

**ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной
противопожарной службы МЧС России»**

На правах рукописи

Зайкин Руслан Григорьевич

**ОЦЕНКА УРОВНЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ПРИ
МОНИТОРИНГЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ**

**3.2.6. Безопасность в чрезвычайных ситуациях
(технические науки)**

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Королева Людмила Анатольевна**

Санкт-Петербург – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Анализ ЧС на объектах нефтегазового комплекса, связанных с нефтяным загрязнением почв	11
1.1. Характеристика ЧС нефтяного загрязнения почв	11
1.2. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на состояние почвенного покрова.....	22
1.3. Существующие методы нормирования нефтяного загрязнения почв	31
1.4. Анализ методов оценки загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами	40
Выводы по главе 1	45
Глава 2 Методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС	48
2.1. Выбор объекта и методов исследования	48
2.2. Обоснование используемых методов химико–аналитического обнаружения и изучения нефтяного загрязнения в ОС.....	51
2.2.1. Арбитражный ИК–спектроскопический метод определения содержания нефтепродуктов в почвах.....	52
2.2.2. Метод молекулярной люминесценции	62
2.3. Последовательность реализации методики обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС	68
Выводы по главе 2	70
Глава 3 Корреляционный анализ связей между результатами, получаемыми при изучении нефтяного загрязнения почв различными методами.....	72
3.1. Исследование силы линейной связи с использованием коэффициента корреляции Пирсона	72
3.2. Обнаружение выбросов в полученной прогностической регрессионной модели.....	81
3.3. Исследование силы связи с использованием коэффициента ранговой корреляции Спирмена	83

Выводы по главе 3	88
Глава 4 Метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на объектах нефтегазодобывающей промышленности при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов	90
4.1. Вероятностно–статистические модели обработки результатов аналитических исследований	90
4.2. Обработка результатов аналитических определений с использованием бета распределения	97
4.3. Обработка результатов аналитических определений с использованием логистической регрессии	101
4.4. Последовательность реализации метода оценки уровня нефтяного загрязнения на локальном участке территории объектов НГДП	110
Выводы по главе 4	112
Заключение	113
Список сокращений и условных обозначений	116
Список литературы	118
Приложение А. Таблицы полученных экспериментальных значений	136
Приложение Б. Протокол вычислительного эксперимента обоснования целесообразности использования плотности бета–распределение первого рода в качестве аппроксимирующей функции	141
Приложение В. Акты внедрения результатов диссертационной работы	142

Введение

Актуальность темы исследования. Добыча и переработка нефти сопровождается существенным негативным воздействием на окружающую среду (ОС), в значительной степени обусловленным загрязнением почвенного покрова. Попадание нефти и нефтепродуктов в почву приводит как к непосредственной ее деградации на участках разлива, так и к воздействию содержащихся в нефти веществ на другие компоненты ОС. Анализ статистических данных показывает, что количество аварий, сопровождающихся разливом нефти и нефтепродуктов на объектах нефтегазового комплекса (НГК), остается стабильно высоким. Чрезвычайные ситуации (ЧС), возникающие вследствие нефтяного загрязнения наземных экосистем, являются важнейшей проблемой на пути достижения устойчивого развития.

Проведение мониторинга ОС определяет возможность своевременного выявления и прогнозирования ЧС, связанных с попаданием нефтепродуктов в почву. Для его осуществления необходимо определить систему параметров, характеризующих состояние почвы, установить критерии и нормы техногенного воздействия и обеспечить возможность сопоставления с ними полученных экспериментальных данных. Однако в настоящее время научно обоснованные нормы содержания нефти и нефтепродуктов для почвы, как твердофазного элемента окружающей среды, не проработаны. В Российской Федерации (РФ) для почв установлено примерно 40 норм предельно допустимых концентраций (ПДК), около десяти из которых относятся к нефтепродуктам. Отсутствие подтвержденного значения ПДК валового содержания нефти и нефтепродуктов в почве существенно осложняет оценку, затрудняет мониторинг и прогнозирование ЧС, обусловленных нефтяным загрязнением.

Проблемы, возникающие при оценке уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами при мониторинге и прогнозировании ЧС, связаны со

спецификой и разнообразием почв, сложным составом загрязнителей, включающим вещества, являющиеся компонентами почв, особенностями рассеяния в ОС, отрицательным действием на живые организмы и другими причинами. В соответствии с ГОСТ 22.1.01–2023 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Мониторинг и прогнозирование. Основные положения» одним из ключевых элементов системы мониторинга и прогнозирования являются «научно обоснованные методы наблюдений, обработки данных, анализа ситуаций и прогнозирования».

Актуальной является решаемая в настоящем исследовании **научная задача** – разработка системы оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы поведения, обнаружения, оценки и нормирования содержания нефтепродуктов в почвах рассмотрены в работах Ю.А. Пиковского, М.А. Галишева, А.А. Околеловой, А.Н. Геннадиева, М.А. Глазовской, С.Я. Трофимова, Е.И. Ковалевой, I.N.William, J. Pinedo, R. Ibáñez, Z. Wang, C. Yang и других ученых. Труды Е.Л. Воробейчика, О.Ф. Садыкова, М.Г. Фарафонтова, Ю.Г. Пузаченко, Ю.А. Израэля, С.С. Щварца, В.Д. Федорова, А.П. Левича, М.Д. Гродзинского и др. посвящены разработке концепций нормирования состояния ОС и получения информации о возникновении ЧС. Значительный вклад в развитие методов практической экоаналитики и мониторинга ЧС, связанных с загрязнением ОС, принадлежит Ю.С. Другову, О.А. Шпигуну, А.В. Пирогову, О.Б. Рудакову, С.Н. Штыкову.

Анализ научных трудов в рассматриваемой области свидетельствует о наличии солидного теоретического и практического базиса для исследований, включающего выявленные закономерности миграции углеводородов нефти и нефтепродуктов в почвах, установленные принципы их определения, анализ воздействия на ОС. Однако вопросы оценки уровня загрязнения почв в результате аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в достаточной степени не изучены. Не установлены нормы валового содержания нефти и

нефтепродуктов в почве, существующие ПДК для отдельных компонентов нефти и нефтепродуктов не учитывают разнообразие почв и их особенности, в полной мере не проработаны критерии оценки экологической обстановки и информации о ЧС, связанных с загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами. Решение задачи оценки уровня нефтяного загрязнения на объектах нефтегазодобывающей промышленности (НГДП) должно осуществляться с учетом территориальных особенностей почв.

Тема диссертации соответствует паспорту специальности **3.2.6. Безопасность в чрезвычайных ситуациях (технические науки)**, в частности **п. 6.** «Разработка научных основ создания и совершенствования систем и методов прогнозирования и мониторинга источников чрезвычайных ситуаций»; **п. 21** «Разработка методов и систем мониторинга, прогнозирования и контроля процессов обеспечения безопасности в чрезвычайных ситуациях сопутствующих процессов, их документального обеспечения на всех стадиях».

Актуальность решения поставленной научной задачи определила выбор объекта, предмета и цели исследования.

Объект исследования: почвы, загрязненные нефтью и нефтепродуктами.

Предмет исследования: процессы, связанные с оценкой загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами при мониторинге ЧС.

Целью исследования является совершенствование методов наблюдений, обработки данных и анализа ситуаций для мониторинга ЧС, связанных с попаданием в почву нефти и нефтепродуктов.

Для достижения цели исследования были сформулированы следующие логически взаимосвязанные **задачи**:

- 1) разработать методику избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС;
- 2) провести экспериментальные исследования образцов почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, оценить сопоставимость результатов определения нефтяного загрязнения, полученных методом инфракрасной

спектроскопии (ИК–спектроскопии) и методом молекулярной люминесценции с использованием технологии скрининга при отборе проб;

3) разработать метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП с учетом полученных регрессионных зависимостей.

Научная новизна результатов исследования

1. Разработана методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС, в которую введен ранее не выделяемый этап установления фонового уровня содержания органических веществ в почвах, позволяющий учитывать их территориальные особенности.

2. Установлены не выявленные ранее регрессионные зависимости, связывающие результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв методами ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции, которые позволяют сопоставлять и прогнозировать результаты исследования почв, выполненные указанными методами.

3. Разработан метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП, позволяющий на основании введенных критериев классифицировать почвы по степени нефтяного загрязнения, выявлять ЧС, обусловленные аварийными разливами нефти и нефтепродуктов.

Теоретическая значимость работы:

раскрыты закономерности изменения устойчивости почвенной системы к загрязнению нефтью и нефтепродуктами;

установлены регрессионные зависимости между результатами, получаемыми при изучении нефтяного загрязнения почв методом ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции;

изучены и расширены возможности использования математического аппарата для выявления разливов нефти и установления критериев оценки уровня загрязнения почв и возникновения ЧС.

Практическая значимость работы:

обоснованы перспективные направления совершенствования системы оценки уровня опасного нефтяного загрязнения почв для территорий объектов НГДП для мониторинга и прогнозирования ЧС;

разработана и внедрена методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах для мониторинга ЧС;

разработан и внедрен метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв, позволяющий сравнивать участки территорий по уровню загрязнения углеводородными поллютантами и выделять новые разливы;

представлены предложения по созданию перспективной системы мониторинга и прогнозирования ЧС на основе установленных критериев оценки уровня нефтяного загрязнения почв.

Методы исследования включают теоретический анализ процессов оценки и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами; экспериментальные методы анализа почвенных систем с использованием технологии скрининга; вероятностно–статистические методы анализа, включая регрессионный, корреляционный анализ; наблюдение; метод индукции для формирования теоретических знаний и определения зависимостей между результатами наблюдения за нефтяным загрязнением почв, полученными различными методами.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС.

2. Регрессионные зависимости, связывающие результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв методами ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции.

3. Метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования подтверждается применением широко известных теоретических представлений о механизмах распространения углеводородов нефти и нефтепродуктов в почвах; согласованностью полученных результатов с результатами всемирно признанных отечественных и зарубежных научных школ; использованием сертифицированного оборудования, аттестованных методик обнаружения нефтепродуктов в почве. Достоверность результатов исследований обеспечивается объективной информационной базой данных о загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами, физических и химических свойствах составляющих их углеводородов, достоверными сведениями о ЧС, связанных с загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами.

Апробация результатов. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской научно–практической конференции с международным участием, посвященной 30–летию МЧС России «Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности» (Екатеринбург, Уральский институт ГПС МЧС России, 2020); при проведении Дней науки с международным участием, «Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности» (Екатеринбург, Уральский институт ГПС МЧС России, 2021); на Всероссийской научно–практической конференции «Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций» (Железногорск, Сибирская пожарно–спасательная академия ГПСЧС России, 2021); на XXXIV Международной научно–практической конференции «Предотвращение. Спасение. Помощь» (Москва, Химки, Академия гражданской защиты, 2024); на Международной научно–практической конференции (в рамках деловой программы межведомственных опытно–исследовательских учений сил и средств единой государственной системы предупреждения и ликвидации

чрезвычайных ситуаций в Арктической зоне Российской Федерации («Безопасная Арктика–2025», Мурманск, 2025).

Реализация результатов исследования. Представленные в диссертации результаты исследований внедрены в практическую деятельность ООО «Конкорд», Главного управления МЧС России по Псковской области.

