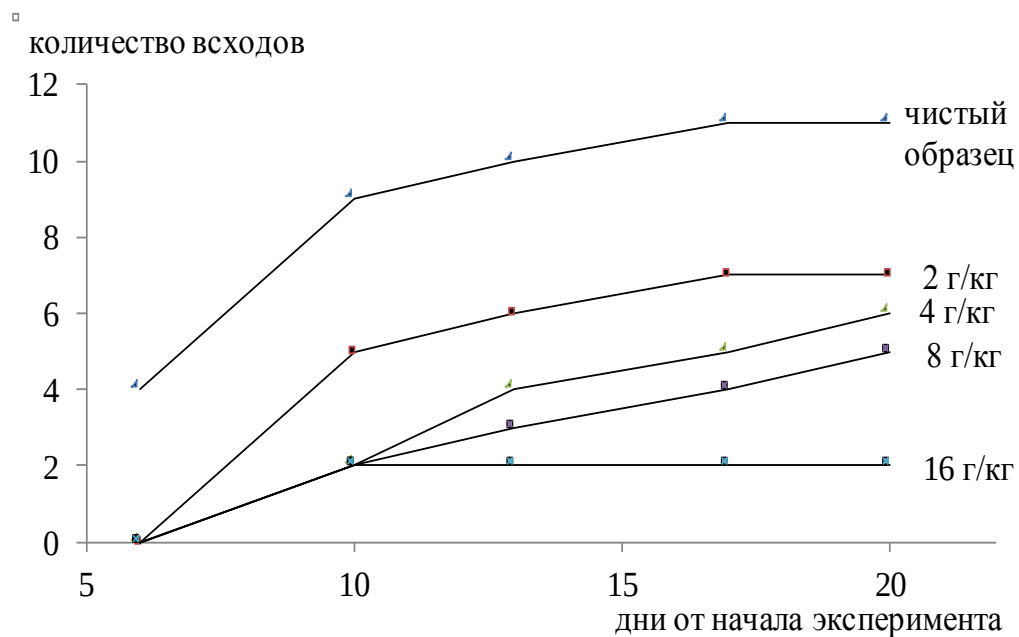


Рисунок 5 – Динамика роста и развития растений по данным визуального наблюдения

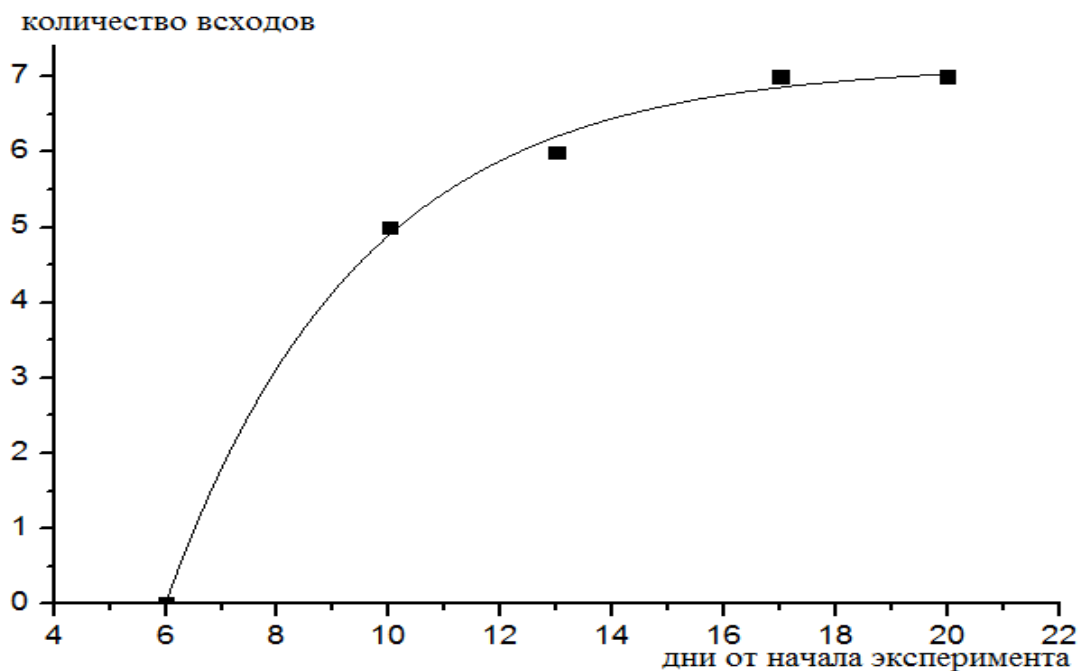


Рисунок 6 - Регрессионная зависимость количества всходов от времени эксперимента для образца почвы с загрязнением 2 г/кг бензина

2.2. Изучение состава нефтепродуктов в почве и биомассе растений методами молекулярного спектрального анализа

Оценивание негативного воздействия нефтепродуктов на почвенные отложения путем биотестирования дает косвенную оценку степени загрязненности почв. Непосредственное изучение количества и состава органических загрязнителей в фазах почв позволило бы прямо судить о загрязнении природных систем. В настоящей работе разработана методика прямого изучения количества и состава органических загрязнителей в фазах почв, включая биологические объекты [91].

Инфракрасная спектроскопия.

Химический анализ загрязненной почвы после трехнедельного эксперимента осуществлялся методом инфракрасной-Фурье спектроскопии и методом молекулярной люминесценции [92]. Для анализа использовались

экстракты образцов твердой фазы почвы, почвенного раствора и травяной биомассы. В настоящей работе определялось валовое содержание нефтепродуктов, а также качественный состав органических компонентов почв. Инфракрасные спектры поглощения углеводородных молекул экстрактов травяной биомассы и экстрактов показаны на рисунке 7. Спектры имеют одни и те же спектральные линии и различаются только их интенсивностью.

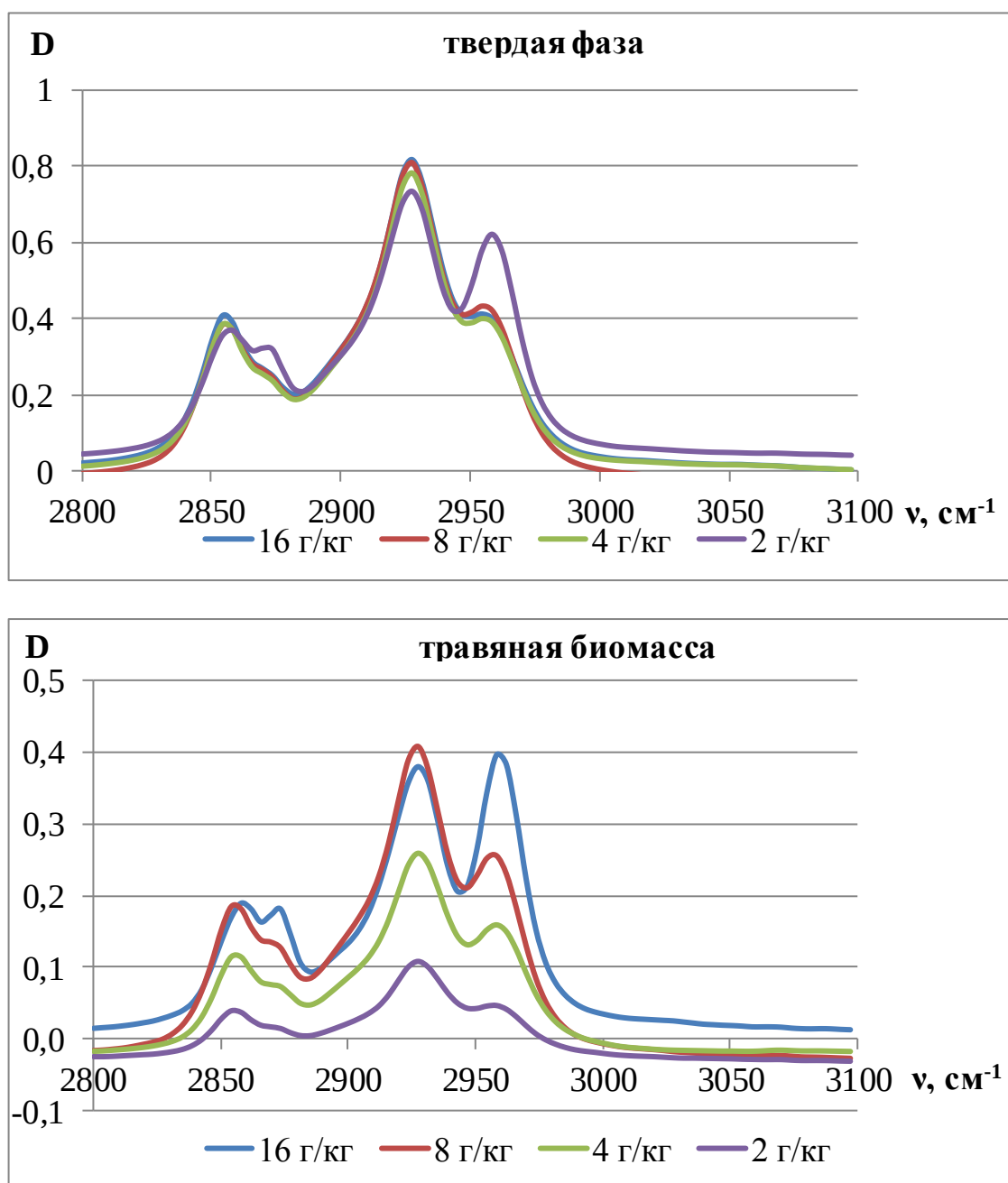


Рисунок 7 - ИК-Фурье спектры экстрактов твердой фазы и травяной биомассы для черноземной почвы с различным уровнем загрязнения автомобильным бензином

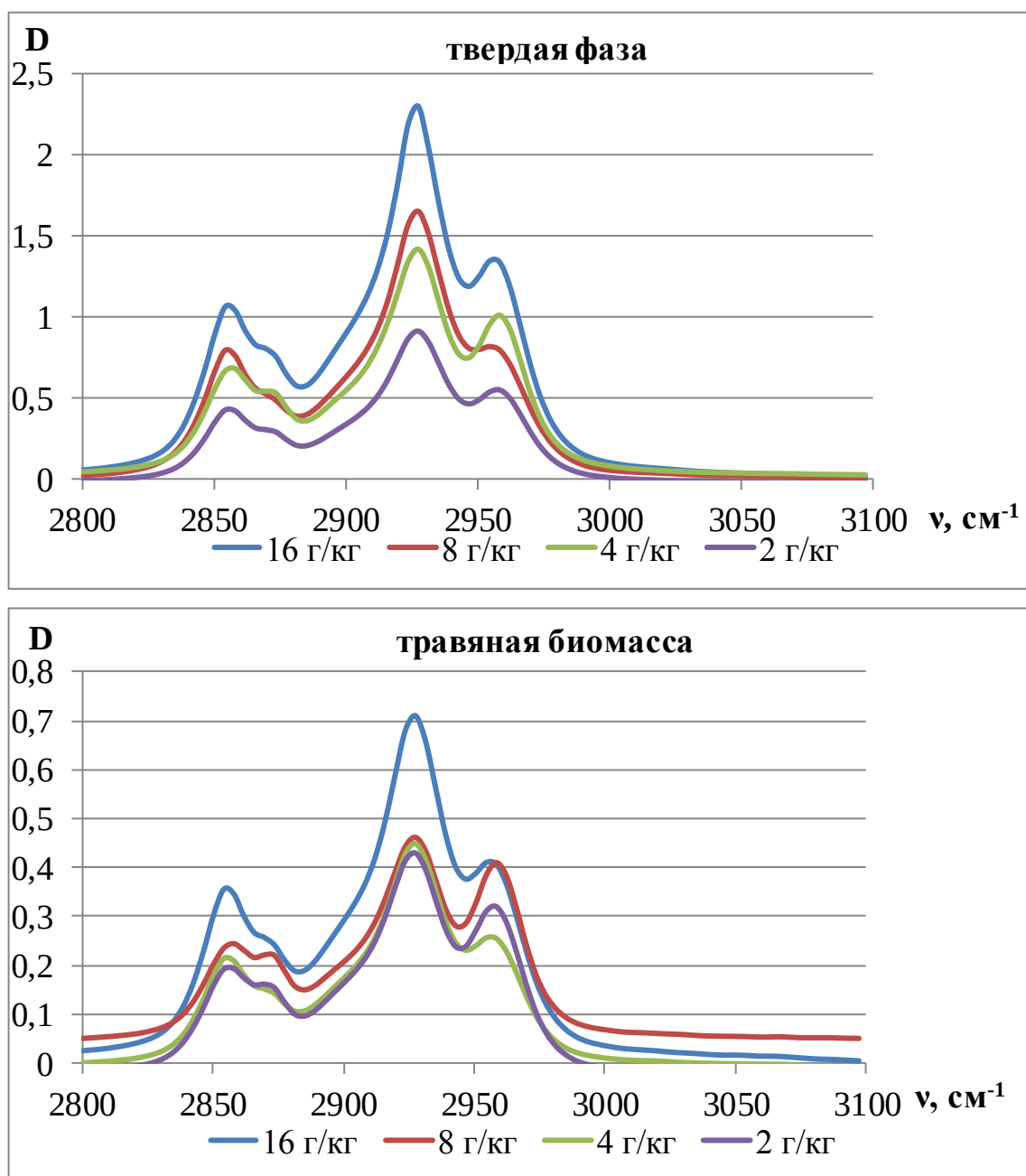


Рисунок 8 - ИК-Фурье спектры экстрактов твердой фазы и травяной биомассы для черноземной почвы с различным уровнем загрязнения дизельным топливом

Обработка спектров поведена с помощью набора лоренцианов [93]. Это позволило разложить сложный спектр, состоящий из нескольких взаимно перекрывающихся максимумов на отдельные составляющие (рисунок 8).

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x-x_c)^2 + \omega^2} \quad (10)$$

При этом установлены следующие параметры:

y_0 - смещение.

x_c – волновое число соответствующего спектрального максимума, см^{-1} ;

ω – ширина спектрального максимума на половине высоты, см^{-1} ;

A - интенсивность спектрального максимума.

Разница между значением функции в точке максимума и смещением образует высоту спектрального максимума:

$$H = y - y_0 \quad (11)$$

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

$$A = \frac{H \cdot \pi \cdot \omega}{2} \quad (12)$$

Аппроксимация реализована в пакете Origin (программный продукт фирмы Origin Lab Corporation, <http://originlab.com>) [94, 95].

Результаты анализа нефтяного загрязнения методом ИК-Фурье спектроскопии показаны в виде линейных диаграмм, представляющих собой соотношения величин площадей спектральных максимумов (A) полос поглощения углеводородных структур, составляющих, как известно, основную долю нефтепродуктов (рисунки 7, 8). Результаты ИК-спектрометрического анализа показывают практически одинаковый качественный состав нефтепродуктов в экстрактах травяной биомассы и в твердой фазе почвы. Количественное содержание нефтепродуктов, накапливающихся в травяной биомассе при загрязнении автомобильным бензином примерно в 2 раза меньше, чем в твердой фазе почва. При загрязнении дизельным топливом это соотношение примерно равно 3. При этом, качественный состав углеводородов, содержащихся в результате

эксперимента в изученных экстрактах практически не зависит от степени загрязнения почвенного покрова. С другой стороны, содержание углеводородов в твердой фазе и в травяной биомассе по данным ИК-спектроскопии, прямо отражает различную начальную степень загрязнения почв.

Методом ИК-спектроскопии не удалось установить наличие углеводородов в почвенном растворе. Это можно объяснить их низкой концентрацией. Нижний предел обнаружения нефтепродуктов этим методом составляет величину 0,05 мг/л.

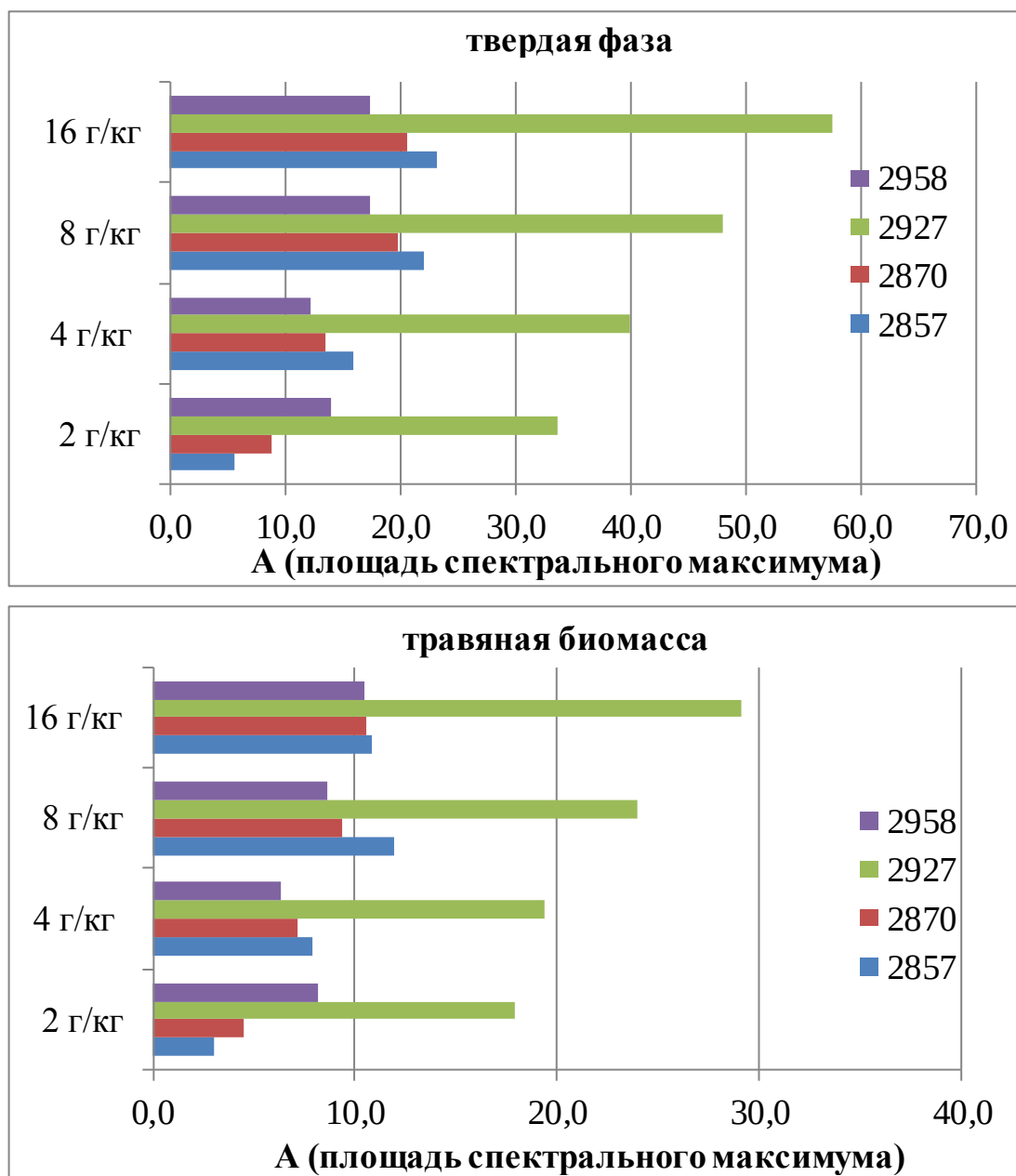


Рисунок 9 - Соотношение интенсивностей полос поглощения в ИК-Фурье спектрах экстрактов твёрдой фазы и травяной биомассы для черноземной почвы с различным уровнем загрязнения автомобильным бензином

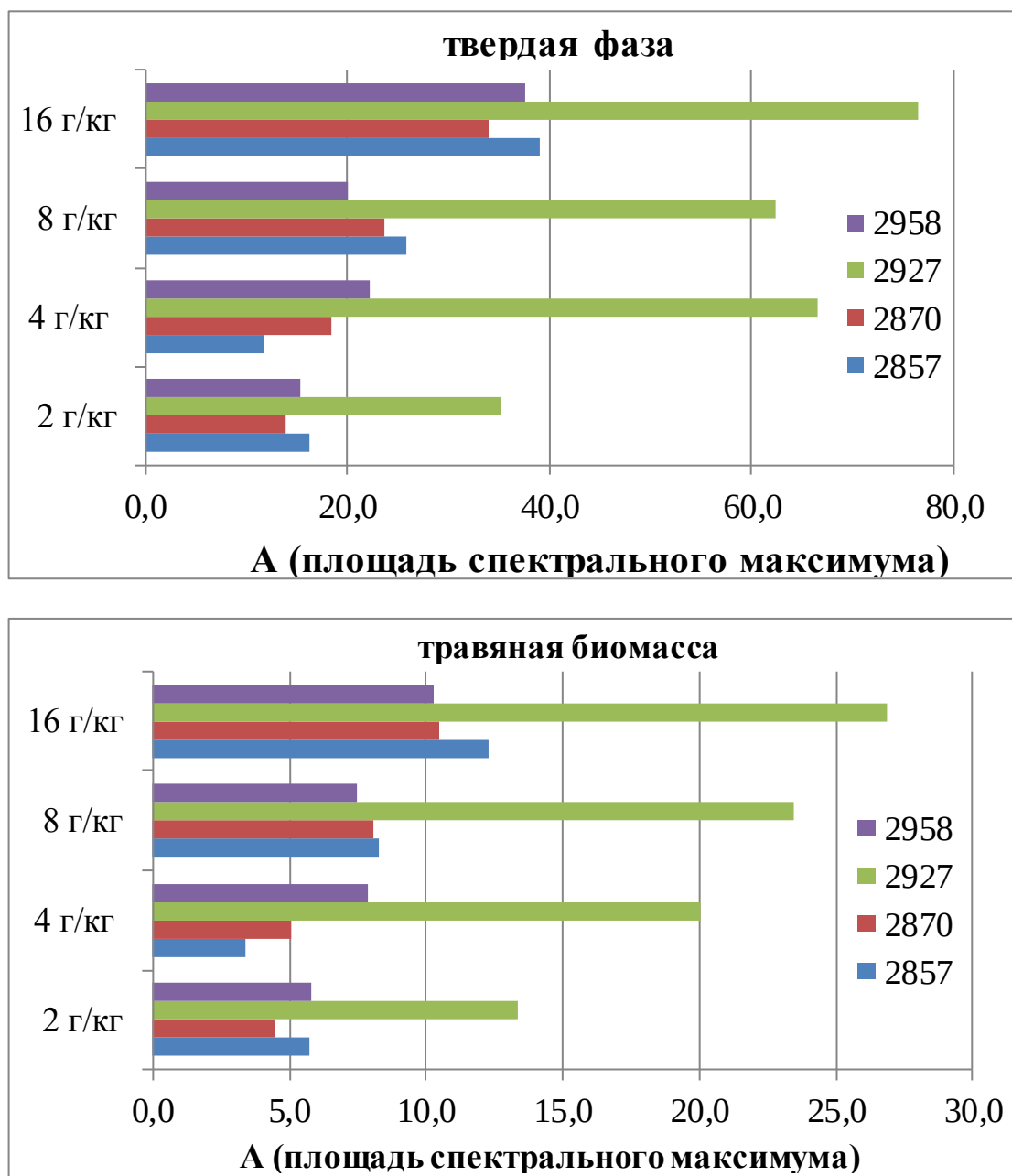


Рисунок 10 - Соотношение интенсивностей полос поглощения в ИК-Фурье спектрах экстрактов твердой фазы и травяной биомассы для черноземной почвы с различным уровнем загрязнения дизельным топливом

На всех ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения 3080 см^{-1} , соответствующая ароматическим соединениям. В этом, как и в невозможности определения низких концентраций углеводородов в почвенном растворе, сказывается слабая чувствительность данного метода.