Глава 1. Анализ ЧС на объектах нефтегазового комплекса, связанных с нефтяным загрязнением почв

1.1. Характеристика ЧС нефтяного загрязнения почв

Одной из важнейших проблем современности являются ЧС, возникающие вследствие загрязнения наземных экосистем нефтью и нефтепродуктами, что может происходить при разведке, добыче углеводородного сырья, в процессе переработки, транспортировки, хранения и использования нефти и продуктов ее переработки [1].

Загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами негативно влияют на геологическую среду, например, на поверхностный слой почвы, поверхностные и грунтовые воды, атмосферу. Нефтяные разливы подвергают опасности здоровье людей и ставят под угрозу существование целых экосистем [2,3].

Примеры крупных аварий, произошедших в РФ, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов и попаданием их в почву [4–8], представлены на Рисунках 1.1 – 1.3 в Таблице 1.1.



Рисунок 1.1 – Разлив нефтепродуктов на станции Кириши



Рисунок 1.2 – ЧС на перегоне станций Камешково – Новки–1



Рисунок 1.3 – Разлив дизельного топлива на территории ОАО «Норильско–Таймырская энергетическая компания»

Таблица 1.1 – Примеры крупных аварий, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов

Время аварии	Место	Описание аварии	Причины	Последствия и мероприятия
Август 2023 г.	г. Махачкала. Республика Дагестан	Пожар на складе автосервиса. Осуществлялось хранение примерно 100 т селитры. Произошел взрыв, 2 из 8 цистерн с топливом на автозаправочной	Не соблюдение требований пожарной безопасности	Безвозвратные потери составили 37 человек. Площадь пожара 600 м ² , мощность взрыва – приблизительно 35 т в тротиловом эквиваленте. Введен режим ЧС

Время аварии	Место	Описание аварии	Причины	Последствия и мероприятия
		станции сдетонировали		
Август 2023 г.	Станция Кириши, Ленинградская область (Рисунок 1.1)	Зафиксировано появление нефтепродуктов в полосе отвода железной дороги	Вследствие продолжительного дождя из промывочно–пропарочной станции, где осуществлялась подготовка цистерн под налив нефтепродуктов	В пробах почв выросла концентрация нефтепродуктов в 600 – 800 раз, увеличилось содержание свинца и кадмия. Площадь загрязнения около 2000 м ² . Выем грунта и обработка территории сорбентом. Объем нефтесодержащих отходов 9000 т
Ноябрь 2020 г.	Перегон станций Камешково – Новки–1, Владимирская область (Рисунок 1.2)	Сход секции локомотива и 35 цистерн с мазутом грузового поезда	Ошибки персонала	Погиб 1 человек, повреждено 300 м железнодорожного полотна и 3 опоры контактной сети. К ликвидации привлекались 96 чел., 27 ед. техники, в том числе от МЧС России – 42 чел., 13 ед. техники.
Июль 2020 г.	Поселок Тухард, Таймырский Долгано–Ненецкий муниципальный район, Красноярский край	Разгерметизация трубопровода	Ненадлежащее техническое обслуживание	Разлив около 44,5 т топлива, которое попало в водоемы общей площадью 572000 м ² . Ущерб 130 млн рублей. К ликвидации привлекались 345 человек, 145 ед. техники.
Май 2020 г.	ОАО «Норильско–Таймырская энергетическая компания», г. Норильск, Красноярский край (Рис. 1.3.)	Повреждение одного резервуара хранения дизельного топлива из–за просадки опор фундамента	Недостатки при проектировании строительстве, ненадлежащий контроль за эксплуатацией сооружений	Разлив 21000 т топлива. Экологический ущерб от аварии 146,1 млрд. руб. К ликвидации привлекались 743 чел. и 300 ед. техники, в том числе от МЧС России – 144 чел. и 17 ед. техники.
Март 2020 г.	Г. Находка (Приморский край)	Взрыв на складе котельной	Разгерметизация емкости с топочным мазутом	Разлив около 2,5 тыс. т мазута, Площадь загрязнения озера и прибрежной территории более 20 тыс. м ² . Введен режим ЧС. Работы по очистке завершились к маю 2020 г.

Время аварии	Место	Описание аварии	Причины	Последствия и мероприятия
Ноябрь 2015 г.	Порт Невельск, Сахалинская область	Повреждение корпуса	Выброс танкера «Надежда» на мель	Загрязнение акватории свыше 20 тыс. м ² и береговой полосы. Массовое уничтожение птиц.
Апрель 2012 г.	Месторождение имени Р. Требса, Ненецкий автономный округ	Не контролируемый выброс нефти. Высота фонтана до 25 м	Проведение работ на одной из разведочных скважин	Площадь загрязнения 42 тыс. м ² . Экономический ущерб 13,5 млн руб.
Январь 2010 г.	Нефтепровод «Восточная Сибирь – Тихий океан», Якутия	Разлив нефти	При проведении ремонтных работ произошел разрыв "рукава" в процессе слива нефти из трубы в специально сделанный котлован.	Длина разлива составила 2 км, ширина 1–10 км.
Ноябрь 2004 г.	Зиминский район Иркутской области	Разрыв магистрального нефтепровода Омск – Иркутск.		Разлив около 5000 т нефти. Площадь загрязнения – около 6 га. Вывезено около 2000 м ³ загрязненного грунта, завезено около 1500 м ³ чистой земли и перегноя
Ноябрь 2004 г.	Недалеко от г. Усолья–Сибирского в Иркутской области,	Разрыв магистрального нефтепровода Омск – Иркутск.	Несанкционированная врезка трубы на магистральном трубопроводе. Труба была плохо прикреплена к магистрали.	Вылилось на землю около 8 м ³ нефти. Площадь загрязнения около 30 м ² .
Июль 2003 г.	Ханты–Мансийский автономный округ, Ловинское месторождение нефти	Прорыв нефтепровода	Официально не озвучены	Вылилось около 10000 т нефти. Гибель животных и растительности.
Июль 2003 г.	Ненецкий автономный округ, Мусюршорское месторождение нефти	Разгерметизация нефтепровода	Несоблюдение техники безопасности, необеспечение надлежащего контроля за	Загрязнение распространилось примерно на 70 км. В воду попало более 150 м ³ нефтепродуктов. Загрязнена значительная

Время аварии	Место	Описание аварии	Причины	Последствия и мероприятия
			техническим состоянием нефтепровода	площадь тундры, пострадал растительный покров
Январь 2003 г.	Пензенская область, недалеко от г. Кузнецк	Прорыв трубы магистрального нефтепровода "Дружба" с последующим возгоранием	Нарушения технологии ведения ремонтных работ – взорвалась задвижка на трубопроводе.	Погиб 1 человек, 3 пострадали. Вылилось около 10000 т нефти. Площадь разлива 2000 м ² .
1997 г.	Самарская область	Разрыва трубопровода "Самара–Тихорецк"		Разлив 1500 т нефти. Содержание нефтепродуктов в протоках Волгоградского водохранилища превысило максимально допустимое значение в 10000 раз.
Август 1994 г.	Республика Коми, район г. Усинск	Авария на подземном нефтепроводе	Коррозия трубопровода, появление свищей вследствие нарушений при проектировании и строительстве, ненадлежащего технического обслуживания. Несоблюдение мер безопасности при эксплуатации	Вылилось от 100000 до 300000 т нефти. Попадание нефти в водоемы и в почву. Загрязнены территории, на которых проживало порядка 64000 человек. Авария занесена в Книгу рекордов Гиннеса как самый крупный разлив нефти на суше. Последствия устраняли около 15 лет.

Опасным фактором, возникающим при разлиии нефтепродуктов и способным привести к возникновению ЧС, является негативное воздействие на ОС. Нефтяное загрязнение по-разному воздействует на различные элементы природной среды. В воздушной среде и в водоемах загрязнение может рассеиваться под воздействием ветра, течений, атмосферных осадков и т.д. В то же время может сложиться ситуация, при которой содержание загрязняющих веществ (ЗВ), например, нефтепродуктов, в поверхностных водах не превышает установленные нормы. Однако изменение гидрологической ситуации (например, ветре. волнении) ведет к превышению допустимых значений содержания

нефтепродуктов. Такое развитие ситуации характерно, когда ЗВ накапливаются в твердофазных элементах ОС, таких как почвы, донные отложения. В этом случае часть подвижных соединений нефти может переходить в состав атмосферы или гидросферы и затем переноситься водными и воздушными потоками в зоны аккумуляции.

При катастрофе, произошедшей в 2010 году на буровой платформе British Petroleum, в Мексиканский залив попало от 500 до 800 тысяч баррелей нефти. Спустя год, согласно официальному заявлению главы British Petroleum Р. Дадли «более 99 % залива открыто для рыбного промысла, а исследования показывают, что морепродукты в нем безопасны для употребления в пищу». Однако независимыми учеными были обнаружены нефтяные пятна, в том числе подводные, одно из которых имело размеры 35 км на 1 км. Это привело к массовой гибели рыбы и морских животных.

Расхождение между официальными и независимыми данными может быть связано с занижением виновниками катастрофы ее масштабов. В то же время, выводы представителей British Petroleum, могут соответствовать реальности, так как они основаны на нормах содержания нефтепродуктов в воде. Они не учитывают большое количество тяжелых нефтяных остатков, которые, находясь, например, на берегу, в донных отложениях, способны длительно воздействовать на состояние водного бассейна.

Согласно данным [5–9], на территории РФ в настоящее время функционируют опасные производственные объекты (ОПО) в количестве, единиц:

нефте– газодобычи – 7732;

нефтехимических, нефтегазоперерабатывающих производств и объектов нефтепродуктообеспечения – 4325;

магистрального трубопроводного транспорта и подземного хранения газа – 3225;

объектов транспортирования автомобильным и железнодорожным транспортом опасных веществ, включая нефтепродукты – 2650.

Динамика аварийности на объектах НГК представлена на Рисунке 1.4. Наблюдаемое с 2009 года снижение количества аварий на объектах НГК в 2020 – 2022 гг. практически остановилось на уровне 30 аварий/год, из которых до 47% приходилось на объекты НГДП (Рисунок 1.4).

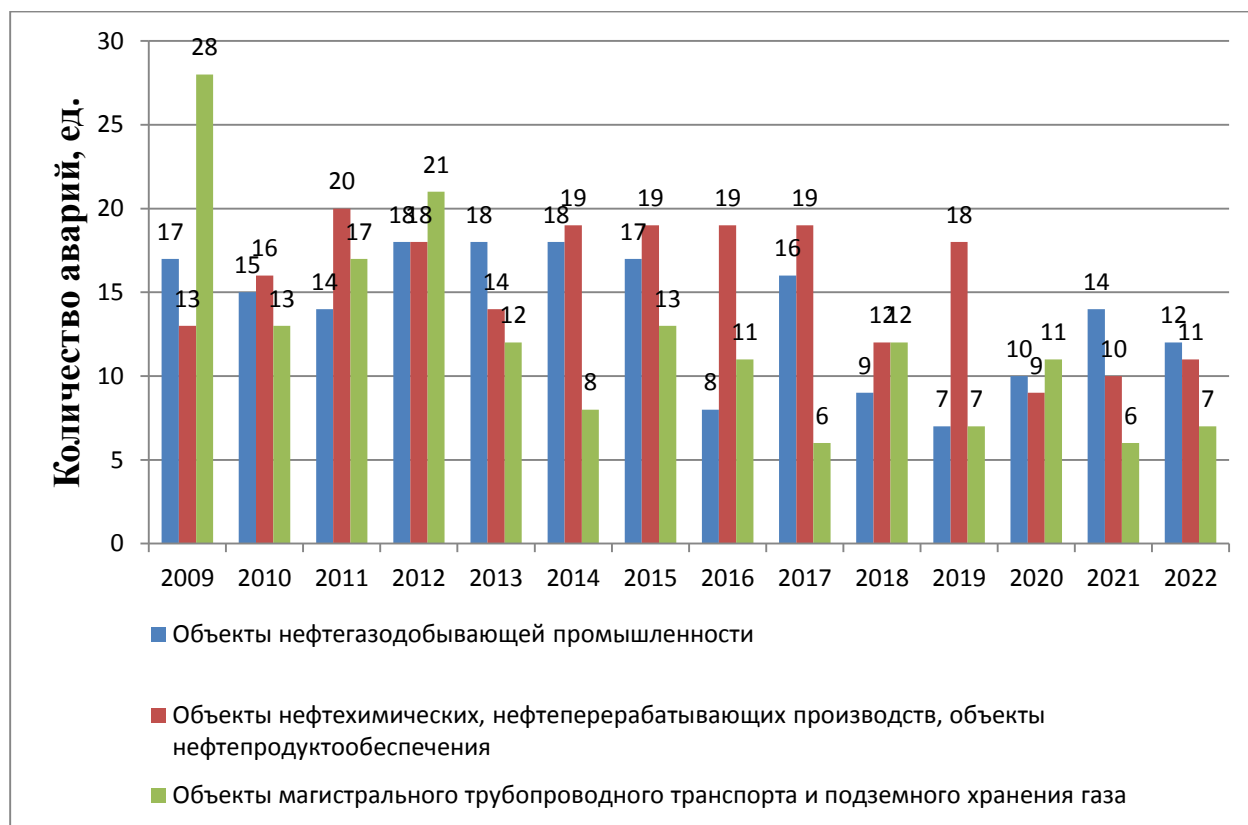


Рисунок 1.4 – Динамика аварийности на объектах НГК [9]

Анализ распределения аварий по видам на объектах НГДП (Рисунке 1.5) показывает, что существенное снижение количества аварий, классифицируемых как «разрушение технических устройств, разливы нефтесодержащей жидкости» наблюдалось в 2013–2016 гг. В 2017–2022 годах рассматриваемый показатель находился на стабильно высоком уровне, незначительно отклоняясь от среднего значения (около 4 аварий/год) в ту или иную сторону. С 2016 по 2022 гг. наибольшее количество таких аварий наблюдалось в 2021 году (5 аварий). Следует, однако, учесть, что открытые фонтаны и выбросы, пожары и взрывы, падение буровых вышек также могут сопровождается попаданием нефтепродуктов в почву, что значительно увеличивает заявленный в

официальных источниках [5–9] среднестатистический показатель 4 аварии/год. При этом отмечается [9], что в последние годы на объектах НГДП растет количество аварий и несчастных случаев при проведении работ подрядными организациями.

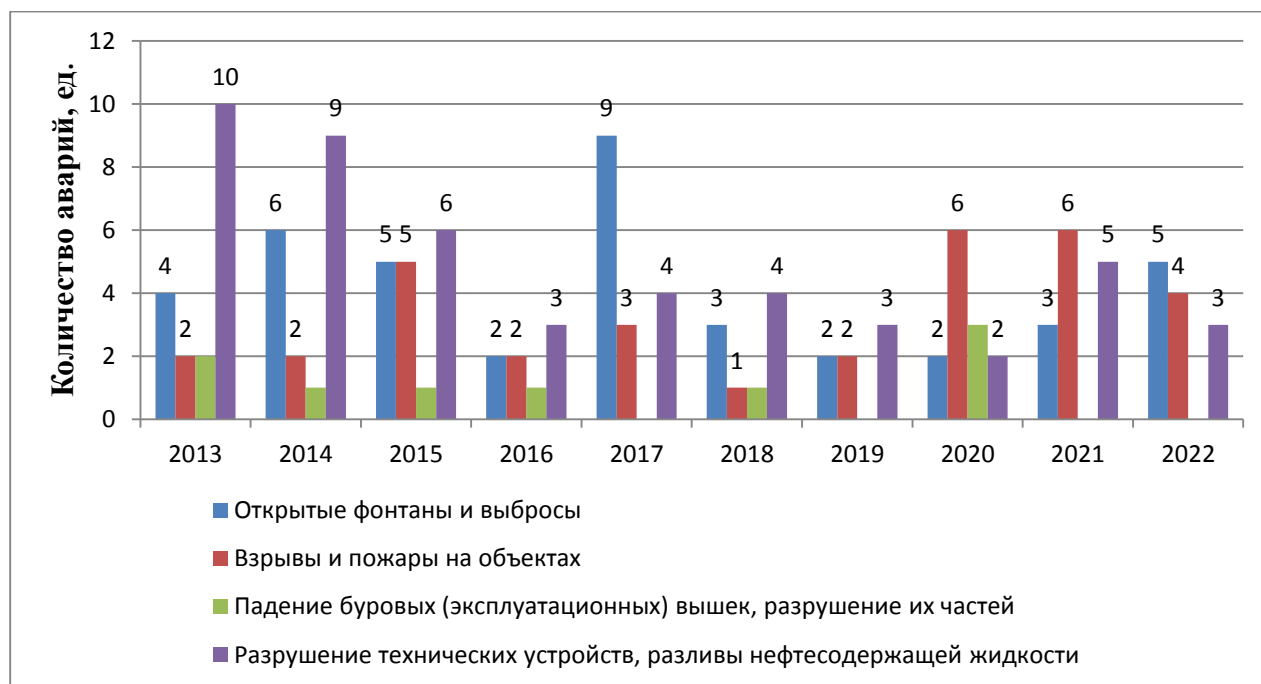


Рисунок 1.5 – Распределение аварий по видам на объектах НГДП

Изучение аварий по отраслям НГДП показало значительное преобладание количества аварий при нефтедобыче по отношению к ОПО газодобывающей отрасли (Рисунок 1.6).

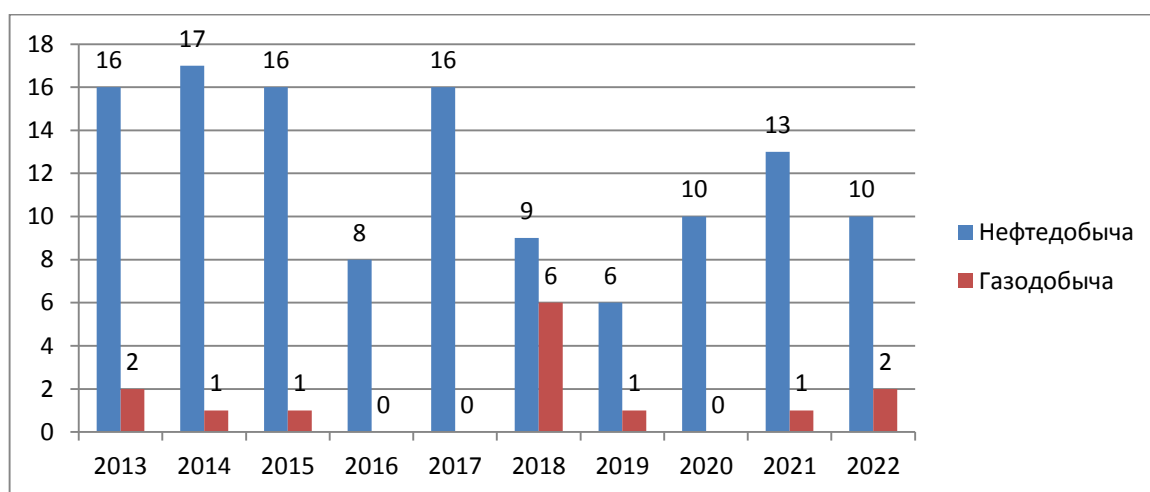


Рисунок 1.6 – Динамика распределения аварий по отраслям НГДП

Анализ статистических данных [5] об авариях с разливом (выбросом) нефти (нефтепродуктов) на объектах НГК, показывает, что в 2022 году по сравнению с 2021 годом наблюдается увеличение следующих показателей (Рисунок 1.7):

количество ЧС – на 33,3%;

число погибших – на 100%:

число пострадавших – на 233,3%:

спасенных – 100%.

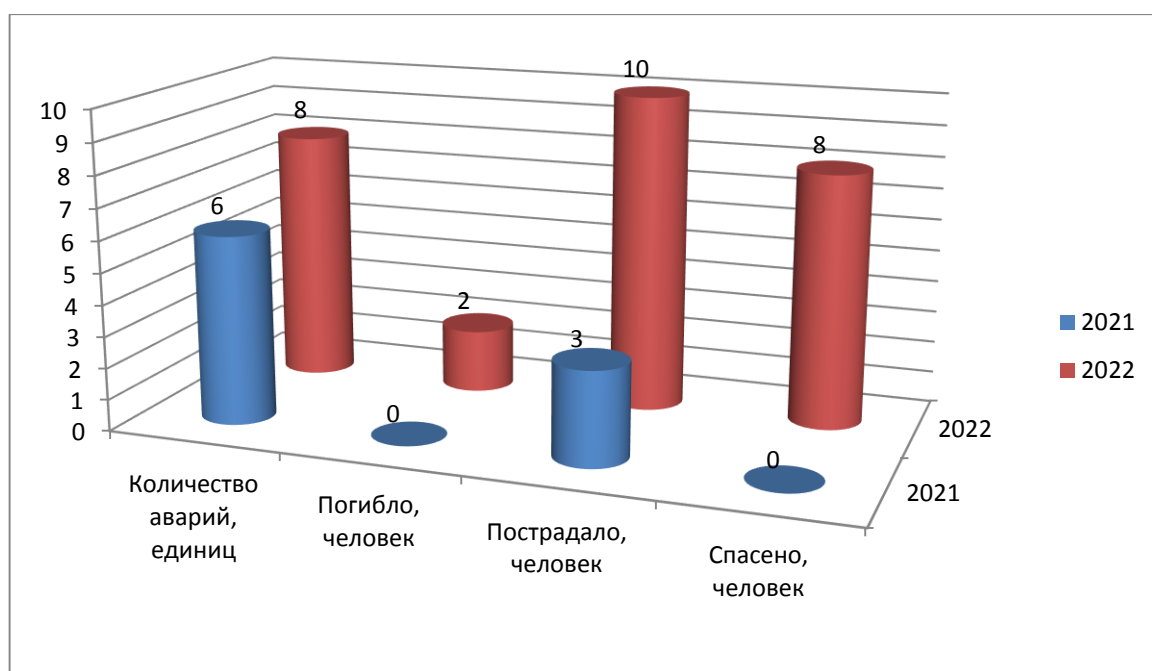


Рисунок 1.7 – Аварии с разливом (выбросом) нефти (нефтепродуктов) на объектах НГК

Следует, однако, отметить, что, несмотря на рост количества аварий в 2022 году, наблюдалось снижение материального ущерба на 82,4% (Рисунок 1.8)