Молекулярная люминесценция.

Наибольшее значение для экологической экспертизы имеет не общее количество нефтепродуктов, а их состав. Установление группового состава нефтяного загрязнения проведено методом молекулярной люминесценции.

Данный метод селективен по отношению к ароматическим структурам. Им можно определять содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), относящихся к химическим загрязнителям первого класса опасности. Метод молекулярной люминесценции позволяет устанавливать состав ароматических углеводородов нефтепродуктов. Преимущество метода молекулярной люминесценции заключается в очень низком пределе определения нефтепродуктов, который примерно в 10 раз ниже, чем при использовании метода ИКС. [96, 97].

Характерный вид спектра люминесценции экстрактов исследованных образцов представлен на рисунках 9, 10. Аппроксимация спектров проведена с использованием функции Лоренца. Преобразование Лоренца позволяет индивидуально выделить в исходном спектре слабо разрешенные максимумы.

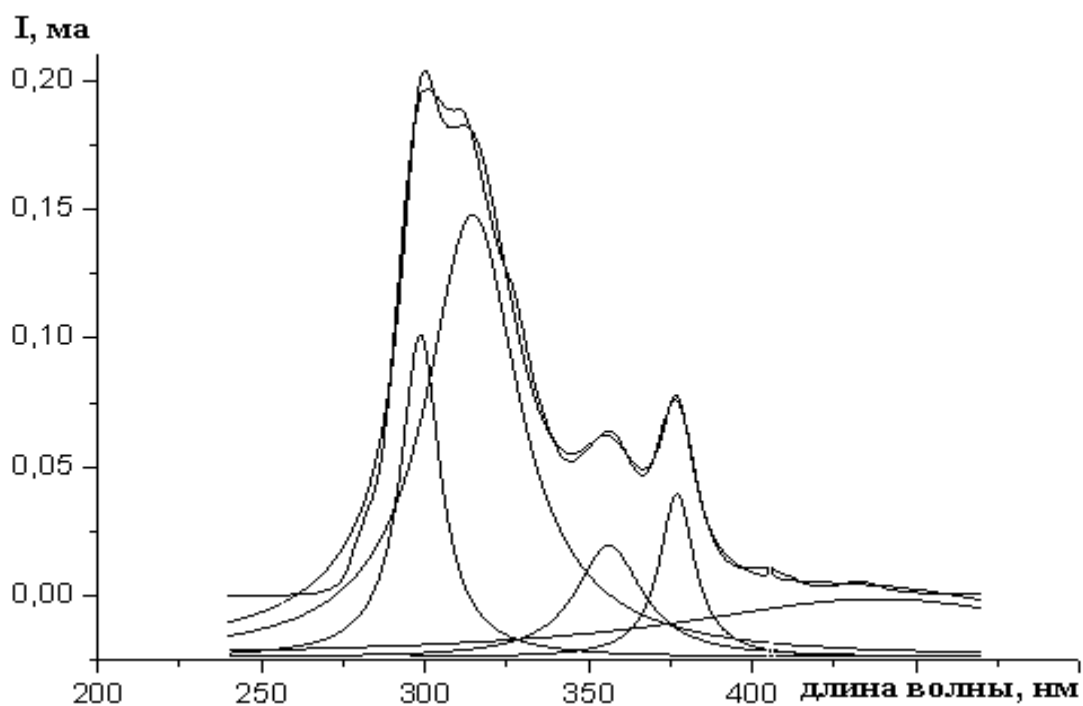


Рисунок 11 - Спектр люминесценции экстрактов твердой фазы черноземной почвы с уровнем загрязнения автомобильным бензином 2 г/кг

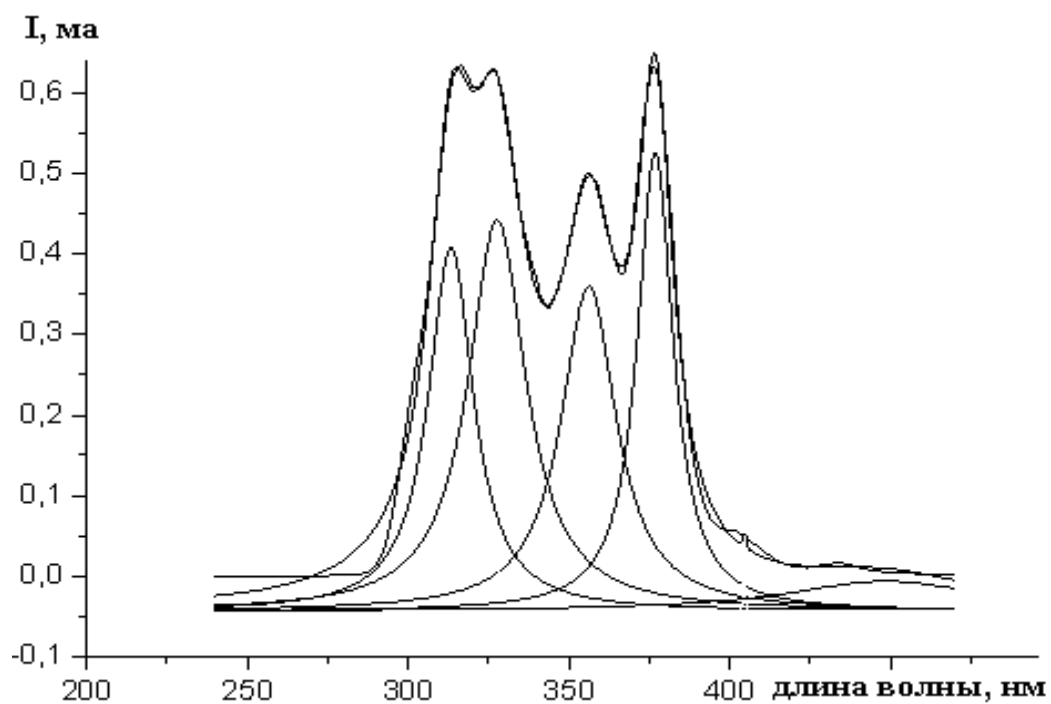


Рисунок 12 - Спектр люминесценции экстрактов травяной биомассы черноземной почвы с уровнем загрязнения автомобильным бензином 16 г/кг

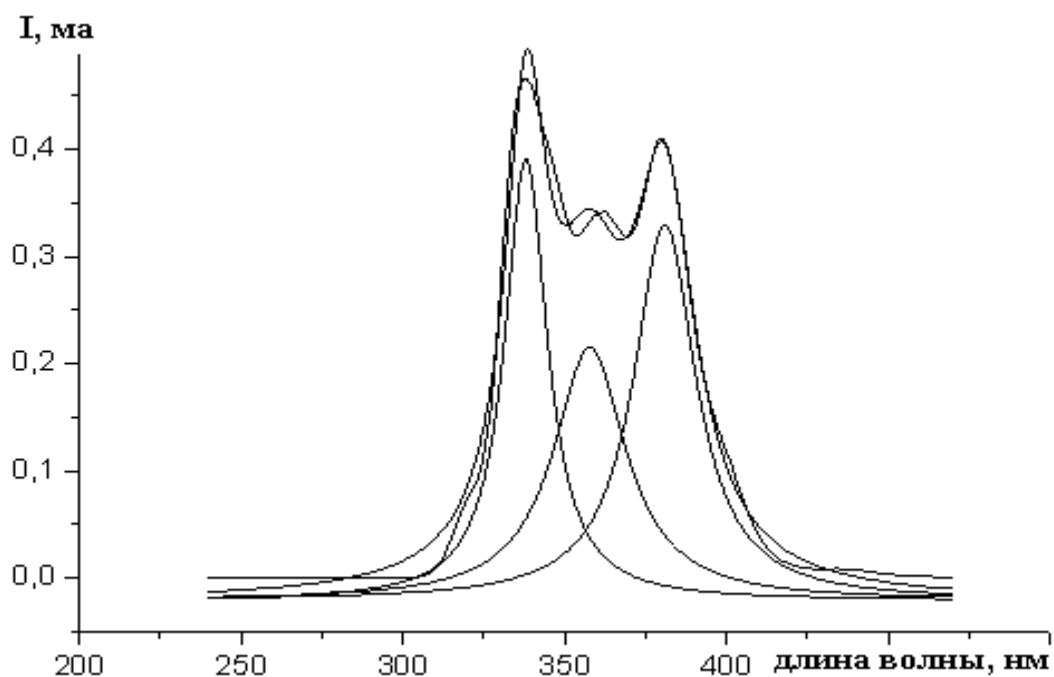


Рисунок 13 - Спектр люминесценции экстрактов твердой фазы черноземной почвы с уровнем загрязнения дизельным топливом 2 г/кг

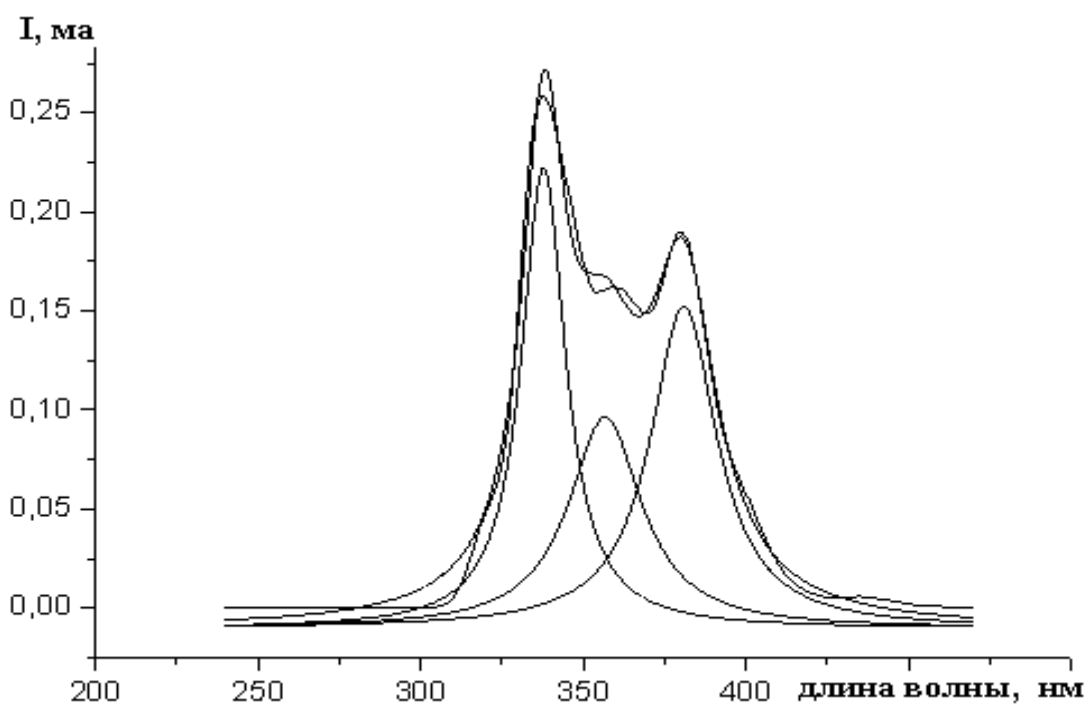


Рисунок 14 - Спектр люминесценции экстрактов травяной биомассы черноземной почвы с уровнем загрязнения дизельным топливом 16 г/кг

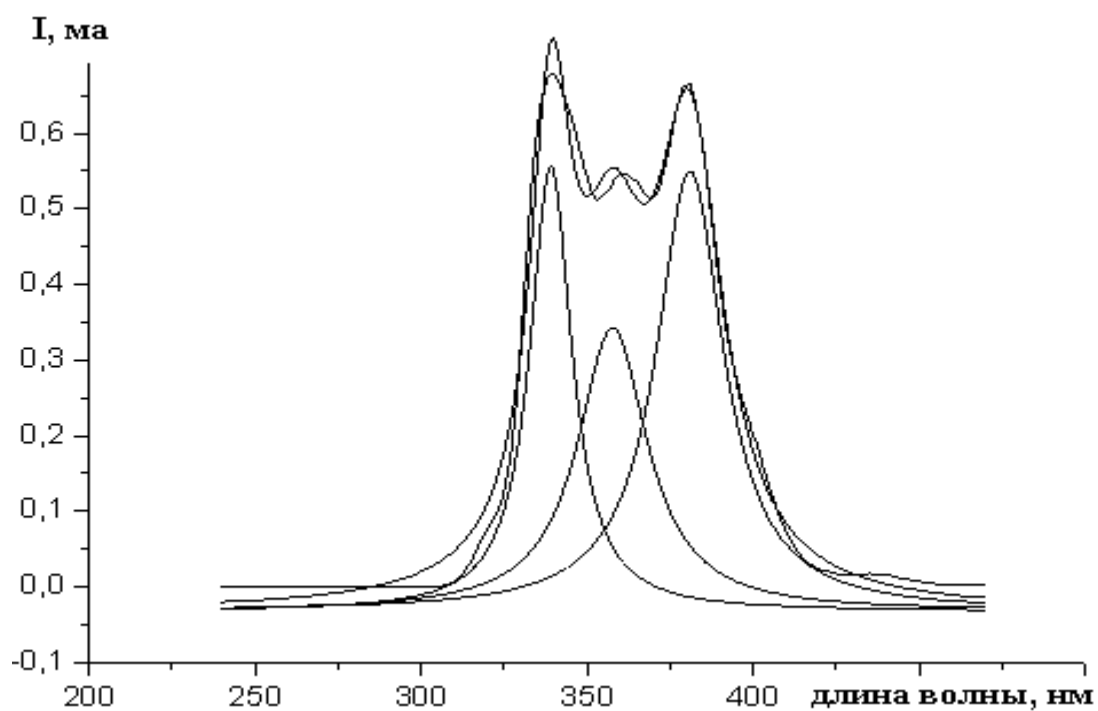


Рисунок 15 - Спектр люминесценции экстрактов травяной биомассы черноземной почвы с уровнем загрязнения дизельным топливом 8 г/кг

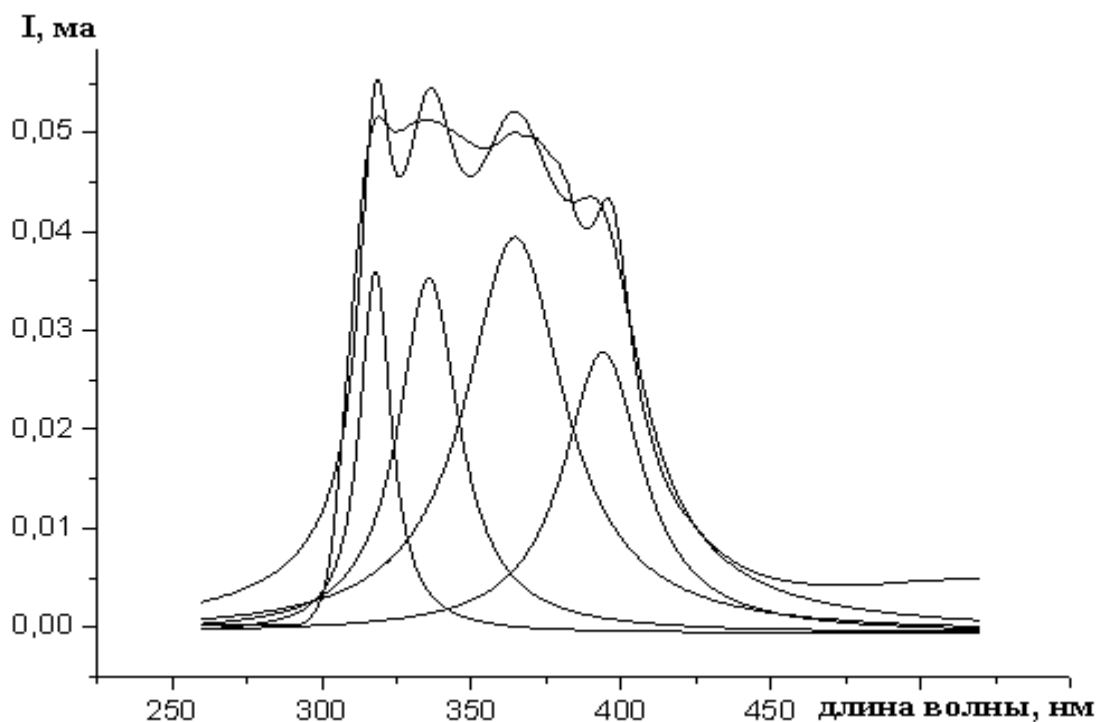


Рисунок 16 - Спектр люминесценции экстрактов почвенного раствора черноземной почвы с уровнем загрязнения автомобильным бензином 2 г/кг

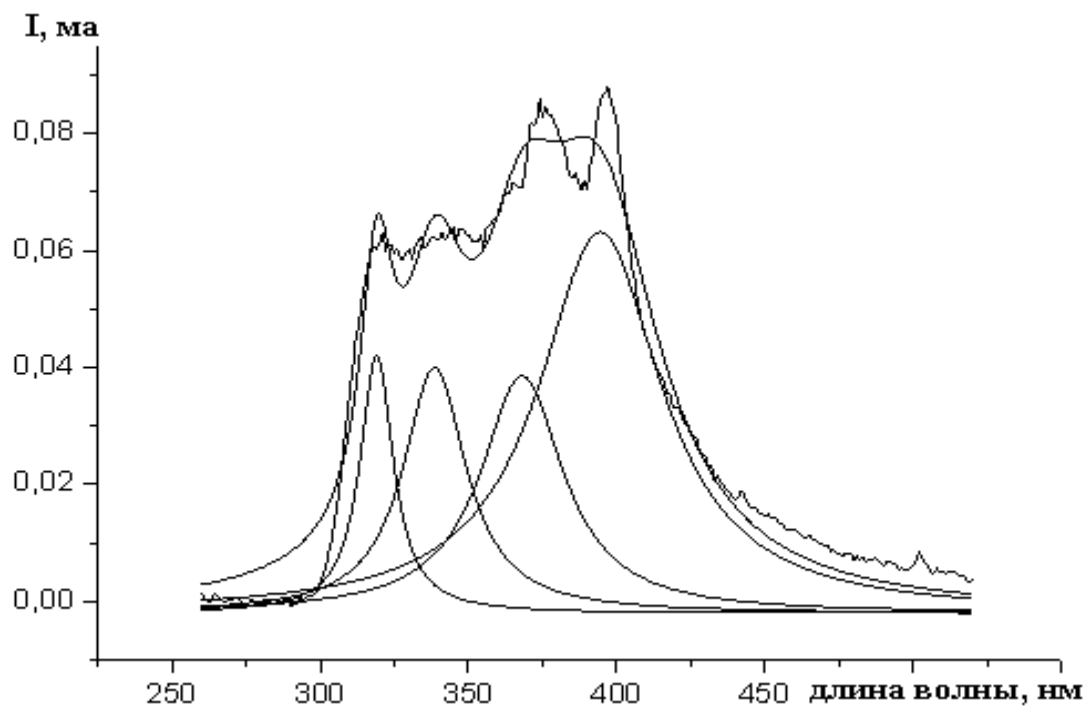


Рисунок 17 - Спектр люминесценции экстрактов почвенного раствора черноземной почвы с уровнем загрязнения автомобильным бензином 8 г/кг

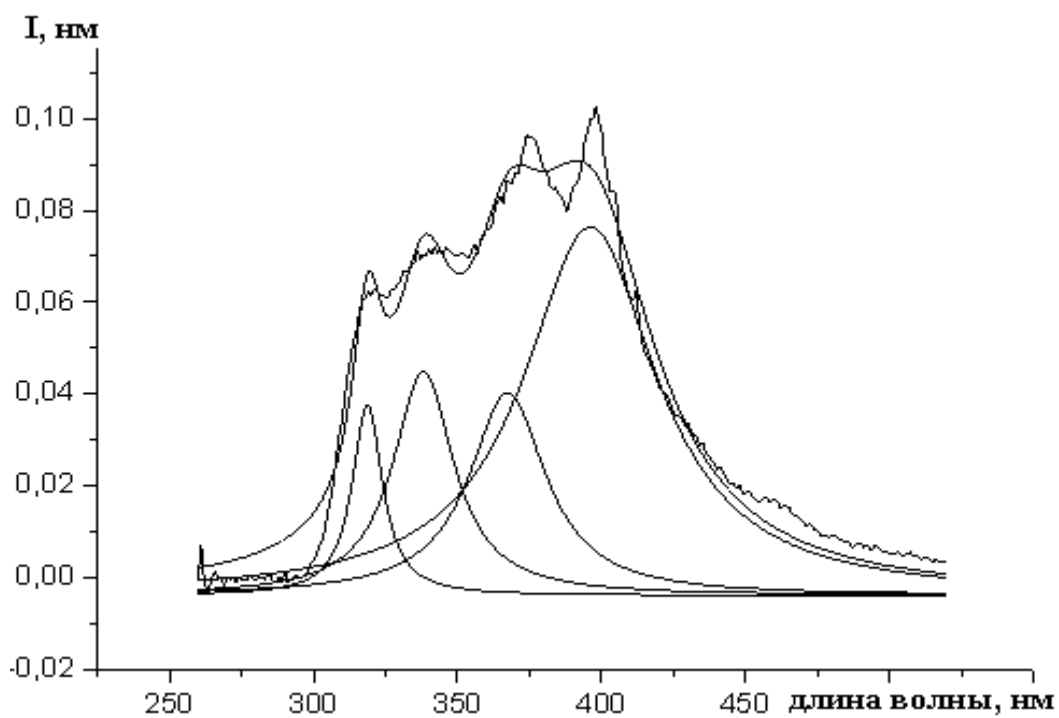


Рисунок 18 - Спектр люминесценции экстрактов почвенного раствора черноземной почвы с уровнем загрязнения автомобильным бензином 16 г/кг

На рисунках 19, 20 приведены линейчатые диаграммы, отражающие содержание полиароматических углеводородов и смолистых компонентов в экстрактах твердой фазы почв, травяной биомассы и почвенного раствора.