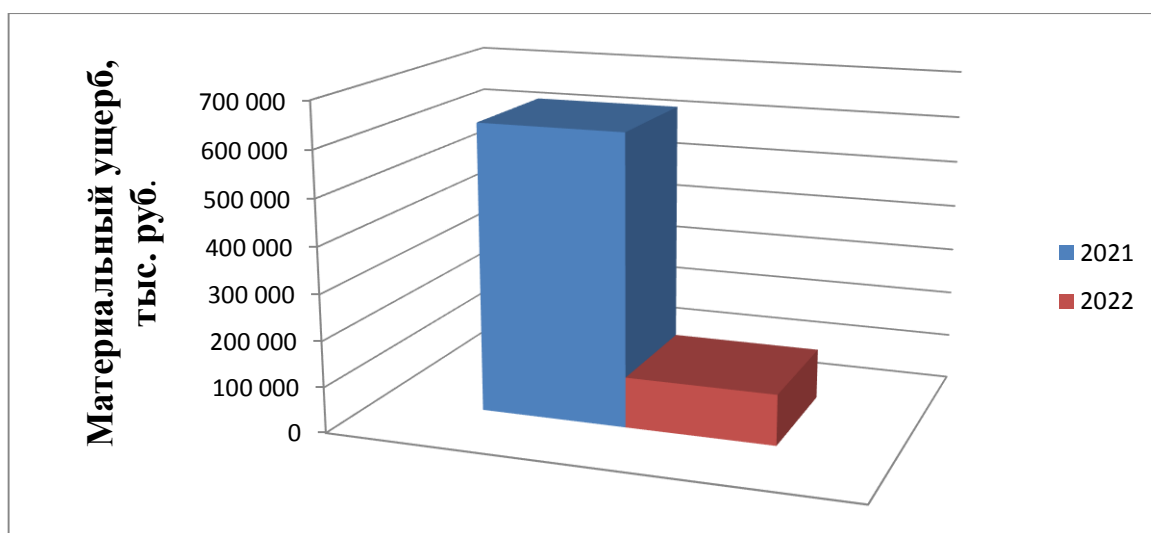


Рисунок 1.8 – Материальный ущерб от ЧС, связанных с разливом (выбросом) нефти (нефтепродуктов)

Основными причинами аварий, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов (Рисунок 1.9), являются [5–11]:

нарушения персоналом и подрядными организациями требований в области промышленной безопасности при техническом обслуживании и ремонте основного технологического и вспомогательного оборудования, в том числе связанных с выполнением взрывопожароопасных работ;

невыполнение предписаний органов государственного контроля (надзора);

отказы, обусловленные неисправностями и износом оборудования (например, усталостными повреждениями, протеканием процессов коррозии);

ошибки персонала;

внешние вмешательства (например, несанкционированные врезки в нефтепроводы);

несанкционированные действия организаций по размещению (сбросу) отходов, содержащих нефть и нефтепродукты;

террористические акты;

другие аварии;

воздействие неблагоприятных факторов природного характера и др.



Рисунок 1.9 – Основные причины аварий, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов на ОПО

Загрязнение нефтепродуктами формирует новую экологическую обстановку, изменяя химический состав, структуру и свойства почв и оказывает существенное влияние на человека, растительный и животный мир.

Устойчивое развитие страны, общества, человека и природы тесно связано с минимизацией рисков возникновения и развития ЧС. В основах государственной политики [12] развитие системы мониторинга, лабораторного контроля и прогнозирования ЧС рассматривается как одно из приоритетных мероприятий, направленных на защиту населения и территорий от ЧС.

Согласно [13] система мониторинга и прогнозирования ЧС состоит из следующих основных элементов (Рисунок 1.10).

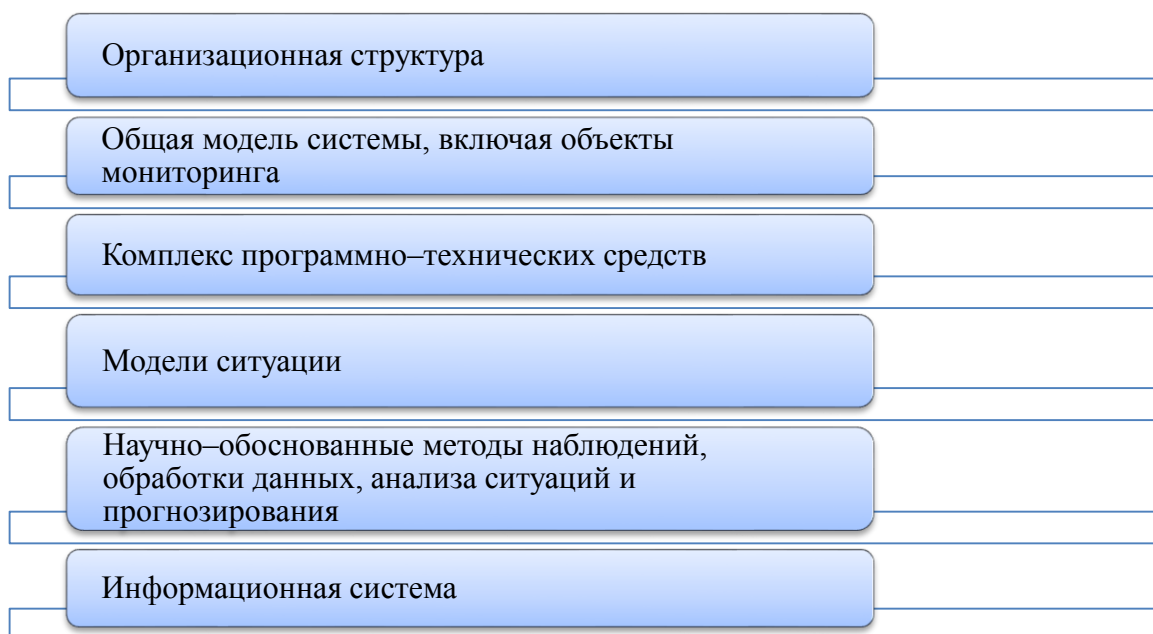


Рисунок 1.10 – Элементы системы мониторинга и прогнозирования

Для проведения мониторинга и прогнозирования состояния ОС, возникновения и развития ЧС следует располагать набором параметров, характеризующих состояние ОС и отдельных ее элементов. Необходимо установить критерии для оценки техногенного воздействия и их нормативные значения. Для почв как твердофазных элементов ОС не установлены научно обоснованные нормы содержания нефтепродуктов, что значительно затрудняет проведение мониторинга и прогнозирования ЧС, сопровождающихся их загрязнением. Представленную ситуацию можно объяснить тем, что нефть воздействует на почвенную систему многопланово, что и определяет трудности в разработке и обосновании критериев определения ее допустимого содержания [14].

1.2. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на состояние почвенного покрова

В настоящее время в РФ проблема загрязнения почв нефтепродуктами является значимой, что связано с масштабами их применения в различных

сферах деятельности человека. Изучению нефтяных УВ в почвах в настоящее время уделяется значительное внимание [14].

Почву, по заявлению В.И. Вернадского [15], можно представить в качестве связующего звена, которому принадлежит важная роль в процессах обмена веществом и энергией, между атмосферой, гидросферой, литосферой и биосферой. Почва является средой обитания огромного количества живых организмов.

«Дыхание» почвы влияет на состав приземного слоя атмосферы. Почвенная влага, образуемая из атмосферных осадков, существенно влияет на химический состав поверхностных и грунтовых вод. В почве постоянно происходят физические, химические и биологические процессы. Среди них важная роль принадлежит процессам ферментативного и каталитического окисления, восстановления и гидролиза. В результате протекания этих процессов происходит обогащение почвы органическими и неорганическими веществами, осуществляется химический круговорот веществ, являющийся движущей силой почвенных изменений, в том числе изменения ее плодородия [16].

Начало изучению экологических функций почв было положено на рубеже XX–XXI вв. учеными Г.В. Добровольским, Е.Д. Никитиным [17], В.А. Ковдой [18], в работах которых были выделены две основные категории экологических функций, выполняемых почвами и почвенным покровом в биосфере – глобальные и биогеоценотические (экосистемные) (Рисунок 1.11).

Глобальные экологические функции почв определяются их существенным влиянием на формирование и состав грунтовых и поверхностных вод, на состав и состояние атмосферного воздуха, на процессы выветривания верхних слоев литосферы, на важнейшие общебиосферные процессы. Почвы в данном случае рассматриваются как среда обитания, источник вещества и энергии для живых организмов, фактор биологической эволюции. Биогеоценотические функции определяются общепланетарным значением почвенного покрова как фактора эволюции живых организмов и биопродуктивности наземных экосистем [15–18].

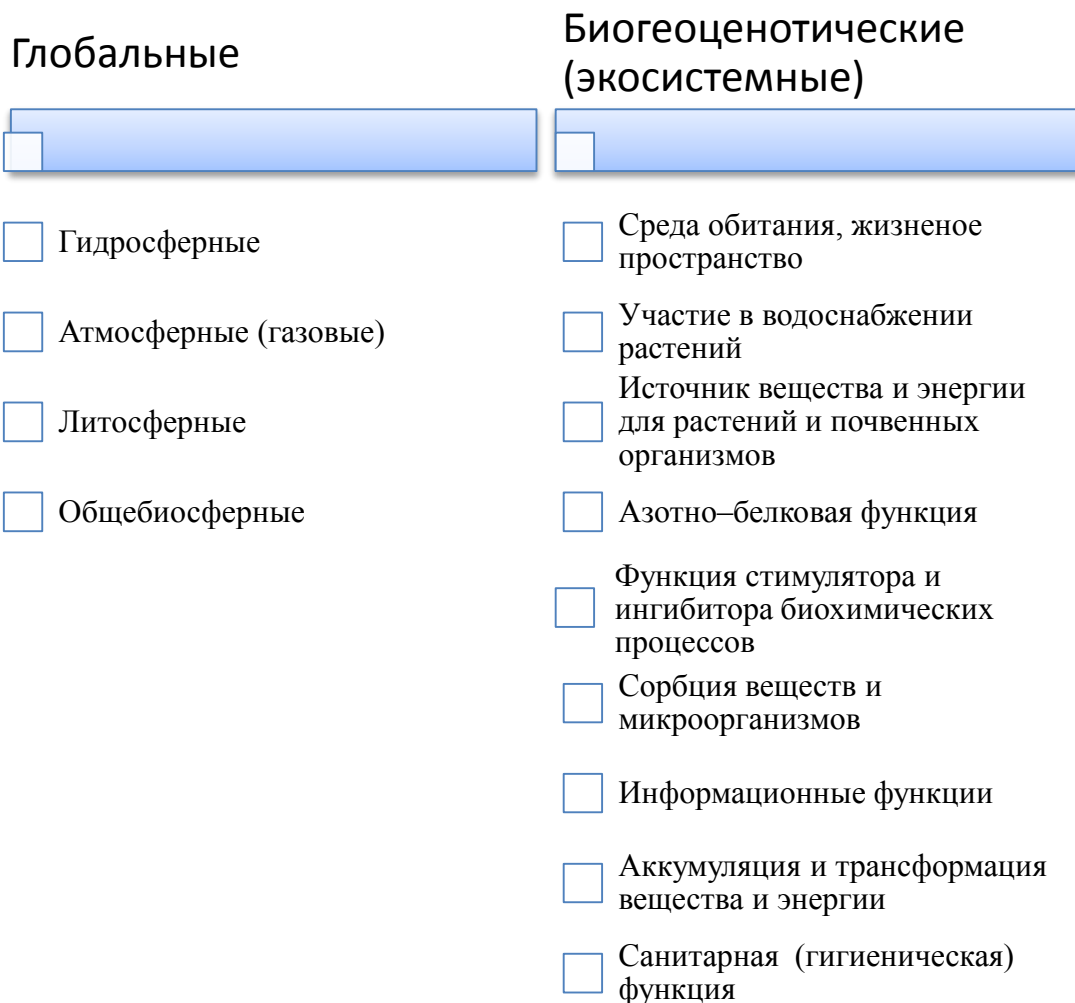


Рисунок 1.11 – Экологические функции почв

Проявляя сложный комплекс биогеоценотических функций, почва является условием существования и эволюции организмов в конкретных биогеоценозах и в биосфере в целом. Генерирование, поддержание и сохранение биологического разнообразия в природных экосистемах следует рассматривать как одну из наиболее важных интегральных экологических функций почв в биосфере [19]. Минимизация негативных последствий техногенной деятельности на почву, предотвращение аварий, их своевременная и эффективная локализация и ликвидация являются одними из важнейших задач в области обеспечения устойчивого развития.

Загрязнение ОС происходит при добыче нефти, ее транспортировке, хранении, переработке, использовании [10, 11, 14, 16, 20–24]. Главные источники

загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами – нефтепромыслы, магистральные нефтепроводы, нефтебазы, транспорт, отопительные системы, нефтеперерабатывающие, нефтехимические и коксохимические производства [25]. Наиболее опасными для состояния ОС являются разливы нефти [24].

Происходит формирование новой экологической обстановки под воздействием нефтяного загрязнения. Имеет место существенное изменение всех звеньев естественных биоценозов или их полная трансформация. Процессы естественной регенерации биогеоценозов на загрязненных территориях идут медленно, причем темпы становления различных ярусов экосистем различны.

В почвах нефть и нефтепродукты могут присутствовать в различных формах [24], что представлено на Рисунке 1.12.

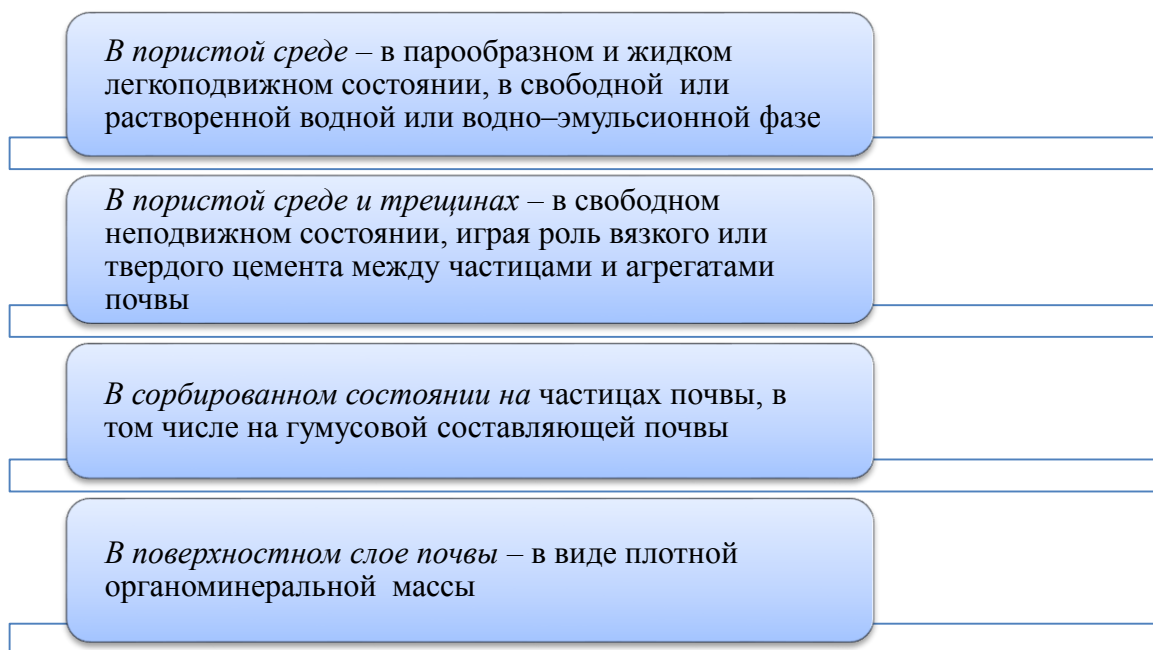


Рисунок 1.12 – Формы нахождения нефти и нефтепродуктов в почвах

Нефти и нефтепродукты, попадая в почву [11, 14, 16, 19, 21–26]:

- ухудшают водно–физические свойства почв, изменяют их химический состав, свойства и структуру;
- заполняют поровое пространство почвы, вытесняя из него воздух, что приводит к нарушению естественной аэрации и созданию анаэробных условий;

- делают почвы токсичными по отношению к человеку, растениям и животным, что определяется наличием канцерогенных и мутагенных полициклических ароматических УВ;
- снижают их качество и продуктивность вплоть до вывода из использования в сельскохозяйственных целях;
- создают опасность загрязнения подземных и поверхностных вод, атмосферы;
- ухудшают ценность почв как питательного субстрата для растений и затрудняют поступление влаги к корням;
- нарушают почвенный микробиоценоз;
- подавляет фотосинтетическую активность растительных организмов;
- оказывает длительное отрицательное воздействие на почвенных животных, вызывая их массовую гибель;
- усиливают эрозию почв и т.д.

В работе [27] отмечается, что период восстановления, саморекультивации почв, загрязненных нефтью, варьируется от 1...2 до 10...15 лет.

Загрязнение значительных площадей нефтью и нефтепродуктами происходит при их добыче, транспортировке, хранении, применении и обращении с отходами [11, 14, 21–24, 28, 29].

Например, эксплуатация месторождений нефти приводит к формированию природнотехногенных биотопов, в которых фиксируются высокие концентрации нефтепродуктов с превышением ПДК и фоновых значений более, чем в 20 раз. Содержание бензоальфапирена в почве также может превышать установленные экологические нормы. Отмечается повышенное содержание тяжелых металлов [22, 23, 30]. Территории в районах нефтегазовых месторождений характеризуются [23] как зоны экологического риска или кризиса. Однако отмечается [22, 23, 30], что техногенное воздействие нефтепромыслов и отдельных скважин на почвы в целом имеет локальный характер. По мере

удаления от источника загрязнения наблюдается достаточно резкое снижение концентрации нефтепродуктов и валовых форм тяжелых металлов, например, на расстоянии 500 м эти показатели уменьшаются в 1,1–3,9 раза, на расстоянии 1 км – в 1,2–6,6 раза [30].

Нефть является сложной смесью соединений. Она содержит алифатические (метановые), циклические насыщенные УВ (нафтеновые), ароматические соединения, асфальтены и смолы. Смешанные (гибридные) УВ, например, метано–нафтеновые, нафтенно–ароматические также присутствуют. Содержатся небольшие количества соединений N и S [14, 28, 31]. В зарубежной литературе к сложному комплексу перечисленных веществ применяется термин «total petroleum hydrocarbon» (суммарные нефтяные углеводороды) [28]. В составе нефти может быть более 1000 индивидуальных органических веществ. Элементный состав сырой нефти: C – 83–87%; H – 12–14%; S – 0,5–6%; N – 0,02–1,75; O – 0,005–1,6% и незначительное количество неорганических соединений. В жидких УВ растворены смолисто–асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88% углерода [24]. Нефть разных месторождений отличается соотношением компонентов. Например, алканы и нафтенны преобладают в бакинской нефти, большое количество ароматических соединений присутствует в нефти Краснодарского края. Попадая в почву, компоненты нефти и нефтепродуктов трансформируются (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Процессы трансформации нефтяных УВ в почвах [11, 14, 25, 26–28, 31]

Процесс	Сущность	Влияние на процесс
Фотохимическая деградация	Разложение под действием солнечного света	Увеличение интенсивности процесса с ростом интенсивности солнечной радиации
Сорбция почвой	Поглощение нефтепродуктов поверхностью или объемом	При высоком содержании органического вещества доступность нефтяных УВ для биodeградации существенно снижается вследствие протекания процессов сорбции. Зависит от гранулометрического состава, типа почв, их пористости,
Биodeградация	Разложение под действием микроорганизмов	Проникновение УВ в нанопоры почв уменьшает доступность загрязнений для микроорганизмов. Интенсивность биodeградации увеличивается в присутствии кислорода. Переувлажнение почв замедляет процесс. Биodeградации легче всего подвергаются линейные молекулы, затем ароматические соединения, наиболее устойчивы смолы и асфальтены. Агрегатный состав почв, температура влияет на биodeградацию. В разложении могут участвовать бактерии и ферменты растений.
Испарение	Процесс выделения из нефти молекул растворенных легких УВ	Увеличивает плотность и вязкость остаточных компонентов нефтепродуктов. Скорость процесса зависит от пористости почв, ее дисперсности, положения почвы в рельефе. В увлажненных почвах интенсивность испарения повышается.
Миграция УВ	Перемещение УВ	Могут перемещаться вниз по профилю и достигать уровня грунтовых вод. Вода и воздух могут вытесняться УВ из почвенных пор. Возможно растворение УВ при перемещении их вниз, однако в целом их растворимость низкая. Циклы замерзания и оттаивания способствуют радиальной миграции. В случае небольшого количества атмосферных осадков интенсивного проникновения УВ вниз не происходит. Присутствие многолетней мерзлоты в почвах усиливает латеральное передвижение УВ.

Нефть и нефтепродукты оказывают существенное отрицательное влияние на состояние почвенного биоценоза (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Действие нефтяных фракций на состояние почвенного биогеоценоза [14, 25, 27, 28, 32]

Фракция	Накопление в почве	Воздействие на почву
Легкие нефтепродукты	На поверхности почвы разлагаются и испаряются, легко уносятся водными потоками. Примерно 20–40% легких фракций нефти удаляется из почвы в процессе испарения.	Быстро разлагаются. Токсичны, особенно алканы нормального строения с короткой углеродной цепью
Тяжелые фракции	Малоподвижны, могут создавать устойчивый очаг загрязнения, образовывать смолистые сгустки.	Оказывают токсичное воздействие на организмы, нарушают весь комплекс физико–химических и биологических свойств. Затрудняется влагообмен.
Смолисто–асфальтеновые компоненты и гетероатомные соединения	Малоподвижны, могут образовывать смолистые сгустки.	Высокая вязкость и плотность ведут к изменению физико–химических свойств почв и иногда — к их цементации.
Твердые предельные углеводороды (парафины)	Плохо разрушаются. Содержание в нефти может достигать 15 – 20 %.	Оказывают значительное влияние на вязкость нефти, ее физические свойства, структуру. На длительный период времени нарушают влагообмен. Не оказывают сильного токсического действия на почвенную биоту.
Ароматические углеводороды	Плохо разрушаются. Трудно выводятся.	Определяют токсичность нефти. Среди них много канцерогенных соединений.
Микроэлементы (As, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, V, Fe, Mn)	Накапливаются в почве, не подвергаются разрушению, слабо выводятся.	Изменение функции почвы как стимулятора и ингибитора биохимических процессов. Снижение

Фракция	Накопление в почве	Воздействие на почву
	Повышается не только их общее содержание в почве, но и содержание подвижных соединений этих элементов.	активности внутриклеточных ферментов.
Ионы натрия	Накапливаются в почвах под нефтяным разливом. Увеличивается содержание в пластовых и грунтовых водах.	Уменьшаются доступность воды для растений, нарушается биохимический круговорот. Это оказывает влияние на физические свойства почвы, способствует ее оглеению (уплотнение, уменьшение количества пор) и засолению.
Сера	Накапливается в почве.	Вызывает сероводородное загрязнение почв.
Азот	Накапливается в почве в виде соединений.	Нарушается азотный режим почвы, подавляется процесс аммонификации и нитрификации, что вызывает азотное голодание у растений.