В спектрах экстрактов твердой фазы чернозема наибольшую интенсивность имеет спектральный максимум 335 нм, второй по интенсивности – максимум 370 нм. В спектрах экстрактов почвенного раствора интенсивность спектральных максимумов монотонно убывает от максимума 320 нм до максимума 405 нм. Это связано с лучшей растворимостью более легких ароматических углеводородов по сравнению с конденсированными структурами. В спектрах экстрактов травяной биомассы интенсивность люминесценции напротив последовательно увеличивается от максимума 320 нм к максимуму 405 нм. Таким образом, установлено, что при проращивании травянистых культур на почвах, загрязненных бензином, в биомассе растений накапливаются в основном полиароматические структуры. По мере увеличения уровня загрязнения автомобильным бензином интенсивность люминесценции всех спектральных максимумов в спектрах экстрактов всех фаз почвы последовательно увеличивается.

Аналогичное распределение ароматических структур в экстрактах твердой фазы, почвенного раствора и травяной биомассы наблюдается и при загрязнении дизельным топливом. Диагностическим отличием данных спектров является отсутствие спектрального максимума наиболее легких ароматических структур бензольного ряда с длиной волны 320 нм. Общая интенсивность люминесценции экстрактов твердой фазы и травяной биомассы почвы, загрязненной дизельным топливом больше, чем в спектрах экстрактов образцов, загрязненных бензином. Но интенсивность люминесценции экстрактов почвенного раствора при загрязнении дизельным топливом примерно в 2 раза ниже, чем в образцах почвенного раствора при загрязнении бензином.

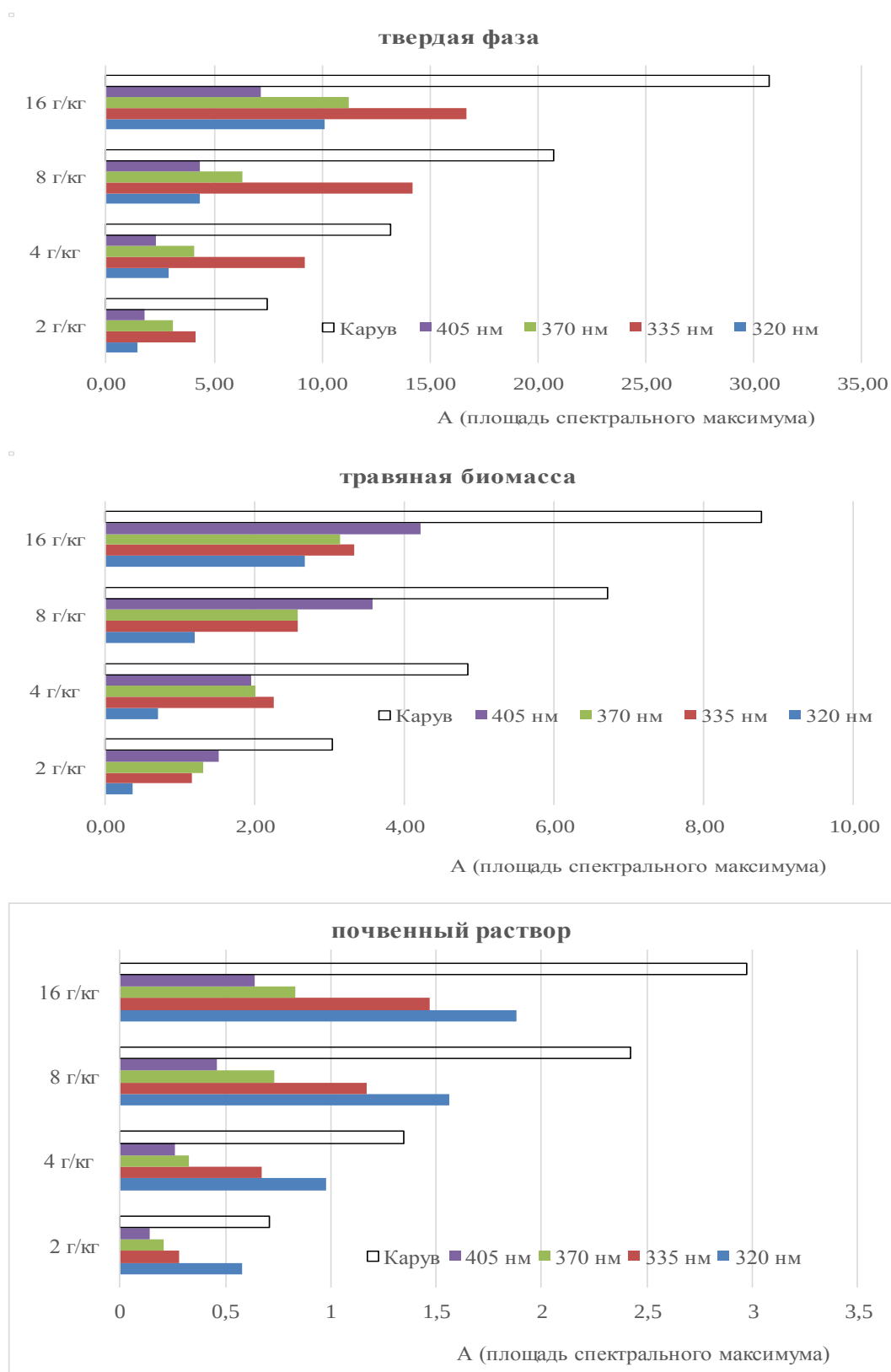


Рисунок 19 - Интенсивности спектральных максимумов в спектрах люминесценции экстрактов твердой фазы, травяной биомассы и почвенного раствора при разных уровнях загрязнения черноземной почвы автомобильным бензином

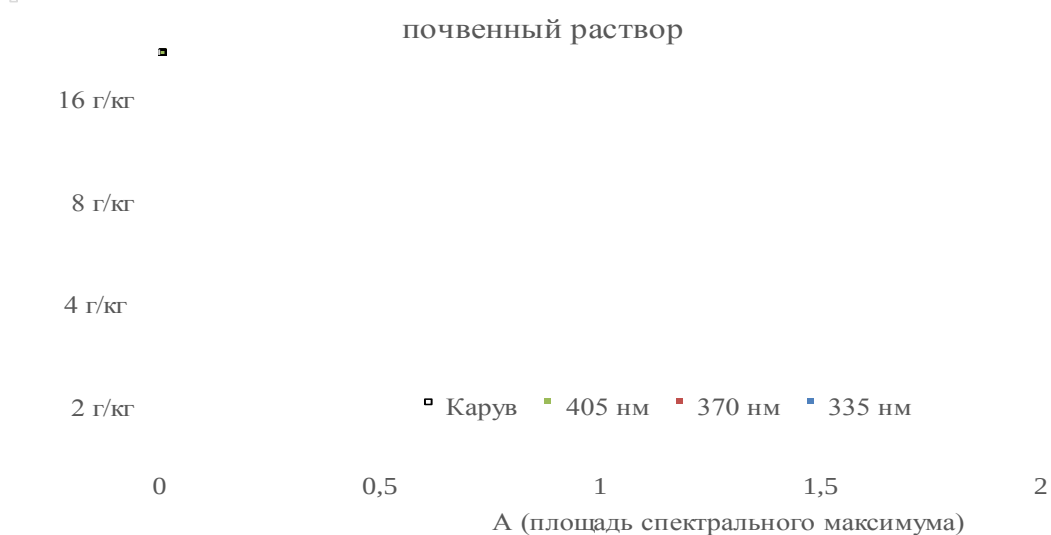
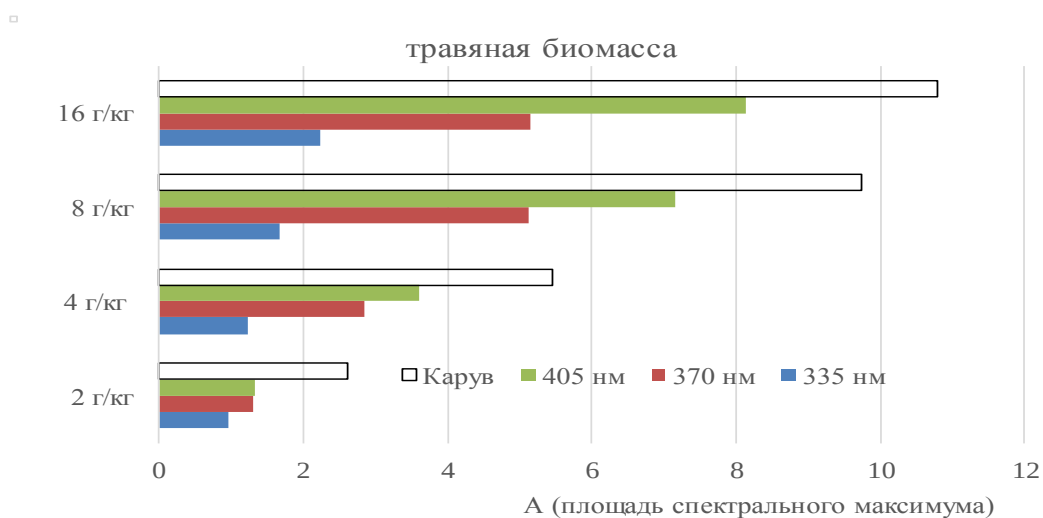
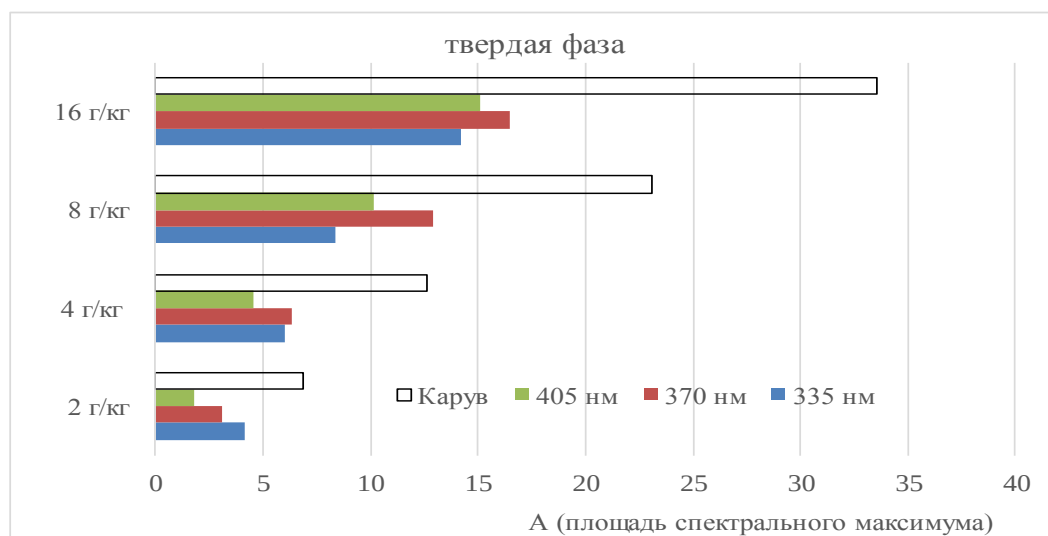


Рисунок 20 - Интенсивности спектральных максимумов в спектрах люминесценции экстрактов твердой фазы, травяной биомассы и почвенного раствора при разных уровнях загрязнения черноземной почвы дизельным топливом

Это объясняется отсутствием в спектрах люминесценции дизельного топлива максимума 320 нм, который доминирует во всех спектрах экстрактов почвенного раствора. В экстрактах твердой фазы почв с наименьшим уровнем загрязнения дизельным топливом преобладает максимум 335 нм, и его относительная интенсивность в спектрах других образцов с дизельным топливом выше, чем у образцов с бензиновым типом загрязнения. Также повышена относительная доля поликонденсированных структур с максимумом люминесценции 405 нм.

Как уже указывалось, по данным арбитражного метода ИК-спектрокопии в образцах биомассы, выращенной на почвах с допустимым содержанием нефтепродуктов, отсутствуют нефтяные углеводороды, анализ этих же образцов люминесцентным методом показал, что в биомассу переходит заметное количество ароматических структур, в том числе ПАУ.

2.3. Транслокационный и миграционный водный показатели перехода нефтепродуктов из твердой фазы почвы в биомассу растений и в почвенный раствор.

Транслокационный показатель вредности характеризует способность химического вещества переходить из почвы через корневую систему в сельскохозяйственные растения и накапливаться в их зеленой массе и плодах [98].

Миграционный водный показатель вредности характеризует способность загрязняющих веществ переходить из твердой фазы в почвенный раствор, а также в водоемы и водотоки.

Для определения допустимых уровней воздействия на окружающую среду в настоящей работе использован обобщенный параметр вредности, так называемый химический индекс, основанный на исследованиях, проводимых

в Германии, США, Шотландии и ряде других стран [99]. По этому методу оценка загрязнения почвы нефтепродуктами основана на сравнении ряда параметров химического состава загрязнения в твердой фазе почвы, травяной биомассе и почвенном растворе с представлением полученной комбинации результатов в виде обобщенного параметра вредности:

$$p = \sum_{i=1}^n A_i W_i \quad ()$$

где n — число параметров;

A_i — количественное значение для i -го параметра, определяемое спектральными методами;

W_i — вес i -го параметра (число между 0 и 1), показывающая важность (приоритетность) параметра.

Всего при расчете CJ используются значения 8 параметров — растворенный кислород ($W/ = 0.2$), БПК₅ ($W/ = 0.2$), температура воды ($W/ = 0.08$), соли аммония ($W/ = 0.15$), нитраты ($W/ = 0.1$), фосфаты ($W/ = 0.1$), pH ($W/ = 0.1$), электропроводимость ($W_i = 0.07$). Воды со значением CJ близким к 100, могут быть отнесены к благополучным, а со значением, близким к 0, — к неблагополучным.

При расчете p по результатам инфракрасной спектроскопии в качестве значений параметров используются величины интенсивностей полос поглощения алифатических структур в ИК-спектре. При расчете p по результатам молекулярной люминесценции в качестве значений параметров используются величины интенсивностей максимумов люминесценции при различных длинах волн, отвечающие различным группам ароматических соединений (см. главу 1).

Вес параметров может быть установлен способом экспертных оценок. В настоящей работе при обработке результатов изучения нефтяного загрязнения методом ИК-спектроскопии весовые коэффициенты не вводились и обобщенный параметр вредности не рассчитывался. Были рассчитаны только параметры для каждой из полос в ИК-спектре. При обработке результатов изучения нефтяного загрязнения методом

молекулярной люминесценции весовые коэффициенты вводились с учетом вредности групп ароматических соединений, анализ которой проведен в 1 главе.

Оценка загрязнения почвы нефтепродуктами, характеризующая переход нефтепродуктов из почвы в биомассу растений и в почвенный раствор основана на сравнении рассчитанных показателей вредности в твердой фазе почвы, травяной биомассе и почвенном растворе. Транслокационный показатель перехода загрязняющих веществ из твердой фазы почвы в биомассу растений определяется как отношение показателя вредности в травяной биомассе к показателю вредности в твердой фазе:

$$K_{\text{транс.}} = \frac{p_{\text{биомассы}}}{p_{\text{твердой фазы}}} \quad (13)$$

Соответственно миграционный водный показатель перехода загрязняющих веществ из твердой фазы почвы в почвенный раствор определяется как отношение показателя вредности в почвенном растворе к показателю вредности в твердой фазе:

$$K_{\text{мigr.водн.}} = \frac{p_{\text{почвенного раствора}}}{p_{\text{твердой фазы}}} \quad (14)$$

По результатам ИК-Фурье спектроскопии проведен расчет показателя транслокации углеводородов из почвы в биомассу растений. Результаты приведены в таблице 13. Расчет сделан для каждой полосы в ИК-спектре. Значения транслокационного показателя перераспределения алифатических углеводородов остаются практически неизменными для всех уровней нефтяного загрязнения каждого типа. В то же время, показатель транслокации для почв, загрязненных дизельным топливом примерно в 1,5 разв ниже, чем для почв, загрязненных бензином. Это может быть объяснено разными причинами. С одной стороны в автомобильном бензине преобладают изоалкановые и ароматические углеводороды, в то время, как дизельные топлива содержат большие количества неразветвленных алкановых углеводородов. С этой точки зрения можно предполагать, что изоструктуры и ароматические углеводороды легче усваиваются растениями.

С другой стороны, выявленная закономерность может быть объяснена более легким составом бензинов по сравнению с дизельным топливом. Какой из рассмотренных факторов имеет большее значение пока судить сложно.

Таблица 13 - Значения транслокационного показателя перераспределения алифатических углеводородов в фазах почвы при различных уровнях загрязнения черноземной почвы нефтепродуктами по данным ИК-Фурье спектроскопии

Волновое число	К транслокационный			
	Концентрация автомобильного бензина в почве			
	2 г/кг	4 г/кг	8 г/кг	16 г/кг
2857 см ⁻¹	0,53	0,54	0,54	0,47
2870 см ⁻¹	0,51	0,58	0,47	0,52
2927 см ⁻¹	0,53	0,53	0,50	0,51
2958 см ⁻¹	0,59	0,56	0,50	0,60
Волновое число	К транслокационный			
	Концентрация дизельного топлива в почве			
	2 г/кг	4 г/кг	8 г/кг	16 г/кг
2857 см ⁻¹	0,36	0,29	0,32	0,31
2870 см ⁻¹	0,32	0,27	0,34	0,31
2927 см ⁻¹	0,38	0,30	0,38	0,35
2958 см ⁻¹	0,38	0,35	0,37	0,27

Таблица 14 - Значения миграционного водного и транслокационного показателей перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнения черноземной почвы автомобильным бензином

Концентрация бензина в почва	К миграционный водный				
	320 нм	335 нм	370 нм	405 нм	Обобщенный
2 г/кг	0,40	0,07	0,07	0,08	0,32
4 г/кг	0,34	0,07	0,08	0,11	0,33
8 г/кг	0,36	0,08	0,12	0,11	0,37
16 г/кг	0,19	0,09	0,07	0,09	0,26
	К транслокационный				
	320 нм	335 нм	370 нм	405 нм	Обобщенный
2 г/кг	0,25	0,28	0,42	0,86	1,17

4 г/кг	0,24	0,24	0,49	0,84	1,19
8 г/кг	0,27	0,18	0,41	0,82	1,07
16 г/кг	0,26	0,20	0,28	0,59	0,84

К migr. водн.

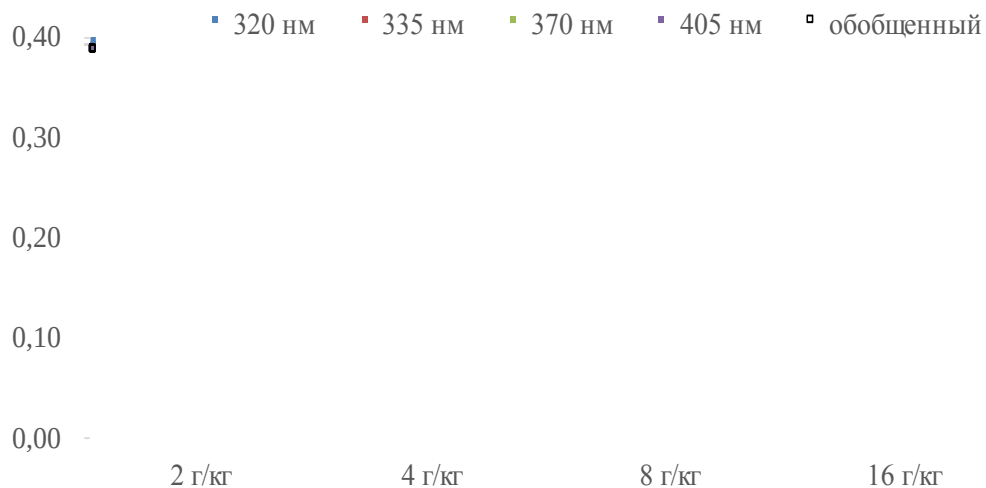


Рисунок 21 - Значения миграционного водного показателя перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнении черноземной почвы автомобильным бензином

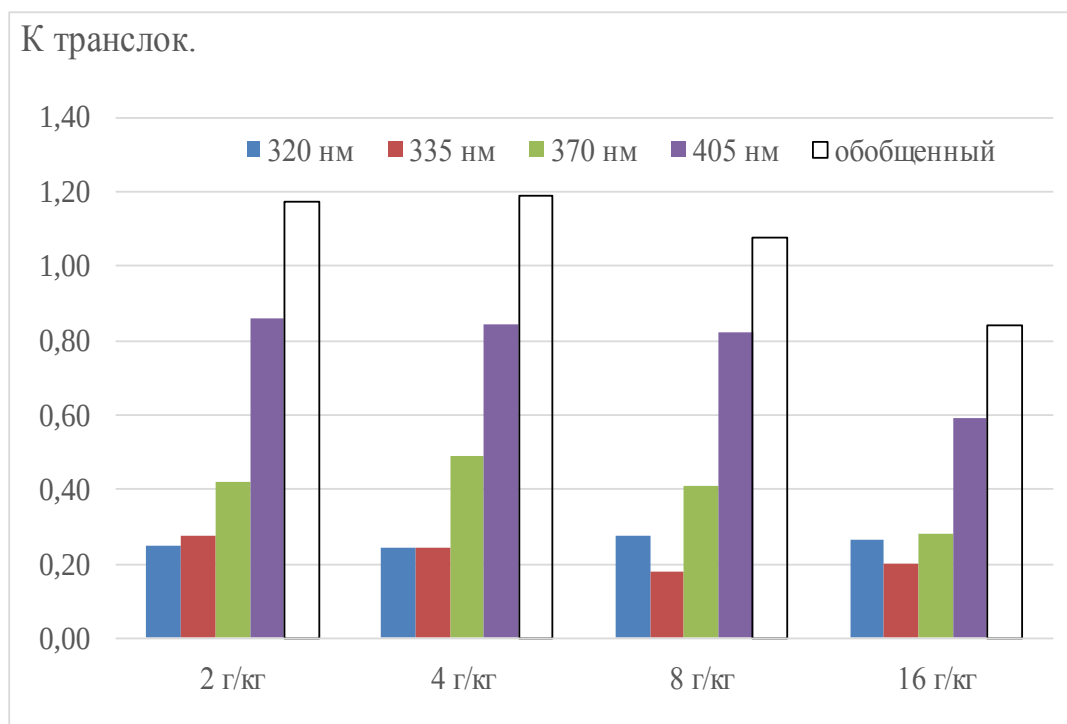


Рисунок 22 - Значения транслокационного показателя перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнении черноземной почвы автомобильным бензином

Таблица 15 - Значения миграционного водного и транслокационного показателей перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнения черноземной почвы дизельным топливом