По степени доступности для окисления микроорганизмами компоненты нефти и нефтепродуктов можно расположить в следующей последовательности:

алифатические > ароматические > смолы > асфальтены (почти не окисляются) [14, 33, 34]. Наиболее токсичными для живых организмов являются ароматические УВ, наименее – парафины [14, 31].

При территориальной оценке потенциальной способности почв к самоочищению от нефти и нефтепродуктов учитываются основные природные факторы, влияющие на физико–химическое и биологическое разложение, а также механическое рассеяние ЗВ. Соотношение благоприятных и неблагоприятных факторов этих процессов является основанием для оценки устойчивости почв к внешнему (антропогенному) воздействию [25].

Важнейшим аспектом деятельности в области обеспечения безопасности является оценка степени загрязненности территорий, как непосредственно относящихся к предприятиям нефтегазового комплекса, так и прилегающих к ним. Однако в настоящее время при проведении экологического мониторинга почвам не уделяется должного внимания. Достаточно регулярно меры своевременного реагирования на локальные аварийные утечки не применяются. С течением времени происходит формирование литохимических ореолов с дальнейшей миграцией нефтепродуктов, что может воздействовать на всю экосистему в целом [30, 35–37].

Ведение мониторинга, включающего в себя наблюдение, оценку и прогноз техногенных изменений почвенного покрова, обеспечит выявление и прогнозирование ЧС, связанных с разливами нефтепродуктов, позволит разрабатывать и своевременно осуществлять мероприятия, направленные на их локализацию и ликвидацию. Необходима организованная система мониторинга почв с четкими границами допустимого содержания в них нефтепродуктов [30, 35–37].

1.3. Существующие методы нормирования нефтяного загрязнения почв

Оценка нефтяного загрязнения почвы рассматривается как сложная задача. Высокие значения суммарного содержания оргпнических веществ не всегда свидетельствуют о техногенном загрязнении почвы, они могут быть связаны с ее генетическими особенностями. Задачи нормирования и оценки уровня загрязнения почвенного покрова нефтепродуктами в настоящее время не решены [11, 36]. Многие руководящие документы, содержащие градации «действительного» уровня загрязнения, дают существенно отличающиеся количественные показатели.

На объектах НГДП необходимо осуществлять прогнозирование ЧС, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов. Одной из целей прогнозирования является планирование действий по предупреждению и

ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов [1, 38] и доведению остаточного содержания УВ в ОС до допустимого уровня, отвечающего соответствующим природно–климатическим и иным особенностям территорий, их целевому назначению и виду использования земель, и других природных объектов.

Нормирование в области охраны ОС заключается в установлении нормативов качества ОС, нормативов допустимого воздействия на нее при осуществлении хозяйственной и иной деятельности. Разработка нормативов в области охраны ОС включает в себя проведение научно–исследовательских работ по их обоснованию. Нормативы в области охраны ОС разрабатываются, утверждаются и вводятся в действие на основе современных достижений науки и техники. При их определении учитываются природные особенности территорий и акваторий, назначение природных объектов и природно–антропогенных объектов. Они устанавливаются на основании результатов наблюдений за состоянием ОС и лабораторных испытаний. При их установлении используются показатели, контроль за которыми обеспечивается посредством применения соответствующих методик (методов) измерений, способов индикации и тестирования [39].

К нормативам качества ОС относятся ПДК, которые являются наиболее употребительными нормативами, устанавливаемыми отдельно для элементов природной среды – водоемов, атмосферного воздуха, почвы. Система санитарно–гигиенических нормативов в настоящее время является наиболее развитой областью нормирования состояния ОС.

Неопределенность самого понятия «нефтепродукты» усложняет установление нормативов их содержания в почвах. Рассматриваемое понятие имеет не одно значение (Рисунок 1.13). В практической деятельности сложилась ситуация, при которой одни и те же термины в различных отраслях научных знаний имеют разное содержание [39].

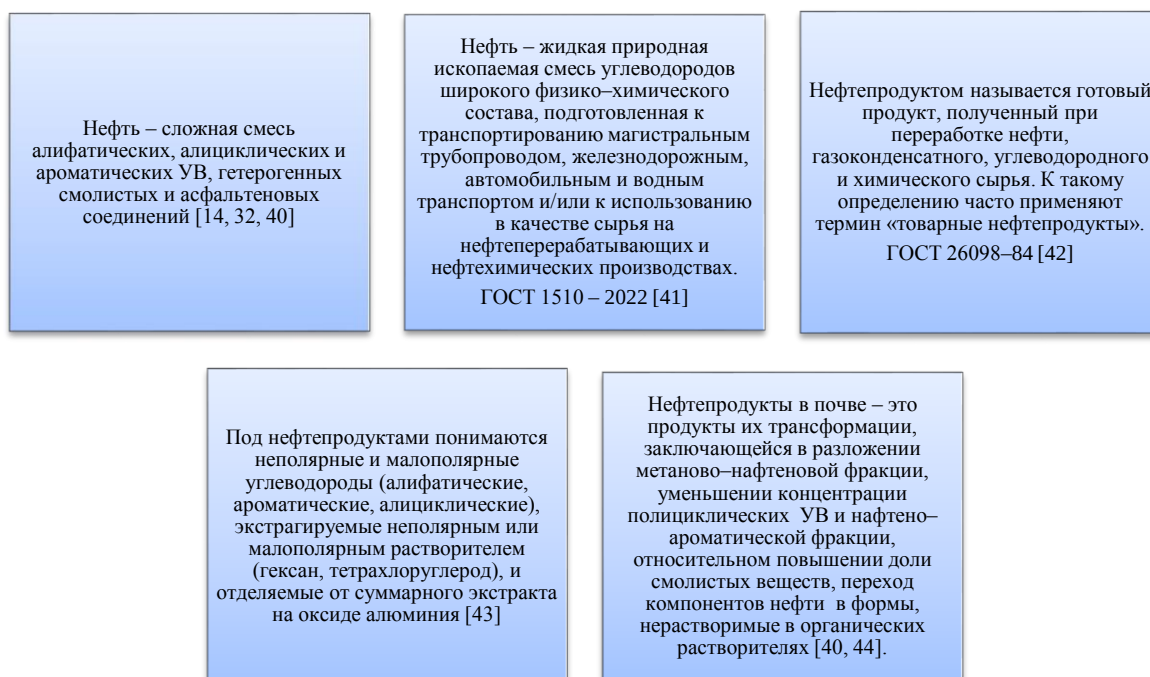


Рисунок 1.13 – Понятия «нефть» и «нефтепродукты»

В современной нормативной базе установлены ПДК содержания в почвах отдельных видов нефтепродуктов, а также продуктов их трансформации. В РФ существует около 40 норм ПДК для почв, из которых только около 10 относятся к нефтепродуктам [45–48].

За рубежом эколого–экономическое регулирование регламентировано системой норм ПДК, квотами на выбросы и стандартами качества ОС [49–52].

Отсутствие подтвержденного значения ПДК валового содержания нефтепродуктов существенно осложняет оценку загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами [35] и значительно затрудняет своевременное реагирование на поступление нефтепродуктов в почвы и возникновение связанных с ним ЧС.

Обоснование ПДК нефтепродуктов в почве осложнено тем, что в их составе содержатся соединения, являющиеся компонентами почвы [45, 47, 48, 53, 54]. ПДК установлены для больших территорий, они являются универсальными всеобщими нормативами и не учитывают особенности функционирования экосистем в различных природно–климатических зонах, биогеохимических провинциях, в них не отражается различный уровень

фоновое содержание природных соединений [53, 54]. ПДК нефтепродуктов в почве не могут быть едиными для всех природных зон, так как должны учитывать тип, состав и свойства почв и грунтов, климатические условия, тип землепользования, состав нефти и нефтепродуктов, особенности флоры и фауны [55].

Сделана попытка включения в нормы ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) количественных показателей по содержанию нефтепродуктов в почвах [56]. ОДК основываются на обобщенных экспериментальных данных, полученных для почв различных природных зон РФ. Они учитывают генетические особенности почв, процессы их самоочищения, разницу во влиянии легких и тяжелых нефтепродуктов на почву. Однако данные нормы в настоящее время не утверждены, и могут представлять интерес только для научных исследований.

ПДК для бензина в почве населенных мест и сельскохозяйственных угодий составляет 0,1 мг/кг [46] и существенно отличается от значения ОДК, которое, например, для светлых нефтепродуктов в почвах таежно–лесной зоны составляет 4000 мг/кг.

Следует при этом учесть, что в системе ПДК существуют четыре показателя вредности – общесанитарный, транслокационный, миграционный водный и миграционный воздушный [46]. Уровень ПДК устанавливается по лимитирующему показателю вредности, имеющему наименьшее значение из четырех представленных. Среди них только общесанитарный показатель основан на учете процессов самоочищения почв, то есть, в какой–то мере использует принципы, заложенные в нормы ОДК [57]. Этот показатель принято называть подпороговой концентрацией ЗВ. Для нефтепродуктов в почвах он составляет величину порядка 50 мг/ кг.

Для оценки степени загрязненности почв нефтью и нефтепродуктами и определения размеров ущерба используются пороговые уровни концентрации нефтепродуктов. Согласно документу [58] выделяется пять уровней загрязнения (Таблица 1.4), обоснование значений которых в нормативных документах

отсутствует [59, 60].

Таблица 1.4 – Показатели уровней загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами

Показатель	Уровень				
	1 (допустимый)	2 (низкий)	3 (средний)	4 (высокий)	5 (очень высокий)
Содержание (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения	Менее ПДК	1000– 2000	2000– 3000	3000–5000	Более 5000

Обоснованию допустимого содержания нефти и нефтепродуктов в почвах и определению влияющих на него факторов посвящено значительное количество исследований. Например, в работах [61,62] изучалось воздействие природных особенностей территории. В исследовании [63] нормативы содержания нефти и нефтепродуктов определены для зоны южной тайги: в почвах пашен и пастбищ они составляют 1–5 мг/кг, сенокосов – 10–30 мг/кг. В работах [64, 65] определено влияние фракционного состава почвы на нормативы содержания в ней нефти. Авторы [66] предлагают установить допустимое содержание нефти и нефтепродуктов в почве для г. Москвы на уровне, не превышающем 300 мг/кг для территорий природно–рекреационного, жилого и общественного использования. Для площадей транспортного и производственного назначения эта величина должна быть менее 1000 мг/кг.