Концентрация дизельного топлива в почва	К миграционный водный			
	335 нм	370 нм	405 нм	Обобщенный
2 г/кг	0,07	0,07	0,08	0,16
4 г/кг	0,09	0,07	0,06	0,17
8 г/кг	0,09	0,05	0,05	0,14
16 г/кг	0,08	0,05	0,03	0,12
	335 нм	370 нм	405 нм	Обобщенный
	К транслокационный			
2 г/кг	0,23	0,42	0,75	0,97
4 г/кг	0,21	0,45	0,79	1,00
8 г/кг	0,20	0,40	0,71	0,90
16 г/кг	0,16	0,31	0,54	0,70

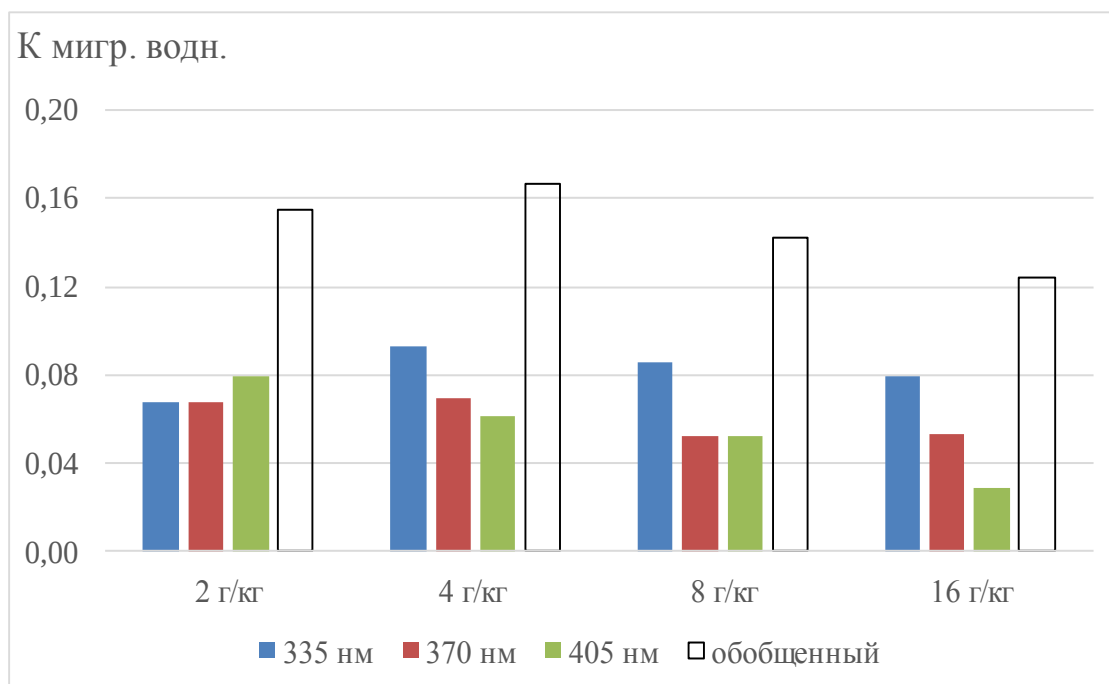


Рисунок 23 - Значения миграционного водного показателя\перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнении черноземной почвы дизельным топливом

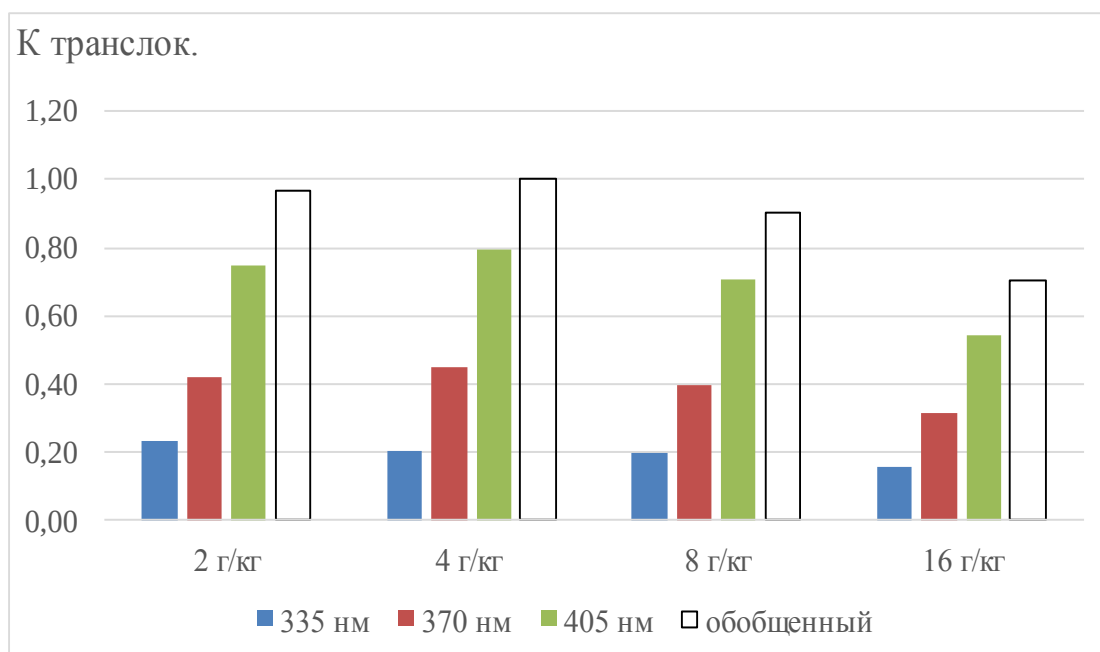


Рисунок 24 - Значения транслокационного показателя\перераспределения ароматических структур в фазах почвы при различных уровнях загрязнении черноземной почвы дизельным топливом

Выводы по главе.

1. Разработана методика изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в фазах почв на основе молекулярного спектрального анализа. Методика позволяет расширить набор показателей экологической оценки состояния почвенных фаз.

2. Совместное использование двух спектральных методов позволяет определять количественное содержание нефтепродуктов в фазах почв при разных начальных концентрациях, в том числе и при концентрациях существенно ниже уровня ПДК. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении биоценозов, показатели экологической безопасности которых намного жестче, чем для других природных объектов.

3. Предлагается оценивать долю загрязненной основной сельскохозяйственной продукции не только в % от общего объема, но и в количестве и составе, содержащихся в биомассе загрязняющих веществ, таких как нефтепродукты и полициклические ароматические углеводороды.

3. РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕЖДУ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМИ ФРАКЦИЯМИ ПОЧВЫ

3.1. Изучение зависимости степени насыщения почвы нефтепродуктами от гранулометрического состава почв

Насыщение почвы нефтепродуктами – сложный процесс, зависящий от фазового состава почв, их механического состава, а также от свойств нефтепродукта. При попадании нефтепродуктов в почву происходит заполнение порового пространства почвы нефтепродуктом. При этом заполняться может только та часть порового пространства, которая доступна для жидких флюидов. Часть пор оказывается при этом пассивной, в них по разным причинам нефтяные компоненты проникать не в состоянии. Это может быть вызвано как чисто геометрическими факторами, так и физико-химическими свойствами порового пространства и нефтепродукта. Надежнее всего степень возможного максимального нефтенасыщения почв нефтепродуктом определять экспериментально.

Для проведения анализа влажная почва высушивалась при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Измельчалась в фарфоровой ступке. Делилась на фракции путем просеивания через сита различного диаметра, как это описано в главе 2. Получили 15 фракций почвы с размером частиц от 1,6 до 0,005 мм. Для определения коэффициента нефтенасыщения почвы и относительной массы бензина, задерживающегося в ней, в предварительно взвешенные колонки, наполненные почвой известной массы, заливался бензин объемом 3 мл. При пропускании нефтепродукта его излишки собирались в стеклянные емкости на выходе из колонки. После окончания пропускания колонки повторно взвешивались.

Коэффициент нефтенасыщения, показывающий, сколько нефтепродукта способна вобрать в себя почва, рассчитывается по формуле:

$$k = m_{н/пр} / m_{п}, \quad (15)$$

где k – коэффициент нефтенасыщения почвы,

$m_{н/пр}$ – масса нефтепродукта, задерживающегося в почве,

$m_{п}$ – масса почвы.

Относительная масса нефтепродукта равна:

$$m_{отн} = m_{н/пр} * 100 / m_{п} \quad (16)$$

Масса почвы определяется как:

$$m_{п} = m_{с.п.} - m, \quad (17)$$

где $m_{с.п.}$ – масса пластиковой хроматографической колонки с почвой,

m – масса пустой колонки.

Аналогично рассчитывается масса нефтепродукта, задерживающегося в почве:

$$m_{н/пр} = m_{с.н/пр} - m_{с.п.}, \quad (18)$$

где $m_{с.н/пр}$ – масса колонки, наполненной почвой с нефтепродуктом,

$m_{с.п.}$ – масса пластиковой колонки с почвой.

Таблица 16 - Значения коэффициента нефтенасыщения почвы различного гранулометрического состава для бензина марки Аи-92 (ПТК)

№	Разм ер фрак ции min, мм	Разм ер фрак ции max, мм	Средн ий размер фракц ии, мм	m , г	$m_{с.п.}$, г	$m_{с.н/пр}$, г	$m_{п.}$, г	$m_{н/пр}$, г	k	$m_{отн}$	$m_{средн}$
1	1	1.6	1.3	3.87	5.39	5.53	1.52	0.14	0,09	9,2	
2	0.63	1	0.815	3.90	5.50	5.65	1.60	0.15	0,09	9,4	9.3
3	0.5	0.63	0.565	3.91	5.58	5.80	1.67	0.22	0,13	13,2	11.3
4	0.4	0.5	0.45	3.92	5.87	6.11	1.95	0.24	0,12	12,3	12.7
5	0.315	0.4	0.3575	3.90	5.73	6.00	1.83	0.27	0,15	14,8	13.5
6	0.25	0.315	0.2825	3.98	5.55	5.81	1.57	0.26	0,17	16,6	15.7
7	0.2	0.25	0.225	3.87	5.73	6.00	1.86	0.27	0,15	14,5	15.5
8	0.16	0.2	0.18	3.85	5.60	5.96	1.75	0.36	0,21	20,6	17.5
9	0.125	0.16	0.1425	3.86	5.50	5.81	1.64	0.31	0,19	18,9	19.7

10	0.1	0.125	0.1125	3.87	5.43	5.73	1.56	0.30	0,19	19,2	19.1
11	0.08	0.1	0.09	3.90	5.31	5.64	1.41	0.33	0,23	23,4	21.3
12	0.063	0.08	0.0715	3.92	5.32	5.62	1.40	0.30	0,21	21,4	22.4
13	0.05	0.063	0.0565	3.98	5.15	5.50	1.17	0.35	0,30	29,9	25.7
14	0.01	0.05	0.03	3.87	5.30	5.61	1.43	0.31	0,22	21,7	25.8
15	0.005	0.01	0.0075	3.89	5.14	5.57	1.25	0.43	0,34	34,4	28.0

За размер частиц было принято среднее значение минимального и максимального размера частиц фракции для получения более информативного и наглядного изображения. Наибольшее нефтенасыщение (34,4%) отмечается при пропускании нефтепродукта через почву с размером частиц 0,005-0,01 мм, наименьшее (9,2%) характерно для почвы с размером частиц 1-1,6 мм.

Выбор наилучшего варианта согласия между полученными экспериментальными результатами (точки на диаграмме рассеяния) и искомой теоретической функциональной зависимостью между ними называется аппроксимацией результатов эксперимента функцией определенного типа. Наилучшая найденная функция приближения называется аппроксимирующей. Выбор модели регрессии определяется предположениями о форме зависимости y от x . Предварительное представление о форме графика зависимости y от x можно получить по расположению точек на диаграмме рассеяния [100].

При расположении точек на диаграмме рассеяния, заметно отклоняющемся от линейной зависимости подбирается иной тип аппроксимирующей функции (степенной, логарифмический, полиномиальный и т.д.). Указанные процедуры проводились в пакете Origin Pro 8 с большим набором функций нелинейной аппроксимации.

Для бензина нефтенасыщение почвы в зависимости от размера частиц изменяется по экспоненциальному закону: $y = y_0 + Ae^{-x/t}$ (рисунок). Т.е.,

нефтенасыщенность почвы нелинейно убывает с увеличением размеров частиц.

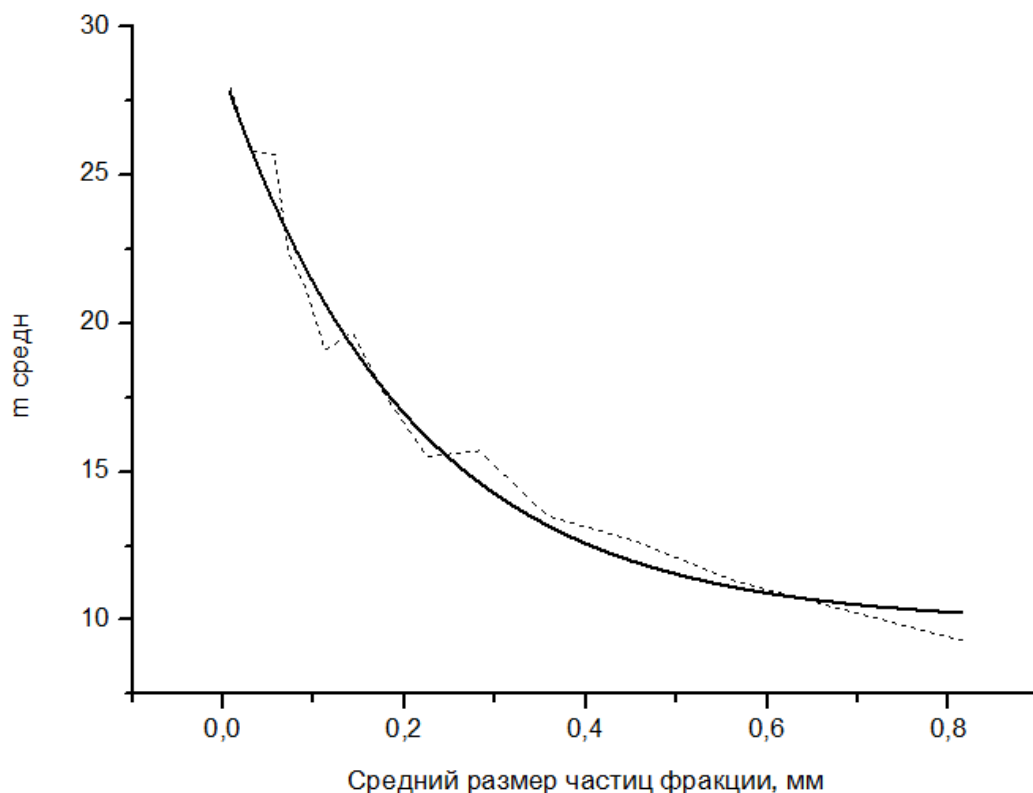


Рисунок 26 – Регрессионная зависимость нефтенасыщения почвы бензином от размера частиц

Затем эксперименты были продолжены с использованием в качестве нефтепродукта дизельного топлива. В предварительно взвешенные колонки, наполненные почвой известной массы, заливалось дизельное топливо объемом 3 мл. При пропускании нефтепродукта его излишки собирались в стеклянные емкости на выходе из колонки. После окончания пропускания колонки повторно взвешивались. Аналогично описанной выше методике, определялся коэффициент нефтенасыщения почвы и относительная масса дизельного топлива, задерживающегося в почве (таблица 16).

Таблица 16 - Значения коэффициента нефтенасыщения почвы различного гранулометрического состава для дизельного топлива (ПТК)

№	Размер фракции min, мм	Размер фракции max, мм	Средний размер фракции, мм	m, г	m с п., г	m с н/пр, г	m п., г	m н/пр, г	k	m отн	m средн
16	1	1.6	1.3	3.94	5.66	6	1.72	0.34	0.20	19.8	
17	0.63	1	0.815	3.92	5.68	6.06	1.76	0.38	0.22	21.6	20.7
18	0.5	0.63	0.565	3.93	5.73	6.11	1.8	0.38	0.21	21.1	21.4
19	0.4	0.5	0.45	3.93	5.71	6.07	1.78	0.36	0.20	20.2	20.7
20	0.315	0.4	0.3575	3.92	5.54	5.88	1.62	0.34	0.21	21.0	20.6
21	0.25	0.315	0.2825	3.94	5.83	6.2	1.89	0.37	0.20	19.6	20.3
22	0.2	0.25	0.225	3.92	5.79	6.15	1.87	0.36	0.19	19.3	19.4
23	0.16	0.2	0.18	3.92	5.63	5.99	1.71	0.36	0.21	21.1	20.2
24	0.125	0.16	0.1425	3.93	5.62	5.98	1.69	0.36	0.21	21.3	21.2
25	0.1	0.125	0.1125	3.95	5.44	5.84	1.49	0.4	0.27	26.8	24.1
26	0.08	0.1	0.09	3.91	5.2	5.51	1.29	0.31	0.24	24.0	25.4
27	0.063	0.08	0.0715	3.89	5.36	5.69	1.47	0.33	0.22	22.4	23.2
28	0.05	0.063	0.0565	3.93	5.08	5.42	1.15	0.34	0.30	29.6	26.0
29	0.01	0.05	0.03	3.96	5.23	5.52	1.27	0.29	0.23	22.8	26.2
30	0.005	0.01	0.0075	3.92	5	5.28	1.08	0.28	0.26	25.9	24.4

Аппроксимация результатов эксперимента проводилась также в пакете Origin Pro 8 (рисунок 25). Для дизельного топлива функция зависимости нефтенасыщаемость почвы от размера частиц также имеет экспоненциальный вид. Нефтенасыщаемость почвы нелинейно убывает с увеличением размеров частиц.

Аналогичным образом определяли нефтенасыщение различных гранулометрических фракций почвы сырой нефтью. В предварительно взвешенные колонки, наполненные почвой известной массы, заливалась нефть объемом 3 мл. При пропускании нефтепродукта его излишки собирались в стеклянные емкости на выходе из колонки. После окончания пропускания колонки повторно взвешивались.

По схемам расчета, описанным в первом и втором опытах, определялся коэффициент нефтенасыщения почвы и относительная масса нефти, задерживающейся в почве (таблица).

Таблица 16 - Значения коэффициента нефтенасыщения почвы различного гранулометрического состава для нефти (нефтепровод Кириши-Приморск)

№	Размер фракции min, мм	Размер фракции max, мм	Средний размер фракции, мм	m, Г	m _с п., Г	m _с н/пр., Г	m _{п.} , Г	m н/пр., Г	k	m _{отн}	m _{средн}
31	1	1.6	1.3	3.9	5.53	5.73	1.63	0.2	12.3	0.12	
32	0.63	1	0.815	3.93	5.65	5.94	1.72	0.29	16.9	0.17	14.6
33	0.5	0.63	0.565	3.94	5.58	5.88	1.64	0.3	18.3	0.18	17.6
34	0.4	0.5	0.45	3.95	5.79	6.13	1.84	0.34	18.5	0.18	18.4
35	0.315	0.4	0.3575	3.94	5.86	6.16	1.92	0.3	15.6	0.16	17.1
36	0.25	0.315	0.2825	3.89	5.74	6.16	1.85	0.42	22.7	0.23	19.2
37	0.2	0.25	0.225	3.91	5.63	6	1.72	0.37	21.5	0.22	22.1
38	0.16	0.2	0.18	3.88	5.39	5.78	1.51	0.39	25.8	0.26	23.7
39	0.125	0.16	0.1425	3.9	5.54	5.93	1.64	0.39	23.8	0.24	24.8
40	0.1	0.125	0.1125	3.9	5.51	5.92	1.61	0.41	25.5	0.25	24.6
41	0.08	0.1	0.09	3.9	5.24	5.6	1.34	0.36	26.9	0.27	26.2
42	0.063	0.08	0.0715	3.92	5.2	5.51	1.28	0.31	24.2	0.24	25.5
43	0.05	0.063	0.0565	3.88	5.11	5.48	1.23	0.37	30.1	0.30	27.2
44	0.01	0.05	0.03	3.93	5.1	5.42	1.17	0.32	27.4	0.27	28.7
45	0.005	0.01	0.0075	3.9	4.92	5.23	1.02	0.31	30.4	0.30	28.9

Для сырой нефти нефтенасыщаемость почвы в зависимости от размера частиц изменяется по экспоненциальному закону: $y = y_0 + Ae^{-x/t}$ (рис. 3.9). Т.е., нефтенасыщаемость почвы нелинейно убывает с увеличением размеров частиц.

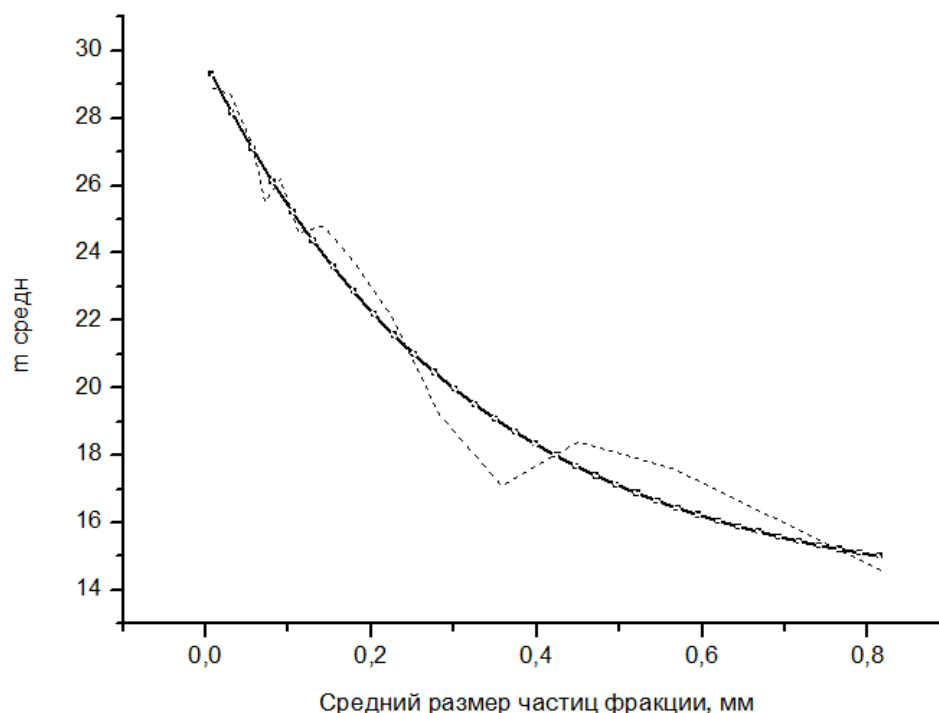


Рисунок 26 – Регрессионная зависимость нефтенасыщения почвы сырой нефтью от размера частиц

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что мелкие пиритовые фракции почвы обладают большим коэффициентом нефтенасыщения по сравнению с крупными песчаными. Характер нефтенасыщения почвы для бензина, дизельного топлива и нефти имеет экспоненциальную зависимость.

3.2. Анализ экстрактов образцов гранулометрических фракций почв методом молекулярной люминесценции

В данной работе экстракция нефтепродуктов из образцов почвы проводилась методом фронтального элюирования. После проведения первой части исследования в хроматографические колонки с образцами (таблица)

приливалось 10 мл гексана. Элюат собирался в стеклянные емкости, помещавшиеся на выходе из колонки. Состав ароматических углеводородов в экстрактах изученных гранулометрических фракций почвы изучен методом молекулярной люминесценции. Данный метод селективен по отношению к ароматическим углеводородам. Максимумы в спектрах люминесценции позволяют проводить групповую диагностику ароматических структур в изучаемых образцах. Спектры флуоресценции в настоящей работе были получены на базе компьютерно-аналитического комплекса «Флюорат-02-Панорама», выпускаемого НПФ «ЛЮМЕКС» (Санкт-Петербург).

Исследуемый экстракт заливался в кювету флуориметра. Емкость кюветы 4 мл. Все рабочие параметры прибора, режимы съемки спектров, режимы обработки полученных спектрограмм задавались с помощью специальной программы с ПЭВМ.

Спектры снимались при следующем режиме:

- Синхронное сканирование
- Диапазон длин волн возбуждения 240-470 нм
- Шаг 1 нм
- Смещение 30 нм
- Число вспышек 10
- Коррекция – по опорному каналу
- Чувствительность ФЭУ – низкая.

Спектры люминесценции экстрактов, полученных после фронтального элюирования образцов почвы различного гранулометрического состава насыщенных бензином АИ-92 ПТК, представлены на рисунке .

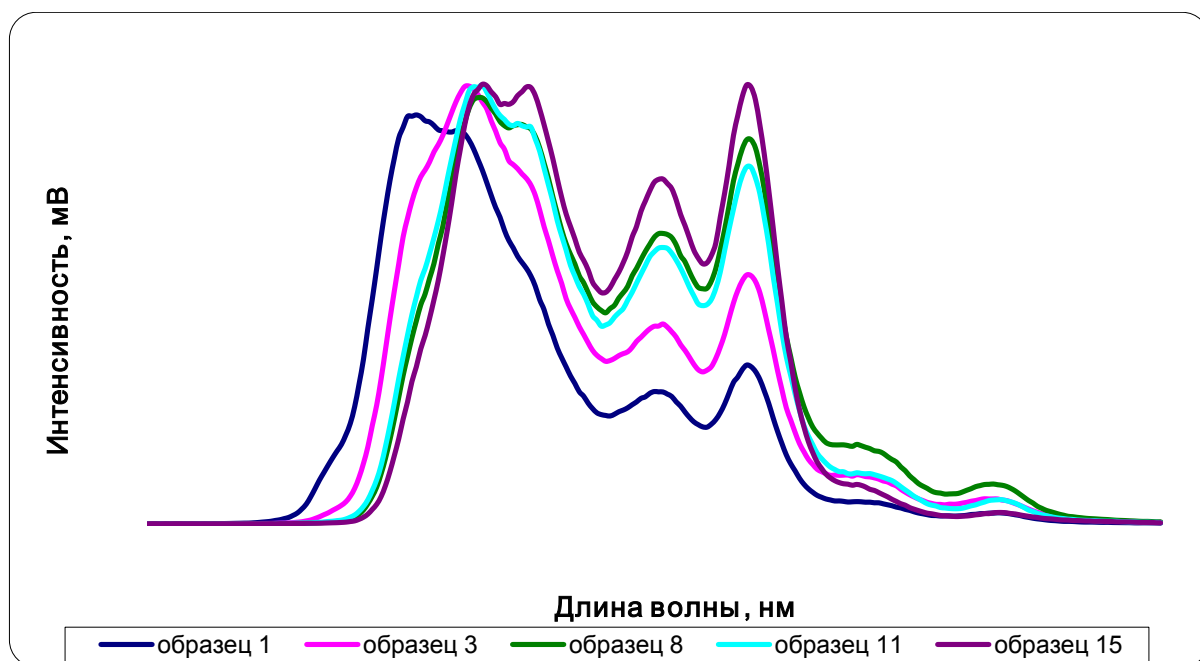


Рисунок 27 - Спектры люминесценции экстрактов образцов почвы различного гранулометрического состава, насыщенных бензином.

Анализируя рисунок можно сказать, что спектры носят типичный характер спектров автомобильных бензинов [101]. На спектрах экстрактов образцов выделяется три максимума люминесценции: «сдвоенный» в диапазоне длин волн 310-330 нм и ярко выраженные при 360 и 380 нм. В зависимости от гранулометрического состава наблюдается смещение максимума 310-330 нм. Чем мельче частицы почвы, тем более смещен данный максимум в длинноволновую область. Разница в интенсивности люминесценции спектров экстрактов образцов различного гранулометрического состава наиболее выражена в длинноволновой области спектра. Люминесценция в области 340-440 нм характерна для полиароматических углеводородов (ПАУ). При этом наибольшая интенсивность наблюдается в экстрактах образцов, характеризующихся более мелким гранулометрическим составом.

В люминесценцию экстрактов вносят вклад не только привнесенные загрязнения, но и органические компоненты почв. В данном случае люминесценцией компонентов почв можно пренебречь, вследствие их

незначительного количества по сравнению с количеством привнесенного нефтепродукта.

Результаты исследования экстрактов образцов почвы различного гранулометрического состава на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» представлены в табл. 3.2.

Таблица 17 - Результаты исследования экстрактов образцов на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

№ п/п	Средний размер частиц фракции, мм	m _{н/пр} , Г	C, мг/мл	Интегральная интенсивность, мВ
1	1.3	0.14	14	21.9
2	0.815	0.15	15	22.4
3	0.565	0.22	22	25.6
4	0.45	0.24	24	29.8
5	0.3575	0.27	27	30.3
6	0.2825	0.26	26	29.4
7	0.225	0.27	27	28.5
8	0.18	0.36	36	29.3
9	0.1425	0.31	31	28.3
10	0.1125	0.30	30	30.1
11	0.09	0.33	33	27.9
12	0.0715	0.30	30	27.4
13	0.0565	0.35	35	27.7
14	0.03	0.31	31	28.9
15	0.0075	0.43	43	29.2
		Среднее значение:	28.3	27.8
		СКО:	7.61	2.58
		Доверительный интервал:	3.9	1.3

Для каждого образца была выделена максимальная интенсивность люминесценции, по которой проводилась нормировка спектров. Результат измерения представляет собой приближенную оценку истинного значения величины, найденную путем измерения. В качестве истинного значения при

многократных измерениях параметра выступает среднее арифметическое значение.

Величина X , полученная в одной серии измерений, является случайным приближением к $X_{\text{и}}$. Для оценки ее возможных отклонений от $X_{\text{и}}$ определялось опытное среднее квадратичное отклонение (СКО):

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (19)$$

Для оценки рассеяния отдельных результатов x измерения относительно среднего определялось СКО:

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{при } n \geq 20 \quad (20)$$

или

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{при } n < 20 \quad (21)$$

Далее определялось значение ширины доверительного интервала Δ для всей совокупности измерений путем умножения среднеквадратичного отклонения на поправочный коэффициент Стьюдента:

$$\Delta = t_{\alpha}(n) \cdot \Delta S_{\bar{x}} \quad (22)$$

Спектры люминесценции экстрактов, полученных после фронтального элюирования образцов почвы различного гранулометрического состава насыщенных дизельным топливом ПТК, представлены на рисунке .

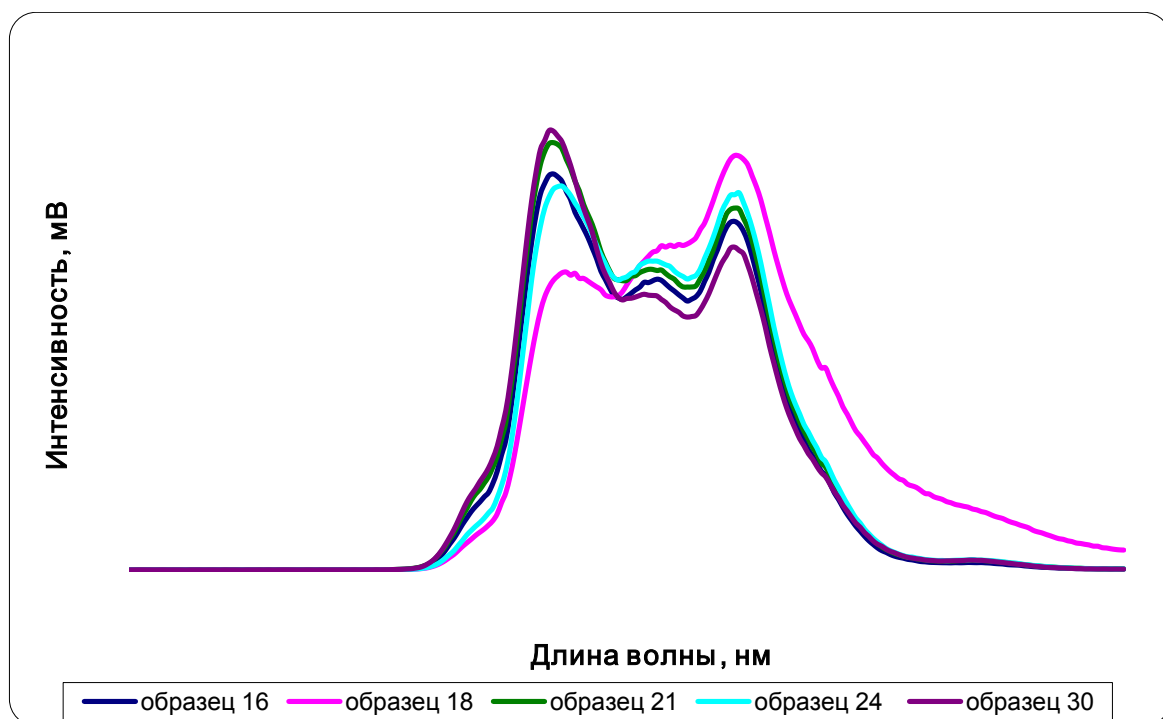


Рисунок 28 - Спектры люминесценции экстрактов образцов почвы различного гранулометрического состава, насыщенных дизельным топливом

При анализе рисунка можно сказать, что спектры носят типичный характер спектров дизельного топлива. На спектрах экстрактов образцов выделяется два максимума люминесценции: при 340 и 380 нм. Разница в интенсивности люминесценции спектров экстрактов образцов различного гранулометрического состава наиболее выражена в длинноволновой области спектра. При этом наибольшая интенсивность, как и в образцах, насыщенных бензином, наблюдается в экстрактах образцов, характеризующихся более мелким гранулометрическим составом.

По результатам спектральных измерений была рассчитана интегральная интенсивность флуоресценции, значение СКО и величина доверительного интервала. Результаты исследования экстрактов образцов на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Результаты исследования экстрактов образцов на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

№ п/п	Средний размер частиц фракции, мм	m _{н/пр} , г	C, мг/мл	Интегральная интенсивность, мВ
16	1.3	0.34	34	26.4
17	0.815	0.38	38	25.7
18	0.565	0.38	38	32.1
19	0.45	0.36	36	27.0
20	0.3575	0.34	34	27.2
21	0.2825	0.37	37	28.3
22	0.225	0.36	36	28.6
23	0.18	0.36	36	28.6
24	0.1425	0.36	36	27.3
25	0.1125	0.4	40	27.5
26	0.09	0.31	31	26.3
27	0.0715	0.33	33	27.2
28	0.0565	0.34	34	27.4
29	0.03	0.29	29	28.1
30	0.0075	0.28	28	26.9
		Среднее значение:	34.7	27.6
		СКО:	3.35	1.49
		Доверительный интервал:	1.7	0.8

Спектры люминесценции экстрактов, полученных после фронтального элюирования образцов почвы различного гранулометрического состава насыщенных нефтью, представлены на рисунке 29.

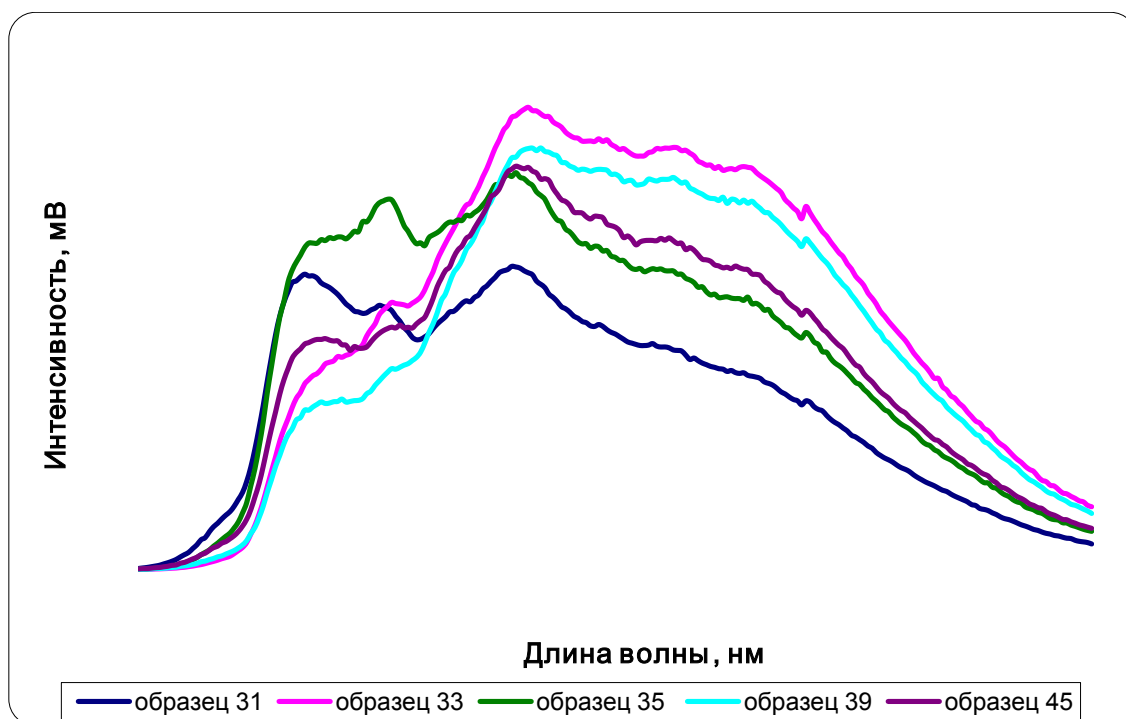


Рисунок 29 - Спектры люминесценции экстрактов образцов почвы различного гранулометрического состава, насыщенных нефтью

Представленные на рисунке спектры носят типичный характер спектров нефти. Во всех указанных спектрах наблюдается широкая размытая зона максимальной люминесценции, имеющая наибольшую интенсивность при длинах волн возбуждения 280-330 нм.

По результатам спектральных измерений была рассчитана интегральная интенсивность флуоресценции, значение СКО и величина доверительного интервала. Результаты исследования экстрактов образцов на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Результаты исследования экстрактов образцов на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

№ п/п	Средний размер частиц фракции, мм	$m_{н/пр}$, г	C, мг/мл	Интегральная интенсивность, мВ
31	1.3	0.2	33	29.7
32	0.815	0.29	48	29.1
33	0.565	0.3	50	26.7
34	0.45	0.34	57	28.8
35	0.3575	0.3	50	29.9
36	0.2825	0.42	70	31.5
37	0.225	0.37	62	30.4
38	0.18	0.39	65	30.7
39	0.1425	0.39	65	31.2
40	0.1125	0.41	68	30.5
41	0.09	0.36	60	29.9
42	0.0715	0.31	52	30.5
43	0.0565	0.37	62	31.7
44	0.03	0.32	53	27.2
45	0.0075	0.31	52	28.7
		Среднее значение:	56	29.8
		СКО:	10	1.46
		Доверительный интервал:	4.8	0.7

Калибровка результатов люминесцентного анализа экстрактов нефтепродуктов, извлеченных из почв различного гранулометрического состава, проведена методом регрессионного анализа. Одна из ключевых проблем процедуры калибровки в люминесцентном анализе заключается в выборе эталонного вещества. Метод молекулярной люминесценции не позволяет определять всю сумму нефтепродуктов, поскольку он нечувствителен к не люминесцирующим парафино-нафтовым углеводородам, составляющим подавляющую часть нефти. Из компонентов нефтепродуктов люминесцирующими являются ароматические углеводороды, в первую очередь полициклические ароматические

углеводороды (ПАУ), а также ряд окисленных структур, входящих в асфальтеново-смолистую часть нефти.

В люминесцентном методе определения ПАУ, вошедшем в справочники и руководства ЮНЕСКО калибровка проводится по хризену [47]. В методике определения суммарного содержания нефтепродуктов в почве, внесенной в российский Государственный реестр и основанной на измерении люминесценции алкилбензолов [47] в качестве эталона используется турбинное масло. В настоящей работе в качестве эталона для построения градуировочного графика был использован автомобильный бензин, поскольку в работе изучалось поведение товарных нефтепродуктов и сырой нефти. Этот выбор обоснован тем, что спектр люминесценции автомобильного бензина охватывает широкий диапазон длин волн, в котором люминесцирует большинство товарных нефтепродуктов.

Второй важной проблемой при калибровке является приготовление калибровочных смесей. Обычно их готовят путем введения в раствор точно измеренного количества эталонного вещества. Однако данная процедура не может учитывать процесса пробоподготовки образцов, в частности полноту экстракции анализируемых компонентов из матрицы предмета носителя. Концентрация рассчитывалась как отношение массы бензина, полученной в первой части эксперимента к объему гексана. Значения интегральной интенсивности люминесценции полученных экстрактов ставились в соответствие с концентрацией бензина в пробе. При этом предполагалось, что ошибка, вносимая неполнотой экстракции нефтепродуктов из грунтов, косвенно вошла в общую ошибку построения калибровочного графика. Погрешность определения концентрации нефтепродукта по значениям интегральной интенсивности люминесценции была рассчитана по 15 образцам бензина. За нулевую точку на градуировочном графике принималось значение величины доверительного интервала (1,3).

Градуировочная функция (рисунок 30) выглядела в виде:

$$y = 0,94x + 1,3, \quad (23)$$

где y – значения интегральной интенсивности люминесценции экстрактов бензина (ток ФЭУ, мА),

x – концентрация бензина в экстракте, мг/мл.

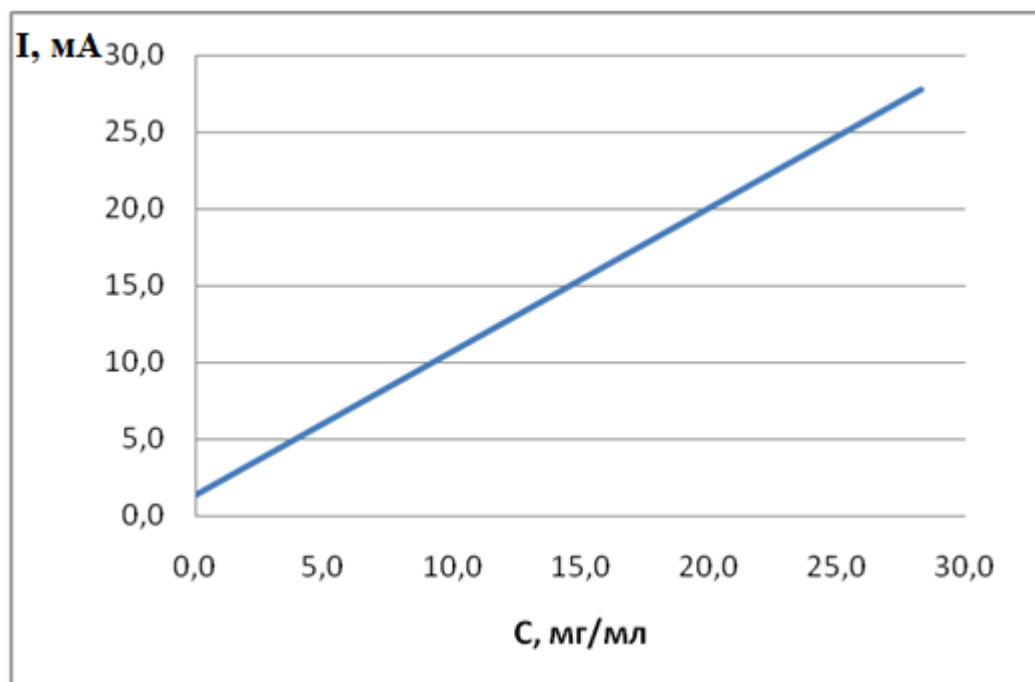


Рисунок 30 - Градуировочный график зависимости измеренной интенсивности люминесценции экстракта бензина Аи-92 в гексане от концентрации нефтепродукта.

Искомую величину концентрации бензина находим как: $x = (y - 1,3) / 0,94$ (таблица 20).

Таблица 20 - Концентрация нефтепродуктов в почвах различного гранулометрического состава, определенная по интегральной интенсивности люминесценции.

№ п/п	Средний размер	$I_{\text{инт}}$	C, мг/мл
1	1.3	21.90	21.9
2	0.815	22.38	22.4
3	0.565	25.63	25.9
4	0.45	29.83	30.4
5	0.3575	30.29	30.8
6	0.2825	29.35	29.8
7	0.225	28.54	29.0
8	0.18	29.32	29.8
9	0.1425	28.28	28.7
10	0.1125	30.10	30.6
11	0.09	27.87	28.3
12	0.0715	27.35	27.7
13	0.0565	27.67	28.1
14	0.03	28.89	29.4
15	0.0075	29.22	29.7

Зависимость концентрации люминесцирующих компонентов от размеров частиц фракций носит сигмоидальный характер (рисунок 31).