В работе [63] предложено установить ориентировочно допустимые концентрации ЗВ в почве (ОДК) для тяжелых (например, битум, мазут, смазочные масла) и легких нефтепродуктов (например, бензин, керосин, дизельное топливо). ОДК для легких нефтепродуктов, присутствующих в почвах с низкой способностью к самоочищению, по мнению авторов [63], должно составлять 2 г/кг, со средней – 4 г/кг, с высокой – 8 г/кг. Способность к

самоочищению определяется временем (до 5 лет – высокая, 5–10 лет – средняя, 10–30 лет – низкая) и направлением использования земель.

При оценке степени загрязнения территорий (картировании) стойкими органическими загрязнителями в работе [67] выделяют зоны: «риска»; «потенциального риска»; «разгрузки или деградации»; «фоновые территории». Рассмотренное картирование, по мнению авторов, позволяет обосновать комплекс мер, направленных на обеспечение безопасности.

В настоящее время на основании Временных рекомендаций [68] введен показатель «допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в почве (ДОСНП)», который позволяет дать оценку эффективности проведения работ по рекультивации нефтезагрязненных земель с учетом природно – климатических условий, характера и уровня хозяйственного освоения территории субъектов РФ. В документе определена необходимость установления региональных нормативов ДОСНП. Действие документа не распространяется на другие случаи загрязнения почв, например, когда их детоксикация не проводилась, что сильно ограничивает его использование для нормирования содержания нефти и нефтепродуктов.

Анализ действующих нормативов ДОСНП позволяет выделить следующие ограничения такого нормирования:

- установление отличающихся значений ДОСНП для почв, обладающих одинаковыми характеристиками и сорбционными свойствами;

- отсутствие возможности учета строения почвенного профиля, что не позволяет судить о сорбционной способности почв и их устойчивости к антропогенным факторам;

- наличие неточностей в определении классификационного положения почв и выделении почвенных горизонтов;

- неприменимость для продуктов переработки нефти.

Некоторые разработчики подменяют понятие норматива ДОСНП значениями на уровне 1 г/кг [69].

В ГОСТ 17.4.3.06–2020 [70] почвы классифицируются по степени

устойчивости к химическим ЗВ и по характеру ответных реакций почвы. В рассматриваемом документе предложен порядок расчета параметров загрязнения почв с использованием коэффициента концентрации загрязнения почвы (H_c) и интегрального показателя полиэлементного загрязнения почвы (H_{cj}):

допустимая категория загрязнения почв $H_{cj} < 16$;

умеренно опасная $H_{cj} = 16 \div 32$;

опасная $H_{cj} = 32 \div 128$;

чрезвычайно опасная $H_{cj} > 128$.

Однако, в документе не определена методика определения фоновых значений содержания ЗВ в почве и не представлены критерии выбора одной из двух представленных формул (первая учитывает фоновое содержание загрязняющих веществ, вторая – ПДК).

«Из-за сложного и непостоянного химического состава нефтей» биологически безопасная концентрация нефтепродуктов в почве «не установлена» и «вряд ли будет установлена однозначно» [71].

Для почв, загрязненных нефтепродуктами, необходимо устанавливать нормативы с учетом территориальных особенностей почвы и наличия в ней специфических и неспецифических органических веществ [59, 60, 65].

Нормирование содержания нефтепродуктов в почве по зарубежным исследованиям представлено в Таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Нормативные значения содержания нефтепродуктов в почве в зарубежных странах

Страна	Показатель	Значение показателя	Ограничения	Ссылка
Голландия, Нидерланды, Германия	Уровень оценки содержания нефтепродуктов	1 – фоновый (0,05 г/кг); 2– повышенный (1г/кг), требуют наблюдения за динамикой загрязнения и устранения его причины; 3 – высокий (5 г/кг),	Не включены в нормы величины от 50 до 1000 мг/кг и от 1000 до 5000 мг/кг	[48, 59,72]

Страна	Показатель	Значение показателя	Ограничения	Ссылка
		необходимы мероприятия по очистке почвы		
Республика Беларусь	Гигиенические нормативы нефтепродуктов в почве для различных категорий земель	ПДК нефтепродуктов в почве для земель: сельскохозяйственного, природоохранного, оздоровительного и т.д. назначения – 50 мг/кг; населенных пунктов, садоводческих товариществ и т.д. – 100 мг/кг; промышленности – 500 мг/кг	Уровень оценки содержания нефтепродуктов определяется назначением земель	[73–75]
США	Содержание нефтяных УВ в почвах	200 мг/кг – для почв сельхозугодий и детских площадок; 2000 мг/кг – для почв под временным или постоянным покрытием; 10000 мг/кг – для почв городских зеленых зон и лесопарков	Уровень оценки содержания нефтепродуктов зависит от назначения земель	[48]
Республика Азербайджан	Разработка ПДК на оосове ассимиляционного потенциала	Ассимиляционный потенциал 1 т/(га·год) для солончаков; 12,5–13,1 т/(га·год) для каштановых почв и горных черноземов	ПДК не установлены	[76]

Анализ существующих методов нормирования нефтяного загрязнения почв показал, что существует ряд методологических трудностей, ограничивающих эффективность санитарно-гигиенического нормирования и сдерживающих разработку документов в рассматриваемой области [14, 25, 27, 28, 31, 32, 47, 48, 59]:

- многокомпонентный состав нефти (около 1000 индивидуальных соединений, относящихся к разным фракциям, присутствие металлов, органических соединений, содержащих гетероатомы и т.д.);

- неэффективность контроля за соблюдением регламентов по каждому отдельному ингредиенту;

различное воздействие на организм компонентов нефти и нефтепродуктов (легкие фракции быстрее выводятся, но токсичны для организмов, тяжелые имеют более длительный период выведения, но меньшую токсичность);

- одновременное воздействие нефти и нефтепродуктов на свойства почвы, протекающие в ней процессы, почвенную биоту (влияние на водно–воздушный режим, структуру почвы, поглощение воды растениями, токсическое воздействие на организмы и т.д.);

- разнообразие почв и их свойств, что проявляется на различных уровнях (биогеоценоза, природной зоны, ландшафта);

- особенности техногенного воздействия;

- отличия форм нахождения нефтепродуктов в природе от форм, для которых установлены гигиенические нормативы;

- различная интенсивность рассеяния нефти и нефтепродуктов после попадания в почву;

- необходимость учета эффектов аккумуляции и транслокации нефтепродуктов в экосистемах;

- неопределенность понятия «нефтепродукты» и др.

Задача выработки норм допустимого загрязнения почв нефтепродуктами на сегодняшний день не решена. Требуется разработка научно обоснованных нормативов содержания нефтепродуктов в почве [11, 36, 45, 47, 48, 51]. Объекты НГК используют, как правило, именно локальную систему наблюдений. Решение задачи оценки уровня нефтяного загрязнения на объектах добычи и транспортировки нефти в НГДП целесообразно осуществлять с учетом территориальных особенностей почв, не затрагивая проблемы глобального нормирования [11, 22, 23, 30, 45, 47, 50]. При ЧС, связанных с разливами

нефтепродуктов, ОПО, являющийся виновником ЧС обязан обеспечить экологический мониторинг элементов ОС, оповещая соответствующие органы с использованием электронного документооборота [1]. Система оценки состояния почв, в которой учитываются территориальные особенности, имеет очень важное значение.

1.4. Анализ методов оценки загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами

Анализ почвы – это совокупность операций и методов лабораторного исследования грунта, выполняемых для изучения его типа, состава, свойств (физических, химических, микробиологических и других), с целью оценки экологической безопасности и пригодности к использованию в различных сферах жизнедеятельности человека.

Проведение анализа загрязнения почв необходимо при возникновении ЧС (аварий, пожаров и т.п.) для оценки степени и масштабов загрязнения, определения вредных веществ и продуктов их трансформации, планировании действий, направленных на локализацию и ликвидацию ЧС.

Содержание нефтепродуктов в почве можно определить с помощью:

- визуальных и органолептических исследований, использование которых позволяет сформулировать предварительные выводы о загрязненности почвы. Показателями служат деградация растительного покрова, маслянистая пленка на поверхности почвы, характерный специфический запах и т.д. [77,78];
- инструментальных методов, применение которых дает возможность установить качественный и количественный состав ЗВ. Они основаны на извлечении УВ из образцов почвы и определении их концентрации в растворе [45, 77, 79];
- методов биоиндикации, предназначенной для определения уровня загрязнения на основе реакции биологических организмов, присутствие, количество и особенности развития которых указывают на степень загрязненности почвы нефтью и нефтепродуктами [48, 57, 79, 80].

Система аналитических методов количественного определения ЗВ является важной составляющей нормирования состояния почвы [56, 81–85]. Наиболее распространенные методы, используемые для количественных оценок уровня загрязнения почвы нефтепродуктами, представлены на Рисунке 1.14

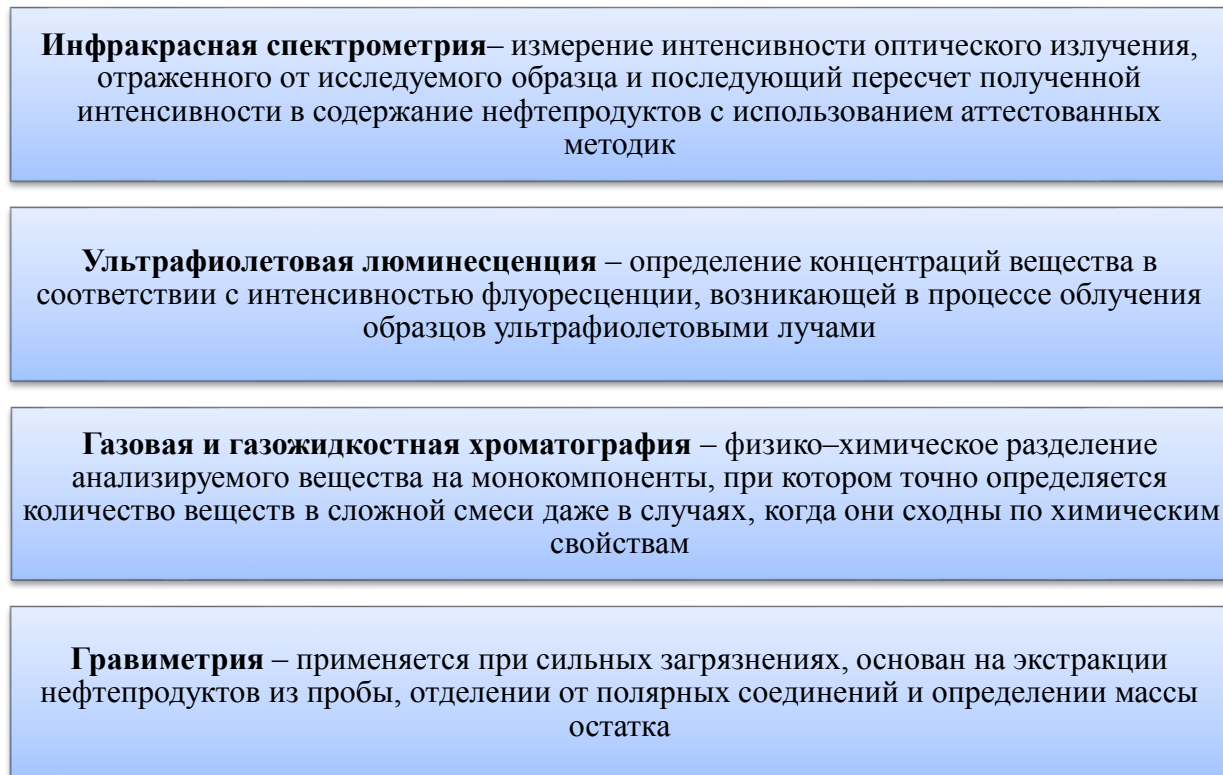


Рисунок 1.14 – Методы количественной оценки загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами