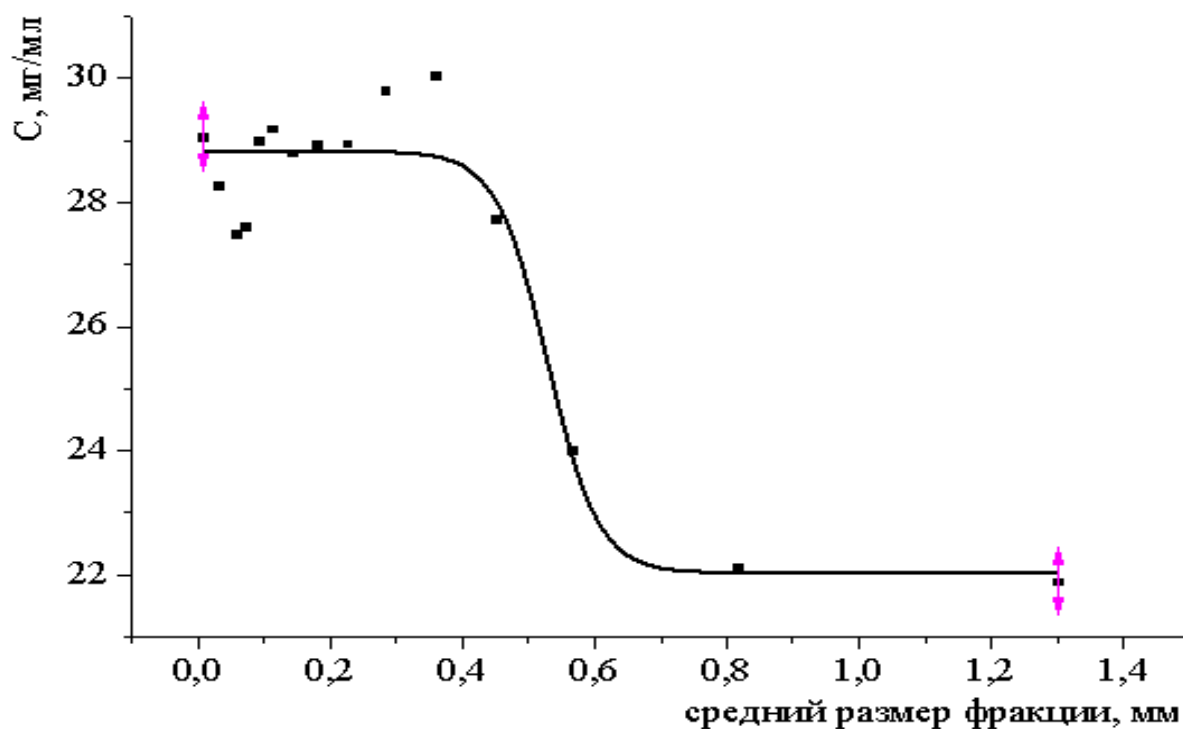


Рисунок 31 - Концентрация люминесцирующих компонентов бензина во фракциях различного гранулометрического состава.

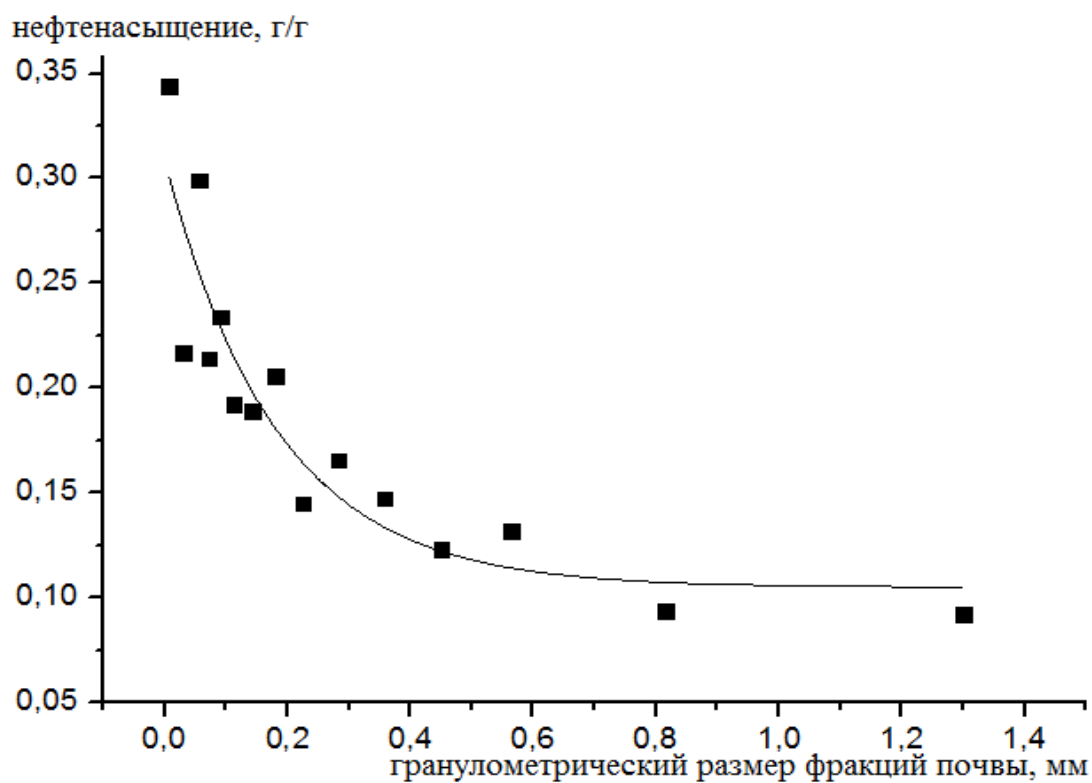


Рисунок 33 – Регрессионная зависимость степени насыщения бензином гранулометрических фракций почвы от размера фракций

3.3. Регрессионная модель изменения качественного состава нефтяного загрязнения в гранулометрических фракциях почвы

Для отнесения выявленных максимумов люминесценции к определенным молекулярным структурам было проведено изучение спектров люминесценции индивидуальных ароматических углеводородов. В классических работах по люминесценции ароматических соединений установлено, что с увеличением количества ароматических ядер в молекулах полиароматических углеводородов, спектральный максимум смещается в длинноволновую область [102, 103]. В частности, максимум соответствующий диапазону длин волн 380-390 нм связан с содержанием в образце периконденсированных полиароматических углеводородов; спектральный максимум вблизи 430-440 нм связан с содержанием линейно аннелированных полиароматических структур и смолистых компонентов.

В работах [105, 106] изучена люминесценция отдельных представителей полиароматических углеводородов. В частности основной максимум люминесценции антрацена (рисунок 8) приходится на интервал длин волн 340 – 345 нм, второй по интенсивности максимум расположен в интервале 360 – 380 нм, самый слабый максимум находится в интервале длин волн 305 – 310 нм.

Хризен обладает двумя ярко выраженными максимумами (рисунок 9) в интервалах длин волн 340 – 345 нм и 360 – 380 нм.

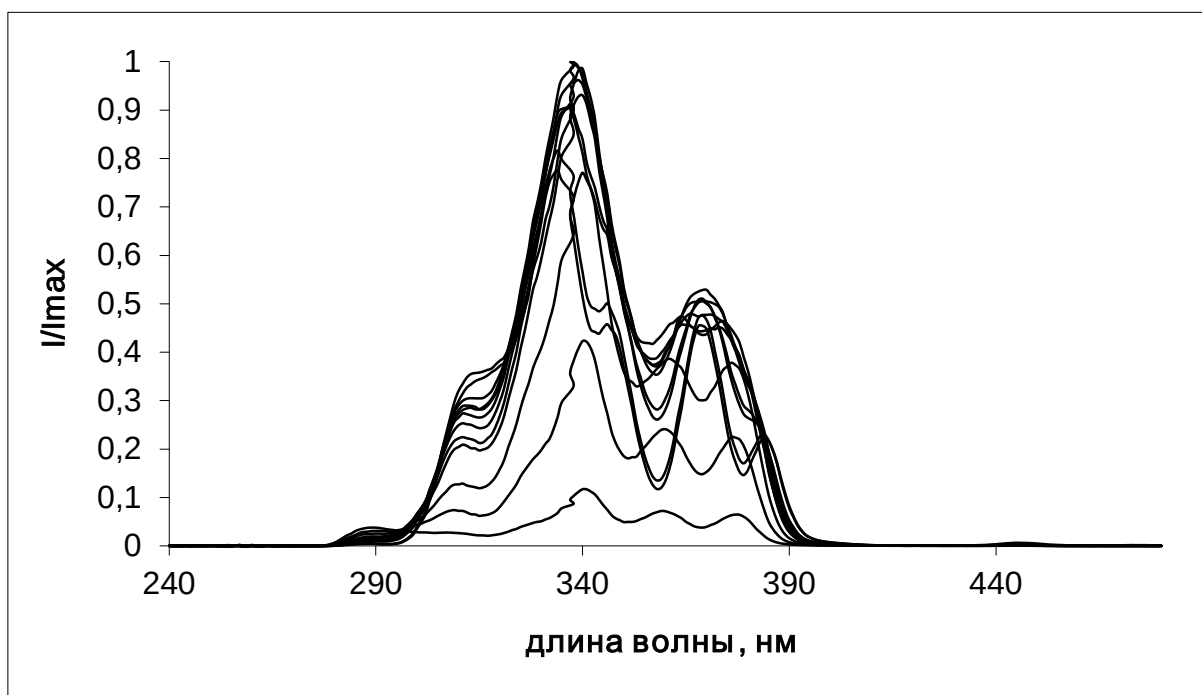


Рисунок 8 - Сводный спектр люминесценции растворов антрацена в бензоле при различных концентрациях

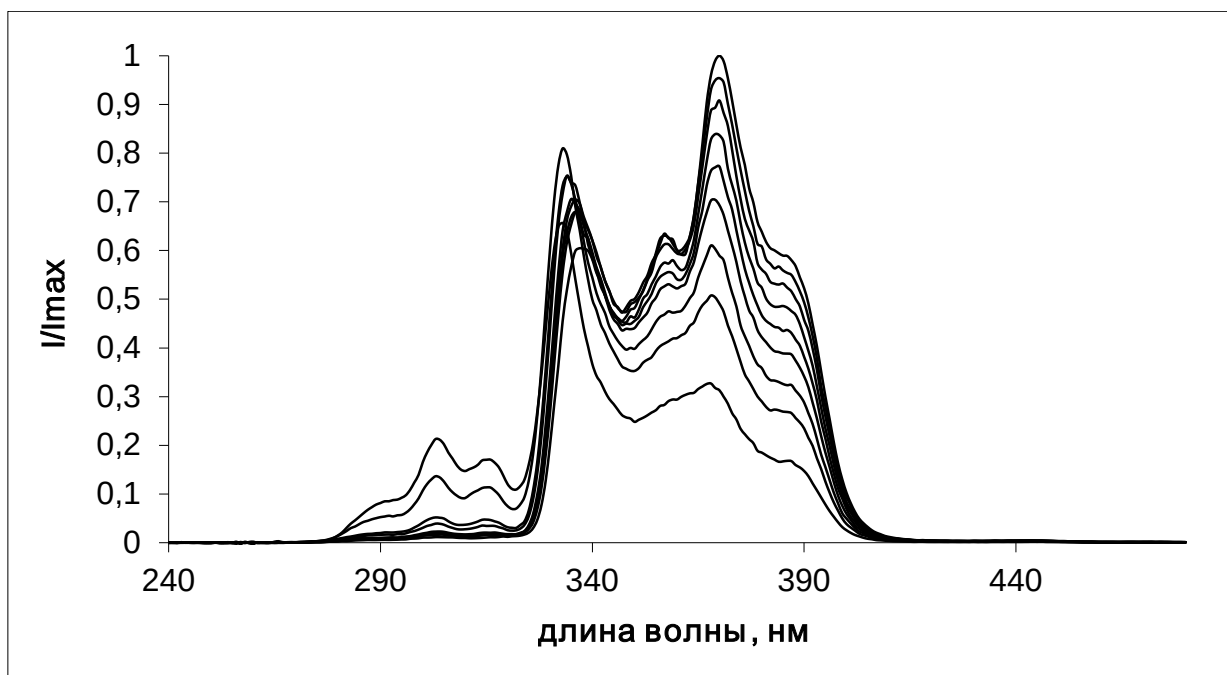


Рисунок 9 - Сводный спектр люминесценции растворов хризена в бензоле при различных концентрациях

Бенз(α)пирен (рисунок 10) имеет два равных по интенсивности максимума люминесценции в интервалах длин волн 340 – 345 нм и 360 –

380нм. Кроме того, слабый максимум проявляется и при длине волны в 405нм.

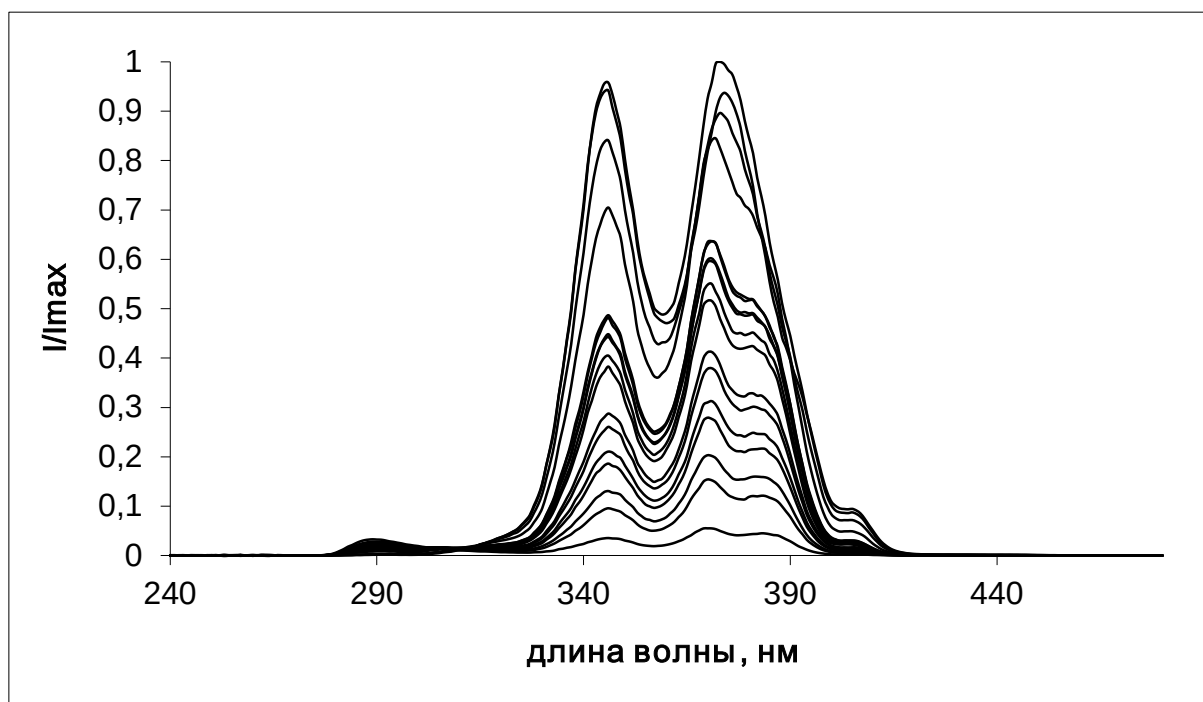


Рисунок 10 - Сводный спектр люминесценции растворов бенз(α)пирена в бензоле при различных концентрациях

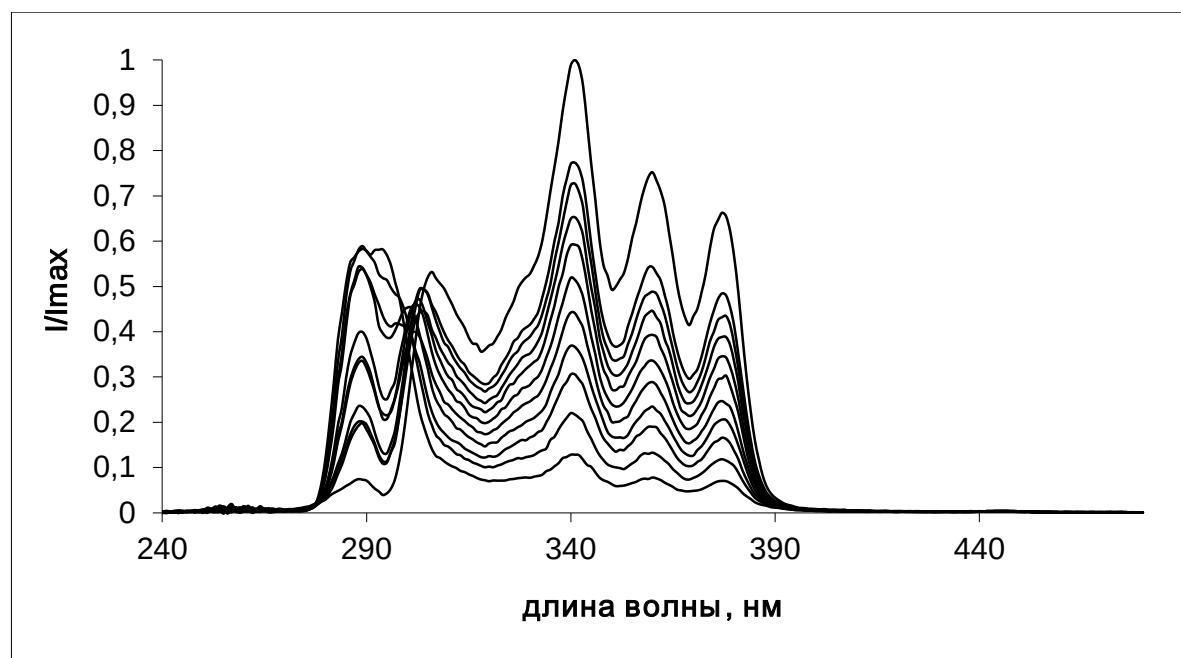


Рисунок 11 - Сводный спектр люминесценции растворов фенантрена в бензоле при различных концентрациях

Спектр люминесценции фенантрена (рисунок 11) характеризуется четырьмя узкими максимумами в интервалах длин волн: 305 – 310нм, 340 – 345нм, 360 – 380нм и максимумом при длине волны в 385нм. При этом средние максимумы (340 - 345нм и 360 – 380 нм) обладают большей интенсивностью по отношению к крайним (305 – 310нм и 385нм).

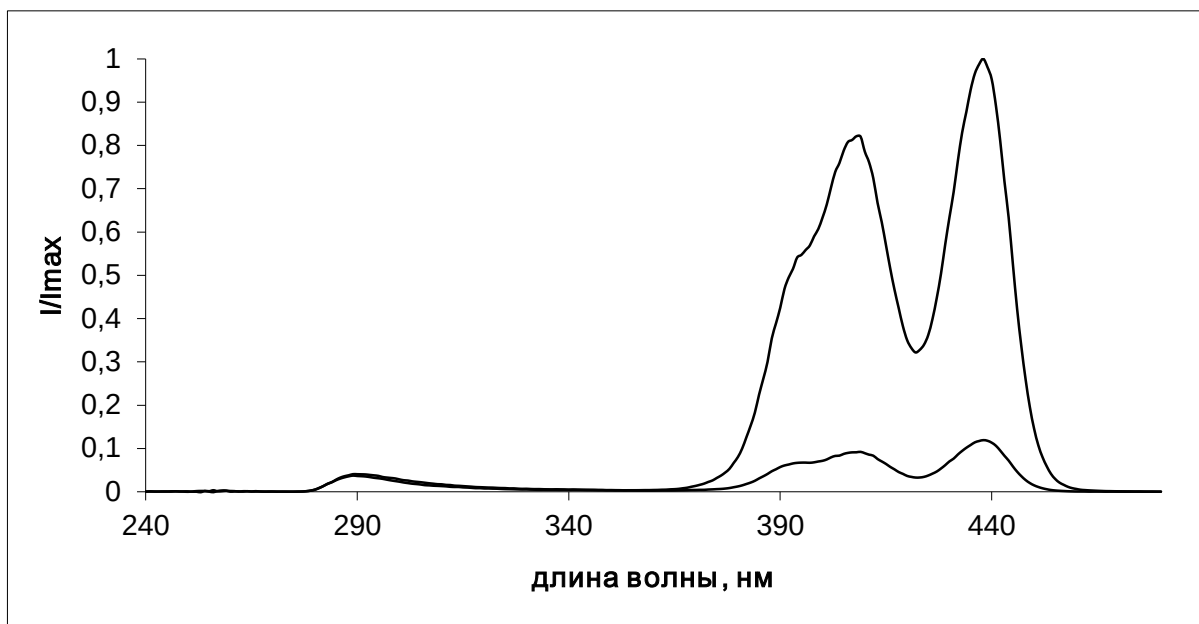


Рисунок 12 - Сводный спектр люминесценции растворов перилена в бензоле при различных концентрациях

Перилен люминесцирует в длинноволновой области (рисунок 12). Два близких максимума расположены при значениях длин волн, характерных для окисленных структур, 405нм и 435нм с преобладанием последнего.

Коронен обладает тремя не разделившимися максимумами (рисунок 13) при следующих длинах волн: 360 – 380нм, 385нм, 405нм с постепенным снижением интенсивности.

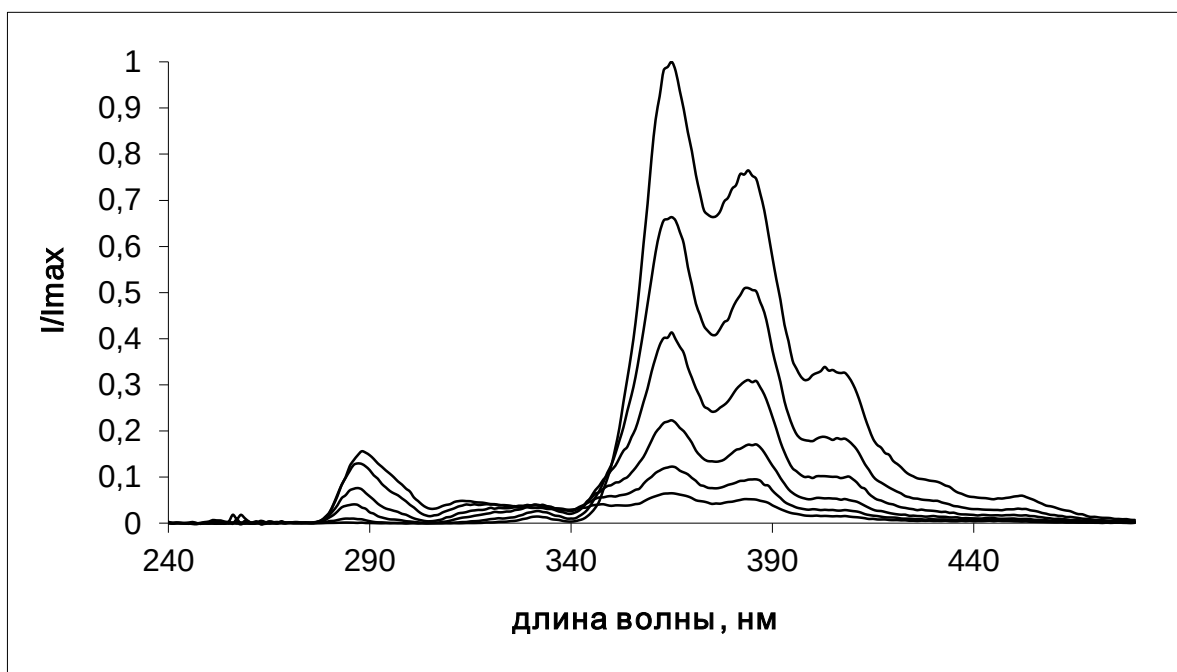


Рисунок 13 - Сводный спектр люминесценции растворов коронена в бензоле при различных концентрациях

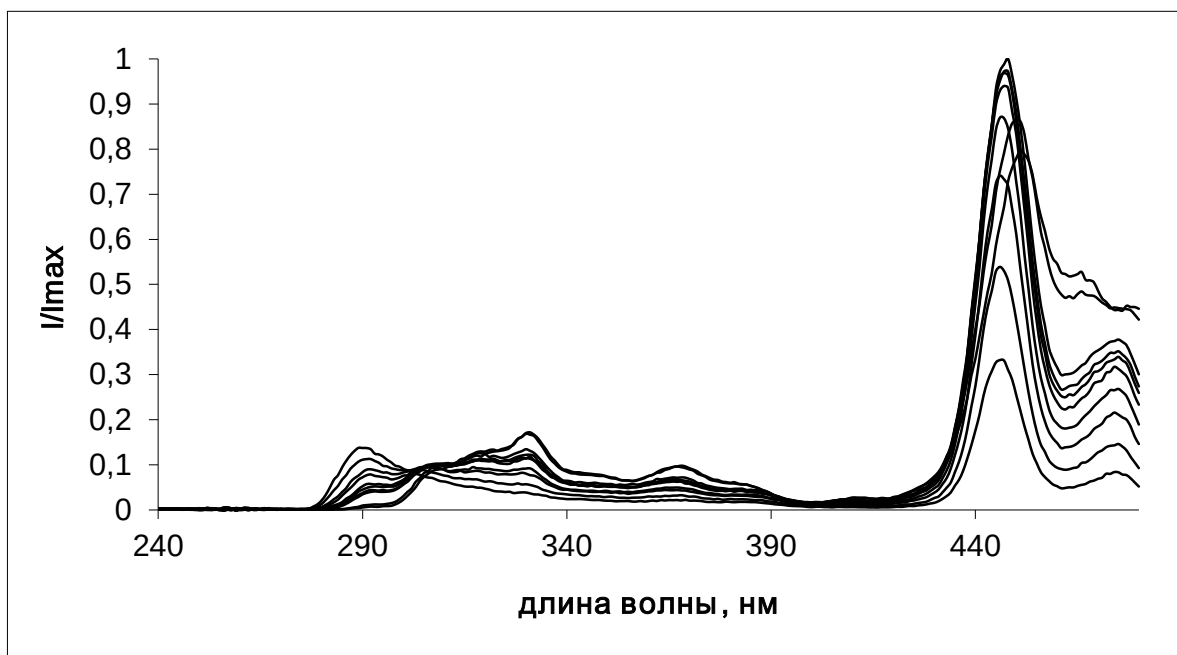


Рисунок 14 - Сводный спектр люминесценции растворов нафтацена в бензоле при различных концентрациях

У нафтацена (рисунок 14) максимумы люминесценции смещены в длинноволновую область. При этом наибольшей интенсивностью обладает

максимум при длине волны 445нм, менее интенсивный расположен на длине волны 475нм.

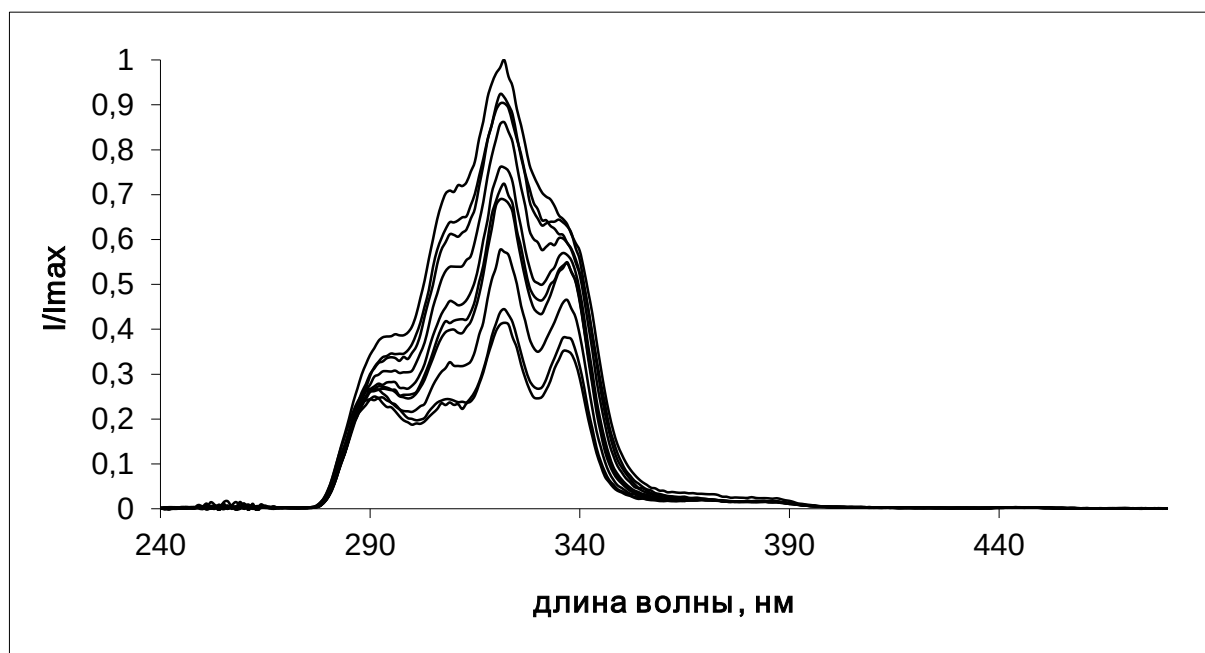


Рисунок 15 - Сводный спектр люминесценции растворов пирена в бензоле при различных концентрациях

Три максимума люминесценции пирена (рисунок 15) не разделены полностью, вершины этих максимумов расположены в интервалах длин волн: 305 – 310нм, 320нм, 340 – 345нм с преобладанием максимума при 320нм.

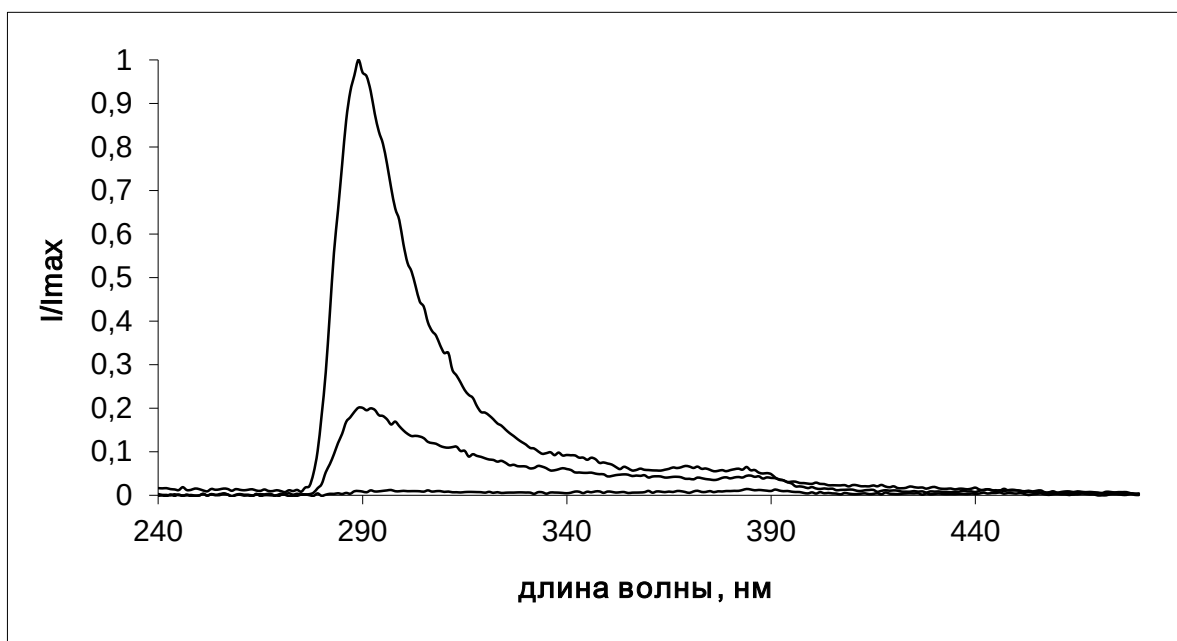


Рисунок 16 - Сводный спектр люминесценции растворов толуола при различных концентрациях

Толуол обладает максимумом в самой коротковолновой области из всех проанализированных ароматических углеводородов (рисунок 16), 280 – 290 нм. Это связано со строением молекулы толуола, она содержит всего одно бензольное кольцо и наименьшую молярную массу.

Данные анализа ароматических углеводородов дают основание сделать вывод о смещении максимума люминесценции в зависимости не только от числа конденсированных бензольных ядер в молекуле углеводорода, как это отмечали многие исследователи [105, 106] но и от вида сочленения. Так, максимумы люминесценции линейно-аннелированного нафтацена, содержащего 4 бензольных кольца, расположены в гораздо более длинноволновой области, чем максимумы люминесценции коронена, содержащего семь бензольных колец, но имеющего периконденсированную структуру.

Таблица - Характерные длины волн максимумов люминесценции полициклических ароматических углеводородов

Длина волны, нм ПАУ	280 - 290	305 - 310	320	340 - 345	360 - 380	385	405	435	445	475
Толуол	+++					+				
Антрацен		+		++ +	++					
Фенантрэн		++		++ +	++	++				
Хризен		+		++ +	+++					
Пирен		++	+++	++						
3,4 Бензпирен				++ +	+++		+			
Коронен					+++	++	+			
Перилен							++	+++		
Нафтацен									+++	++

Обозначения в таблице:

+ – слабая интенсивность люминесценции;

++ – средняя интенсивность люминесценции;

+++ – сильная интенсивность люминесценции.

Таким образом, установлено, что максимумы 330 и 380 нм соответствуют конденсированным полиароматическим углеводородам, а максимум 300 нм – моноароматическим структурам [107].

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

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x-x_c)^2 + \omega^2} \quad (26)$$

где y – значение функции в точке максимума (высота спектрального максимума);

$$H = y - y_0$$

x_c – 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:

$$A = \frac{H \cdot \pi \cdot \omega}{2} \quad (27)$$

Проведенное разложение спектров позволило выявить длины волн люминесценции основных спектральных максимумов и их интегральные интенсивности [93].

Уже по визуальному сличению спектров заметно увеличение интенсивностей максимумов люминесценции в длинноволновой области спектра и снижение интенсивности максимумов в коротковолновой области с уменьшением размера фракций почвы.

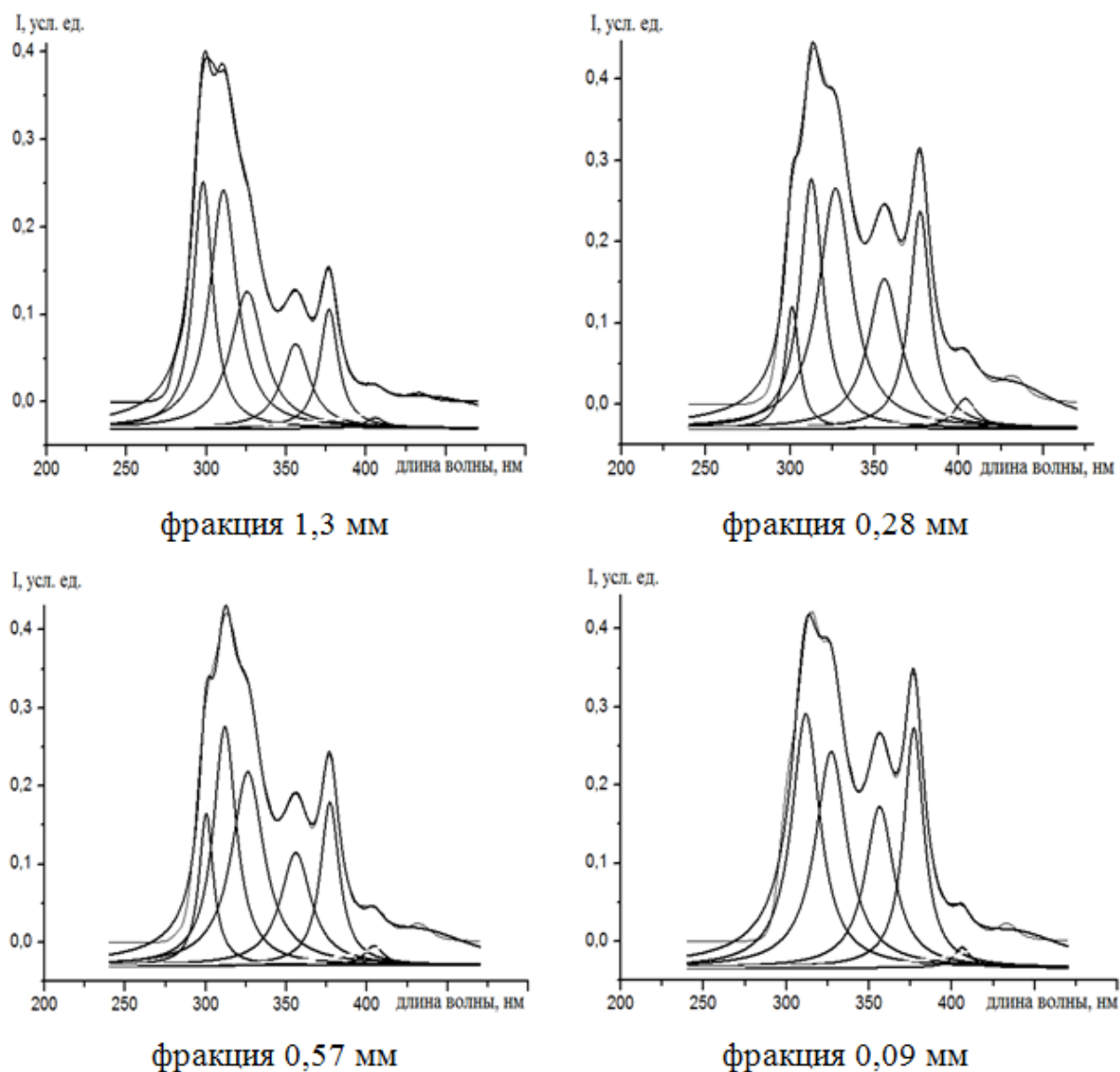


Рисунок 43 – Спектры люминесценции экстрактов различных гранулометрических фракций почвы, загрязненной бензином

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 (рисунок 44).

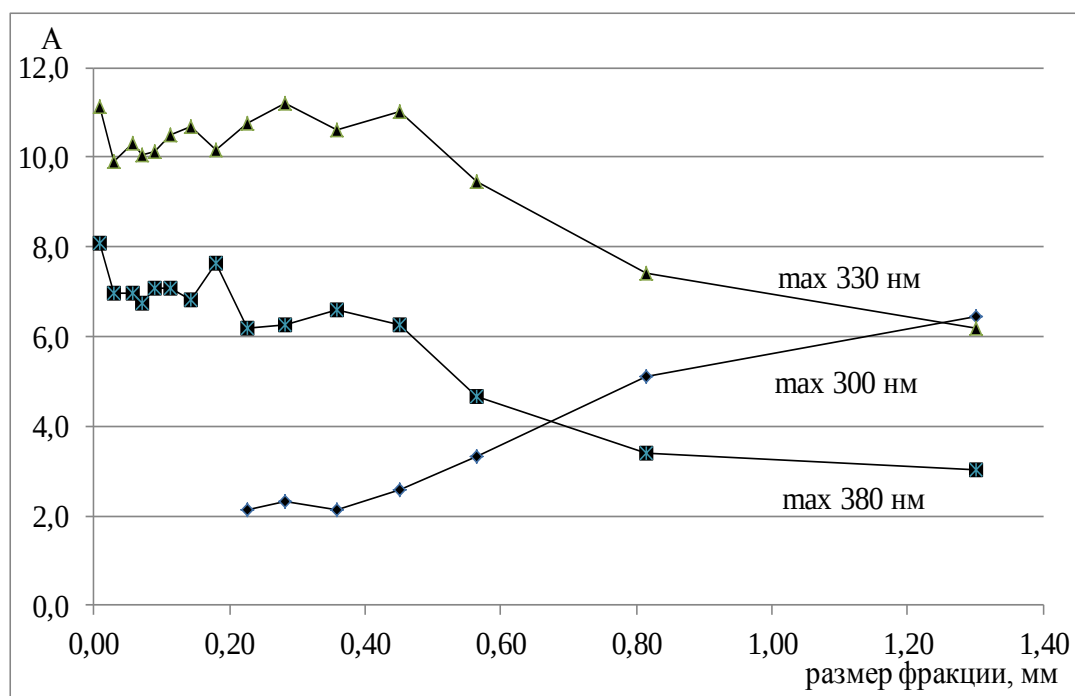


Рисунок 44 – Динамика изменения площади спектральных максимумов (A) в спектрах люминесценции экстрактов почв, загрязненных бензином, в зависимости от гранулометрического размера фракций почв

Для рассматриваемых спектральных максимумов построены регрессионные зависимости площадей максимумов от гранулометрического размера фракции почв (рисунки 43, 44) [108]. Зависимость площади спектрального максимума 330 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв описывается убывающей функцией Больцмана:

$$y = 6,3 + \frac{10,7 - 6,3}{1 - \exp\left(\frac{x - 0,7}{0,09}\right)} \quad (28)$$

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.

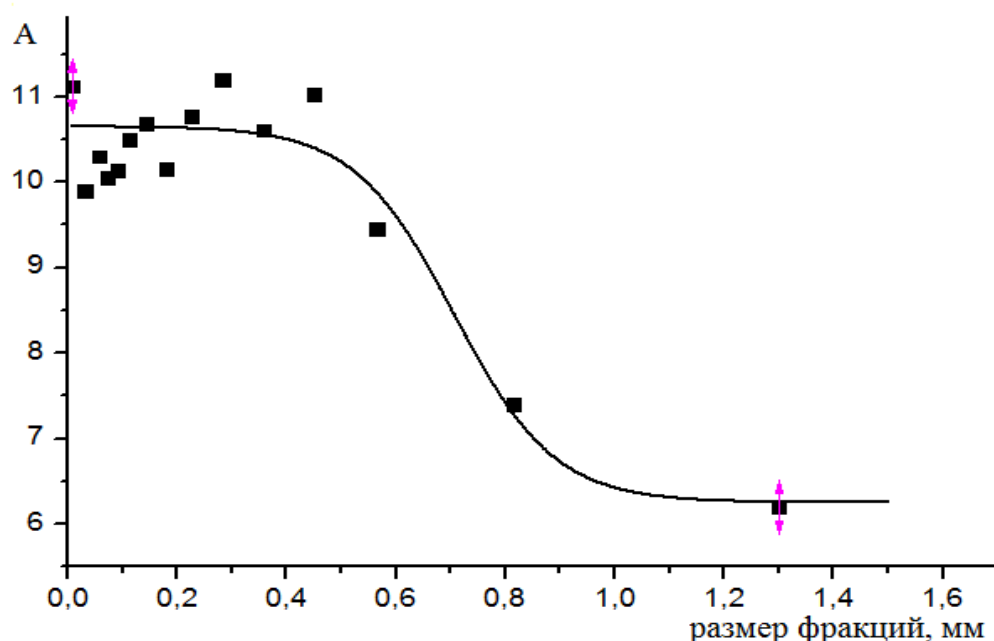


Рисунок 45 – Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 330 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

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

$$y = 3,0 + \frac{7,2-3,0}{1-\exp\left(\frac{x-0,5}{0,13}\right)} \quad (29)$$

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.

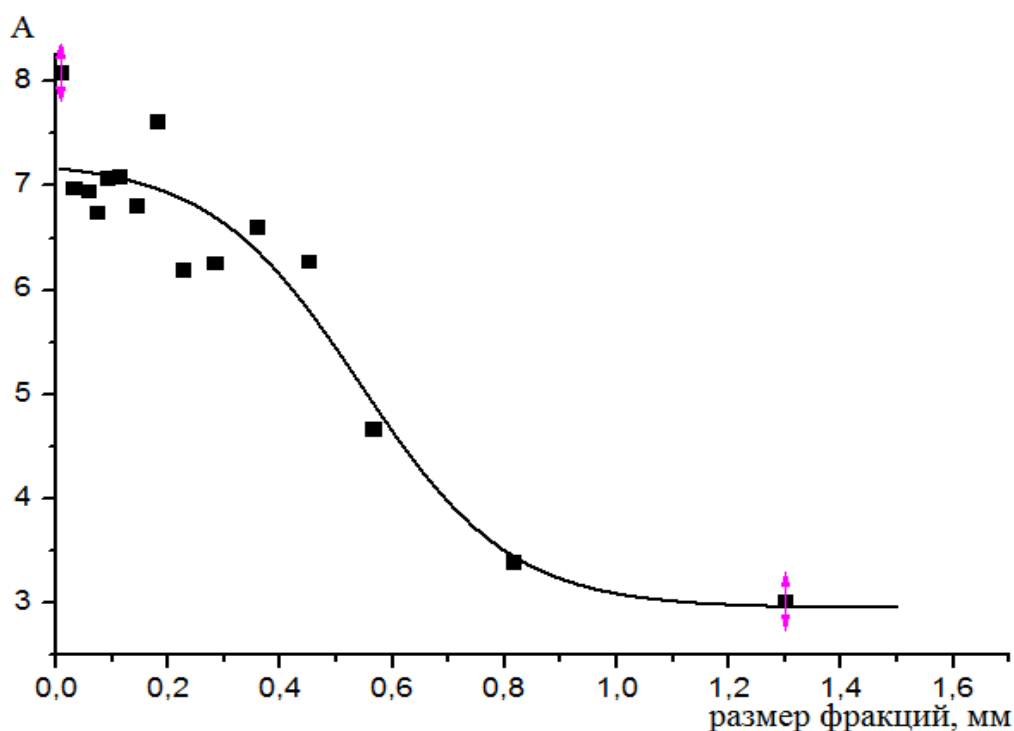


Рисунок 46 – Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 380 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

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

$$y = 6,5 + \frac{2,0 - 6,5}{1 - \exp\left(\frac{x - 0,7}{0,14}\right)} \quad (30)$$

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.

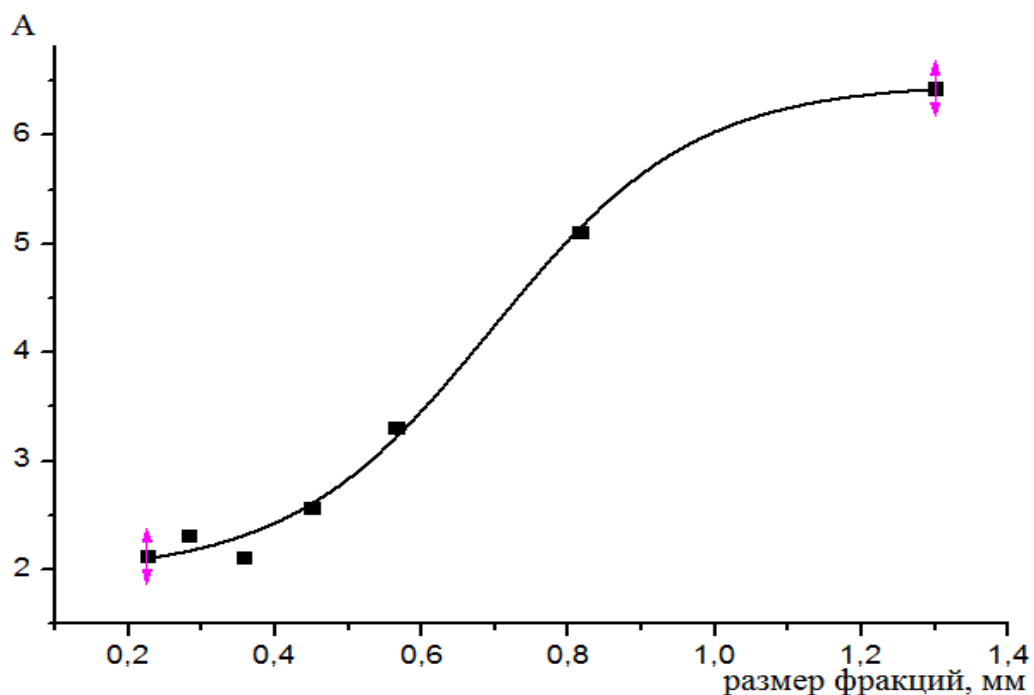


Рисунок 47 – Регрессионная зависимость площади спектрального максимума 300 нм в спектре экстракта почвы, загрязненной бензином, от гранулометрического размера фракции почв

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 $0,5 \div 0,7$ 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, составляющих 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 [51, 109].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы, протекающие при попадании нефтяных углеводородов в почву, создают сложности при решении задач достоверной идентификации источников нефтяных загрязнений, для решения которых требуется применение относительных методов обработки аналитической информации, основанных на определении характеристических отношений и регрессионных зависимостей между компонентами нефтепродуктов и свойствами почв.

Оценивая чрезвычайные ситуации (ЧС) нефтяного загрязнения, следует обращать особое внимание на процессам взаимных переходов загрязнений между элементами природной среды, в частности между различными фазами почвенного покрова. Важнейшими показателями загрязнения почвенного покрова являются показатели перехода вредных веществ из почвы в сельскохозяйственную продукцию (транслокационный показатель вредности), в воду (миграционный водный показатель вредности), в атмосферу (миграционный воздушный показатель вредности). Их определение основано на предельно допустимых концентрациях вредных веществ в продуктах питания, в водоемах различного назначения, в воздушной среде. Практически отсутствуют методики определения вредности, основанные на изучении химического состава загрязнений в различных фазах почв.

Имеется насущная необходимость разработки методики прямого изучения количества и состава нефтепродуктов, содержащихся в фазах почвенного покрова, включая биомассу растений при их загрязнении нефтепродуктами,.

В настоящей работе предложена методика изучения миграционных изменений количества и состава нефтяного загрязнения в различных фазах почвенного покрова на основе молекулярного спектрального анализа.

Методика позволяет расширить набор критериев экологической оценки состояния сопредельных природных сред.

Совместное использование двух спектральных методов позволяет определять количественное содержание нефтепродуктов в природных средах при разных концентрациях, в том числе и при концентрациях существенно ниже уровня ПДК. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении биоценозов, критерии экологической безопасности которых намного жестче, чем для других природных сред. Предлагается оценивать долю загрязненной основной сельскохозяйственной продукции не только в % от общего объема, но и в количестве и составе, содержащихся в биомассе загрязняющих веществ, таких как нефтепродукты и полициклические ароматические углеводороды.

В 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.

Основные выводы по работе сводятся к следующему.

1. Разработана методика изучения процессов перераспределения нефтепродуктов в различных фазах почвенного покрова, включающая стандартный метод определения фитотоксичности в сочетании со спектральным анализом экстрактивных компонентов природных сред.

2. Впервые проведено прямое изучение изменения качественного состава нефтепродуктов при их миграции между фазами почв. Совместное использование двух спектральных методов дает возможность определять валовое содержание нефтепродуктов и их групповой состав при разных концентрациях. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении биоценозов, для которых критерии отнесения к ЧС намного жестче, чем для других природных сред.

3. Построена регрессионная модель зависимости параметров состава нефтяного загрязнения от физических факторов природной среды. Установлено, что с увеличением крупности частиц, составляющих твердую фазу почвенного покрова, уменьшается способность к нефтенасыщению, а также снижается доля наиболее токсичных полиароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
2. Григорьев А.Ю. Экологические проблемы российского нефтяного сектора [Электронный ресурс]. <http://www.forest.ru/rus/problems/oil/index.html> (дата обращения: 05.12.2010).
3. Якуцени С.П., Галишев М.А., Крыза И. Оценка загрязненности грунтовых вод нефтепродуктами в районе ликвидируемого аэродрома ВВС СССР (г. Бжег, Польша) /Вестник СПб университета, серия Геология и География, 1994, Вып. 2. -С. 933-937.
4. ГОСТ 27593-88 (2005) Межгосударственный стандарт. Почвы. Термины и определения. М. Стандартинформ. 2005.
5. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. Министерство здравоохранения СССР. Главное санитарно-эпидемиологическое управление. Москва, 1987.
6. Левич А.П., Булгаков Н.Г., Максимов В.Н. Теоретические и методические основы технологии регионального контроля природной среды по данным экологического мониторинга. М.: НИА-Природа. 2004. 271 с.
7. Абакумов В.А., Сущеня Л.М. Гидробиологический мониторинг пресноводных экосистем и пути его совершенствования // Экологические модификации и критерии экологического нормирования. Труды международного симпозиума. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С.41-51.
8. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома. М., 1989. Lynch. P.F., Brown Ch.W. Identifying Source of Petroleum by Infrared Spectroscopy. Environ Sci. Technol., 1973, V. 7, N 13, p. 1123 - 1127.

9. ГОСТ. 17.4.3.06-86 – «Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ».

10. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве (по состоянию на июль 2011 года). [Электронный ресурс] <http://www.bestpravo.ru/sss/eh-normy/f3r.htm>

11. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. 442 с.

12. ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. (взамен гигиенических нормативов «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве» № 6229-91 и ГН 2.1.7.020-94 (дополнение 1 к № 6229-91)).

13. Ван-Нес К. Анализ и состав тяжелых фракций нефти. //Химия углеводородов нефти. Т.1. – Л.: Гостоптехиздат. 1958. - С. 363-397.

14. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. –М.: Мир, 1982. – 704 с.

15. Хаустов А.П., Редина М.М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006. 552 с.

16. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М., 1992.

17. ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения». Госстандарт, М., 1983.

18. Добровольский, Г.В. Почвы. Энциклопедия природы России. / Г.В. Добровольский, Б.В. Шеремет, Т.В. Афанасьева. - М.: «АВФ», 1998. – 368 с.

19. Левич А.П., Булгаков Н.Г., Рисник Д.В., Максимов В.Н. Биоиндикация, экологическая диагностика и нормирование в методах

мониторинга пресноводных экосистем. [Электронный ресурс]
<http://ecograde.bio.msu.ru/library/articles/levich%20s-p.pdf>.

20. Методические указания по качественному и количественному определению канцерогенных полициклических углеводородов в продуктах сложного состава № 1423-76 от 12.05.76. М., 1976.

21. Методические указания по отбору проб из объектов внешней среды и подготовка их для последующего определения канцерогенных полициклических ароматических углеводородов: № 1424-76 от 12.05.76.

22. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочник. М.: Химия, 1989.

23. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК): № 3210-85 от 01.02.85 /МЗ СССР. М., 1985.

24. ОСТ 26204-84, 28213-84 «Почвы. Методы анализа».

25. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК): № 2546 от 30.04.82 /МЗ СССР. М., 1982.

26. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве: СанПиН 42-128-1433-87 /МЗ СССР. М., 1988.

27. Определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления: Сб. МУК 4.1.1061-4.1.1062-01. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001.

28. ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

29. ГН 2.1.5.2280-07. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»
Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03.

30. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. ГОСТ Р ИСО 22030-2009, М. Стандартинформ. 2010.
31. Антипов М.А., Голицын М.С. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах и грунтах зоны аэрации / Геоэкологические исследования и охрана недр. Обзорная информация. Выпуск 2. М. Геоинформцентр. 2002.
32. ГОСТ 17.4.3.03-85 - «Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».
33. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома. М., 1989.
34. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. (Издание 2005 г.).
35. Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-2012). ПНД Ф 16.1:2.21-98 (издание 2012).
36. Другов Ю. С., Родин А. А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.- 424 с.
37. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. - СПб.: Теза, 2001. -624 с.
38. Воронцов А.М., Никанорова М.Н. Развитие гибридных методов анализа в контроле окружающей среды /Инженерная экология. Вып 3, 1996. – с.93-109.
39. Галишев М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций / Под ред. В.С. Артамонова. СПб.: СПб институт ГПС МЧС России, 2004. 166 с.

40. Дементьев Ф.А., Галишев М.А. Количественное перераспределение полиароматических углеводородов в почвах различного механического состава как критерий динамики нефтяных загрязнений / Проблемы управления рисками в техносфере: научно-аналитический журнал. - 2011. - № 4(20). - С. 11-16.

41. Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. Идентификационные признаки нефтей в индивидуальном составе полиароматических углеводородов / Надзорная деятельность и судебная экспертиза в сфере безопасности. – 2011. – №3.

42. Галишев М.А., Шарапов С.В., Тарасов С.В., Пак О.А. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инициаторов горения в автотранспортных средствах и объектах городской среды / Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 4.

43. Пак О.А. Способ оценки влияния объектов автотранспортной инфраструктуры на возможность возникновения чрезвычайных ситуаций / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.т.н., СПб. 2007. 24 с.

44. Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения / Проблемы управления риском в техносфере. – 2011. – № 4.

45. Дементьев Ф.А. Полиароматические углеводороды как критерий динамики нефтяных загрязнений и возникновения чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.т.н., СПб. 2011. 24 с.

46. Руководство по мониторингу нефти и растворенных и диспергированных нефтяных углеводородов в морских водах и на пляжах. //Справочники и руководства ЮНЕСКО. 1984. №13. 34 с.

47. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: «Химия». 1984.– 448 с.

48. Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography. Annual Book of ASTM Standards. ASTM D3328 - 78.

49. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью, Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, № 241 от 02.08.94., Москва, 1994. 77 с.

50. 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 [Электронный ресурс] / Электронный научный журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России», vestnik.igps.ru. - 2013. – № 2.,

51. Панжин Д.А., Сивенков А.Б., Галишев М.А. Изучение критических явлений, возникающих при распространении нефтяных загрязнений по почвенному слою [Электронный ресурс] / Электронный научный интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности», № 3, 2011.

52. Золотов Ю.А. Скрининг массовых проб /Журнал аналитической химии, 2001. –Т. 56. -№ 8. С. 794.

53. Музалевский А.А., Никанорова М.Н., Подшилкина Е.П. Информационное обеспечение идентификации виновников загрязнений поверхностных вод нефтепродуктами. //Экологическая химия. 1996, т.5, вып.4. С. 255-260.

54. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.

55. РД 52.18.344-93. Методика выполнения измерений интегрального уровня загрязнения почвы техногенных районов методом биотестирования: Методические указания.

56. Булгаков Н.Г. Контроль природной среды как совокупность методов биоиндикации, экологической диагностики и нормирования //

Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзорная информация. ВИНТИ. 2003. № 4. С. 33–70.

57. Бызов Б.А. Зоомикробные взаимодействия и функционирование почв /М.: ГЕОС, 2005. – 213 с.

58. Маячкина Н.В., Чугунова М.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Биология, 2009, № 1, с. 84–93.

59. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: Учеб. пос. / Под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. М.: Академия, 2007. 288 с.

60. Методика определения токсичности почвы и донных осадков по хемотаксической реакции инфузорий. ПНД ФТ 16.2:2.2-98. М., 1998. 12 с.

61. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. ФР.1.39.2001.00283. М.: Акварос, 2001. 47 с.

62. Селивановская С.Ю., Латыпова В.З. Создание тестсистемы для оценки токсичности многокомпонентных образований, размещаемых в природной среде // Экология. 2004. № 1. С. 21–24.

63. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости це- риодафний. ФР.1.39.2001.00282. М.: Акварос, 2001. 51 с.

64. Бакина Л.Г., Бардина Т.В., Маячкина Н.В. и др. К методике фитотестирования техногенно загрязненных почв и грунтов // Мат. Межд. конф. «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». Апатиты, 31 августа – 3 сентября 2004 г. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. Ч. 1. С. 167–169.

65. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. М.: Протектор, 2001. 304 с.

66. Критерии отнесения отходов к классам опасности для окружающей природной среды. Приказ МПР РФ № 511 от 15.06.2001. 13 с.
67. Куделин В.М., Тимошенко Г.А., Толстихина В.С. Токсикологическая оценка сточных и дренажных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината // Экология. 2004. № 1. С. 74–76.
68. Воробейник Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Е. Экологическое нормирование техногенных загрязнений. Екатеринбург: Наука, 1994. 280 с.
69. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. ГН 2.1.7.2511-09.
70. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.- 270 с.
71. Инструкция по определению и возмещению вреда (ущерба), причиненного в результате деградации, загрязнения и захламления земель. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Госкомитет РФ по ресурсам и землеустройству. М., 1998. 35 с.
72. Федотов Г.Н. Образование коллоидных частиц как обязательная стадия фазовых превращений веществ // Лесной вестник. 2004. — №1.
73. Почвоведение. Учеб. для ун-тов. В 2 ч./Под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. Ч. 1. Почва и почвообразование / Г. Д. Белицина, В. Д. Васильевская, Л. А. Гришина и др. — М.: Высш. шк., 1988. 400 с.
74. Качинский Н. А., Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения, М., 1958.
75. Теории и методы физики почв / Под ред. Е.В. Шеина и Л.О. Карпачевского. — М.: «Гриф и К», 2007.
76. Розанов Б.Г. Морфология почв: Учебник для высшей школы. — М.: Академический Проект, 2004.
77. Шеин Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. - 432 с.

78. Мартынова Н. А. Химия почв: органическое вещество почв : учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.
79. Почвы. Методы определения органического вещества. ГОСТ 26213-91. М. Издательство стандартов. 1992.
80. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения. М. Наука. 1987. 348 с.
81. Орлов Д.С. Химия почв: учебник. М. Издательство Московского университета. 1985. 376 с.
82. ГОСТ Р ИСО 22030-2009, Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. М. Стандартиформ. 2010.
83. Фаргиев М.А. Экспертная оценка степени неблагополучия территорий путем исследования количества и состава нефтепродуктов в биомассе растений / Совершенствование деятельности по расследованию преступлений: уголовно-правовые, уголовно-процессуальные и криминалистические аспекты: материалы Всероссийской межведомственной научно-практической конференции. Псковский юридический институт ФСИН. 21-22 мая 2013 г. г. Псков. 2013.
84. Фаргиев М.А., Галишев М.А., Щербаков О.В. Анализ состояния почвенного покрова на объектах нефтегазового комплекса по результатам изучения перераспределения нефтяного загрязнения между сопредельными природными средами / Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере». 2013. № 3.
85. Почвы. Методы определения органического вещества. ГОСТ 26213-91. М. Издательство стандартов. 1992.
86. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. ГОСТ 26212-91. М.: Издательство стандартов, 1992.

87. Процессы и аппараты химической промышленности, под ред. П.Г. Романкова, Л., 1989.
88. Розанов Б.Г. Морфология почв: Учебник для высшей школы. — М.: Академический Проект, 2004.
89. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Гришин В.В. Химмотология горючесмазочных материалов. НПИКЦ, 2007. — 488 с.
90. Фаргиев М.А., Галишев М.А. Системный анализ перераспределения нефтяного загрязнения между природными средами / Научный журнал «Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности». 2014. № 1.
91. Фаргиев М.А., Галишев М.А. Спектральный анализ изменений качественного состава нефтяных загрязнений, при их миграции в элементах природной среды / Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере». 2015. № 2.
92. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. (Издание 2005 г.).
93. 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 [Электронный ресурс] / Электронный научный журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России», vestnik.igps.ru. — 2013.
94. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета «Origin» / М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. — 136 с.
95. Поликарпов В.М., Ушаков И.В., Головин Ю.М.. Современные методы компьютерной обработки экспериментальных данных: учебное пособие / Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. — 84 с.

96. Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-2012). ПНД Ф 16.1:2.21-98 (издание 2012)

97. Дементьев Ф.А., Галишев М.А. Количественное перераспределение полиароматических углеводородов в почвах различного механического состава как критерий динамики нефтяных загрязнений / Проблемы управления рисками в техносфере : научно-аналитический журнал. - 2011. - № 4(20). - С. 11-16.

98. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест Методические указания. МУ 2.1.7.730-99. М. Минздрав Росси.1999.

99. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: Учебно-методическое пособие / сост. О.В. Гагарина. / Ижевск: Издательство «Удмуртский университет». - 2012. - 199 с.

100. Радченко С.Г. Методология регрессионного анализа: Монография. —К.: «Корнийчук», 2011. — 376 с.

101. Галишев М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций (монография) /Под ред. В.С. Артамонова. -СПб.: СПб Институт ГПС МЧС России, 2004. -166 с.

102. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.- М.: «Химия», 1987. 304 с.

103. Карякин А.В., Галкин А.В. Флуоресценция водорастворимых компонентов нефтей и нефтепродуктов, формирующих нефтяное загрязнение вод. //Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, № 11. С. 1178-1180.

104. Галишев М.А., Шарапов С.В., Тарасов С.В., Пак О.А. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инициаторов горения в автотранспортных средствах и объектах городской среды / Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 4.

105. Пак О.А. Способ оценки влияния объектов автотранспортной инфраструктуры на возможность возникновения чрезвычайных ситуаций / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.т.н., СПб. 2007. 24 с.
106. Пожарно-техническая экспертиза: Учебник / М.А. Галишев, Ю.Н. Бельшина, Ф.А. Дементьев и др. СПб.: СПб университет ГПС МЧС России, 2014. 352 с.
107. Куршева А.В., Литвиненко И.В., Петрова В.И., Галишев М.А. Спектрофлуориметрическое изучение ароматических углеводородов в донных отложениях и водной толще западного сектора арктического региона / Океанология. 2009. Т. 49. № 5. С. 707-714.
108. Фаргиев М.А., Галишев М.А. Бельшина Ю.Н. Регрессионная модель зависимости параметров перераспределения нефтяного загрязнения между различными элементами природной среды от внешних факторов [Электронный ресурс] / Научный электронный журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России», vestnik.igps.ru. 2015. № 2.
109. Давиденко М.В., Панжин Д.А., М.А. Галишев Использование перколяционных моделей для описания нефтяного загрязнения почвенных отложений / Проблемы управления риском в техносфере. 2011, № 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника ФГБОУ ВПО
Санкт-Петербургский университет ГПС
МЧС России по учебной работе

доктор педагогических наук,
профессор Баскин Ю.Г.

«*10* *сентября* 2015г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования адъюнкта факультета подготовки кадров высшей квалификации Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России Фаргиева М.А. на тему: «Методика изучения перераспределения нефтяного загрязнения в фазах почв при анализе чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса» в учебный процесс.

Комиссия в составе:

председателя – начальника кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз, к.т.н., доцента Бельшиной Ю.Н.

членов комиссии

- профессора кафедры, д.т.н., профессора Моторыгина Ю.Д.,

- доцента кафедры, к.т.н. Дементьева Ф.А.

составила настоящий акт в том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Фаргиева М.А., а именно методика исследования количественного и качественного состава нефтепродуктов при их перераспределении в фазах почв и характер изменений качественного состава нефтепродуктов при их миграции между фазами почв внедрены в учебный процесс кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз.

Предлагаемая автором методика используется в учебно-методическом обеспечении дисциплины «Пожарно-техническая экспертиза».

Председатель комиссии
начальник кафедры
к.т.н., доцент

Бельшина Ю.Н.

Члены комиссии:
профессор кафедры КиИТЭ,
д.т.н., профессор

Моторыгин Ю.Д.

доцент кафедры КиИТЭ,
к.т.н.

Дементьев Ф.А.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ
по Ленинградской области
подполковник внутренней службы
Р.Ш. Бибарсов

«3» сентября 2015 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования адъюнкта факультета подготовки кадров высшей квалификации Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России старшего лейтенанта внутренней службы Фаргиева М.А. на тему: «Методика изучения перераспределения нефтяного загрязнения в фазах почв при анализе чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса» в практическую деятельность ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Ленинградской области».

Комиссия в составе:

Председатель – начальник ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Ленинградской области подполковник внутренней службы Бибарсов Р.Ш.

Члены комиссии – заместитель начальника ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Ленинградской области подполковник внутренней службы Кощеев М.А., кандидат химических наук, старший инженер сектора исследовательских и испытательных работ в области пожарной безопасности капитан внутренней службы Охотников М.А., старший эксперт сектора судебных экспертиз ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Ленинградской области капитан внутренней службы Змиенко Д.В.

составила настоящий акт в том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Фаргиева М.А., а именно результаты прямого изучения качественного состава нефтепродуктов при их миграции между природными средами для прогнозирования типа ЧС и регрессионная модель зависимости параметров состава нефтяного загрязнения от

физических факторов природной среды внедрены в практическую деятельность ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Ленинградской области».

Внедрение разработанной методики криминалистического исследования количественного содержания нефтепродуктов в почвенных отложениях и биосредах позволяет повысить достоверность установления причин ЧС на объектах нефтегазового комплекса. Методика криминалистического исследования количественных и качественных характеристик нефтепродуктов в веществах и материалах может быть использована для проведения наблюдений за безопасностью сооружений на объектах нефтегазового комплекса.

Председатель комиссии

Начальник ФГБУ СЭУ ФПС
ИПЛ по Ленинградской области
подполковник внутренней службы

Р.Ш. Бибарсов

Члены комиссии:

Заместитель начальника ФГБУ СЭУ ФПС
ИПЛ по Ленинградской области
подполковник внутренней службы

М.А. Кощеев

Кандидат химических наук,
старший инженер сектора исследовательских
и испытательных работ в области
пожарной безопасности ФГБУ СЭУ ФПС
ИПЛ по Ленинградской области
капитан внутренней службы

М.А. Охотников

Старший эксперт сектора
судебных экспертиз ФГБУ СЭУ ФПС
ИПЛ по Ленинградской области
капитан внутренней службы

Д.В. Змиенко