Существующие методы анализа нефтепродуктов в почве имеют ряд существенных ограничений, что представлено в Таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Ограничения методов количественного анализа нефтепродуктов в почве

Ограничения методов	Направления	Пути решения
При физико–химическом анализе содержащиеся в почве вещества органической	Повышение эффективности и селективности методов анализа, что позволяет	Формирование базы данных о фоновых значениях содержания органических компонентов в почвах, имевшихся до начала

Ограничения методов	Направления	Пути решения
природы могут давать аналитический сигнал, схожий с аналитическим сигналом от нефтепродуктов	расширить возможности для идентификации техногенной составляющей из всего комплекса органических соединений почвы	эксплуатации нефтехимических объектов, определение неспецифических (фоновых) и специфических загрязнений почвы [59, 85]
		Проведение исследований на молекулярном уровне. Наилучшие результаты дают газовая и жидкостная хроматография, хромато–масс–спектрометрия, спектроскопия ядерно–магнитного резонанса [86, 87].
Отсутствие оперативности, значительные приборно–аналитические и временные затраты	Снижение времени проведения экспериментов и увеличение их массовости	Применение скрининговых методов, массовый анализ, что позволяет оперативно оценивать степень загрязнения природных объектов, выделяя зоны с различным уровнем загрязнения. Использование нескольких независимых методов с возможностью корреляции их результатов [88, 89].
Неопределенность понятия «нефтепродукты», различие формулировок в зависимости от направления исследований	Повышение точности определения нефтепродуктов	Поиск правильных и точных методов определения и диагностики УВ и установление экологических нормативов по их концентрации в почве [45, 62].

Для быстрого обследования протяженных территорий применяются экспрессные скрининговые методы. Они являются альтернативой проведению длительных, требующих значительных приборно–аналитических затрат, методов детального анализа проб [47, 56, 88, 90]. Одним из существенных недостатков скрининговых методов (Рисунок 1.15) является возможность

получить неправильные положительные результаты, хотя их применение исключает неправильные отрицательные результаты [67]. Для повышения информативности скрининговых определений, необходимо проводить большое количество анализов, обработка результатов которых должна проводиться с использованием вероятностно–статистических моделей [47, 88, 90]. Повысить достоверность результатов экспрессных анализов можно также путем использования нескольких независимых методов с возможностью корреляции их результатов.

Детальный анализ с выявлением индивидуальных компонентов и установление их количественных соотношений	Достоинства Точность полученных результатов; возможность индивидуализации компонентов.
	Недостатки Необходимы данные о фоновых значениях содержания органических компонентов в почвах; требуется проводить исследования на молекулярном уровне; значительные приборно–аналитические и временные затраты; отсутствуют возможности проведения анализов в полевых условиях, необходимо размещать оборудование в стационарных лабораториях.
Массовые анализы с использованием для их обработки методов математической статистики	Достоинства Позволяют определить суммарную интегральную характеристику содержания нефтепродуктов, выделяя зоны с различным уровнем загрязнения; быстрое массовое определение содержания нефтепродуктов повышает оперативность оценки степени загрязнения; позволяют определять валовое количество загрязнителей в природной среде, оценивать экологический ущерб
	Недостатки. Не позволяют проводить анализ индивидуального состава нефтепродуктов; могут давать неправильные положительные результаты, но исключают неправильные отрицательные результаты; требует проведения большого количества экспериментов

Рисунок 1.15 – Сравнительный анализ методов количественной оценки содержания НП в почве [90]

Обработка результатов скрининговых определений с использованием методов математической статистики позволяет выявлять локальные очаги или крупные зоны нефтяного загрязнения, определять валовое количество загрязнителей в природной среде, оценивать экологический ущерб.

Метод проведения эксперимента, используемая методика, свойства экстрагента (Таблица 1.7) и органических соединений, применяемых для построения калибровочного графика, существенно влияют на результаты анализа [45,91].

Таблица 1.7 – Характеристика экстрагентов

Экстрагент	Область применения	Разделение экстракта
Четырех–хлористый углерод (ЧХУ)	Допускает отнесение к «нефтепродуктам», практически только УВ часть нефтяных компонентов [59]	Экстрагируемые смолистые компоненты отделяют на Al_2O_3
н–Гексан	Неполярный растворитель, позволяет уменьшить извлечение липидных компонентов почвы и растительных остатков. Растворяет все УВ нефти и высокомолекулярные вещества, за исключением асфальтенов. Наиболее селективный по отношению к неполярным УВ, хуже извлекает слабополярные полиароматические углеводороды (ПАУ), полициклоалканы, высокомолекулярные УВ, которые в почве чаще всего находятся в сорбированном состоянии и перекрыты пленками смолисто–асфальтеновых веществ и почвенного гумуса [28, 59, 55]	Для удаления биогенного материала используется силикагель [28]
Хлороформ	Более полярный, чем гексан или ЧХУ, растворитель извлекает из образца более широкий круг веществ, в основном смолисто–асфальтеновой части. За счет «распечатывания» части пор образца почвы, закрытых асфальтенами,	Отделение УВ части экстракта и разделение ее на метано–нафтеновые и ароматические

Экстрагент	Область применения	Разделение экстракта
	увеличение суммарного количества извлекаемых УВ может достигать до 30 % [92, 93]	углеводороды осуществляются на силикагеле [28, 94].
Тетрахлорэтилен	Используется вместо ЧХУ вследствие высокой токсичности последнего [95]	

Предполагается [59], что ЧХУ и хлороформ экстрагируют органический углерод естественного и антропогенного происхождения из почвы, а н-гексан – ее растворимые, в первую очередь, предельные углеводороды.

Изучение нефтяного загрязнения природных сред необходимо осуществлять с позиций системного подхода, в основе которого лежит представление о совокупности материального объекта носителя и ЗВ (нефтепродукта) как целостной системы, включающей, в том числе, и органические соединения нефтяного типа, содержащиеся в природном объекте изначально [85].

Возможность использования результатов массовых анализов для объективной характеристики состояния природной среды во многом связана с уровнем разработанности систем обработки аналитических данных, использующих методы математической статистики, опирающиеся на детерминистские или стохастические модели [96, 97].

Выводы по главе 1

Загрязнение почвы нефтепродуктами является одной из глобальных современных проблем. Наблюдаемое с 2009 года снижение количества аварий на объектах НГК в 2020–2022 гг. практически остановилось на уровне 30 аварий/год.

Применительно к объектам НГДП существенное уменьшение количества аварий «разрушение технических устройств, разливы нефтесодержащей

жидкости», наблюдалось в 2013–2016 гг. В 2017–2022 годах на рассматриваемых объектах изучаемый показатель находился на стабильно высоком уровне, незначительно отклоняясь от среднего значения (около 4 аварий/год) в ту или иную сторону. С 2016 по 2022 гг. наибольшее количество таких аварий наблюдалось в 2021 году (5 аварий). Следует, однако, учесть, что открытые фонтаны и выбросы, пожары и взрывы, падение буровых вышек также может сопровождаться попаданием нефтепродуктов в почву, что значительно увеличивает заявленный в официальных источниках среднестатистический показатель 4 аварии/год.

Нефтяное загрязнение создает новую экологическую обстановку, что приводит к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов или их полной трансформации. Накапливаясь в почве, часть подвижных соединений нефти может переходить в состав атмосферы или гидросферы и затем переноситься водными и воздушными потоками в зоны аккумуляции.

Обеспечение устойчивого развития тесно связано с минимизацией рисков возникновения и развития ЧС, обусловленных попаданием нефтепродуктов в почву. Одним из приоритетных мероприятий, направленных на защиту населения и территорий от рассматриваемых ЧС, является развитие системы мониторинга, лабораторного контроля и прогнозирования состояния почвенного покрова.

Важная роль в экологическом мониторинге ОС должна принадлежать анализу почвенного покрова. Сложности при оценке содержания нефти и нефтепродуктов в почвах связаны со спецификой и разнообразием почв; сложным составом нефти и нефтепродуктов, включающим вещества, являющиеся компонентами почв; особенностями рассеяния ЗВ в ОС; их действием на живые организмы и т.д.

Установлено, что вопросы оценки содержания нефтепродуктов в почве при мониторинге и прогнозировании ЧС в достаточной степени не проработаны. Для объектов НГДП их необходимо решать в направлении обеспечения возможности

избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения с учетом фоновое содержание органических веществ в почве.

Важной составляющей системы мониторинга и прогнозирования состояния почв являются аналитические методы количественного определения содержания в ней нефти и нефтепродуктов. Для быстрого обследования протяженных территорий при выявлении и прогнозировании ЧС, целесообразно применять экспрессные методы анализа, основанные на технологии скрининга. Повышение их достоверности и информативности достигается проведением массовых анализов, использованием нескольких независимых методов с возможностью корреляции их результатов, применением вероятностно-статистических методов при обработке полученных экспериментальных данных.

Глава 2. Методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС

Основные общие положения, определяющие постановку задачи оценки и нормирования нефтяного загрязнения почвенных отложений на объектах НГДП заключаются в следующем:

- главным ориентиром, задающим критерии для оценки нефтяного загрязнения почвы, служит человек. Он задает критерии исходя из своих потребностей, включая потребность в качественной окружающей среде;
- выработка критериев оценки локальных почвенных экосистем должна осуществляться с учетом их полифункциональности, которая определяется их вкладом в биосферные процессы, обеспечением материальных, социальных и эстетических потребностей общества;
- нормативы предельных нагрузок почвенных экосистем должны формироваться на локальном уровне, что определяется их зависимостью от назначения, типов и видов почв, физико–географических условий региона и т.д.;
- необходимо нормировать интегральную экологическую нагрузку, которая не должна быть выражена концентрациями отдельных поллютантов;
- обоснованные нормативы загрязнения могут быть получены только при проведении конкретных исследований существующих почвенных экосистем, находящихся под действием рассматриваемой экологической нагрузки;
- нормативом нагрузки является величина, соответствующая критической точке, которая может быть определена как начало более быстрой трансформации почвенных систем.

2.1. Выбор объекта и методов исследования

В научной литературе существует значительное количество определений категории «система» [98, 99]. В рассматриваемой главе мы будем опираться на

описание системы как «группы связанных элементов», «организованный комплекс средств достижения цели» [99].

Выбор почвы как объекта исследования определяется следующими положениями.

1. Почва является наиболее инертной, малоподвижной системой, депонирующим элементом природной среды. Она существенно влияет на изменение содержания ЗВ в контактирующих с ней средах. ЗВ могут накапливаться в почве в течение длительного времени, их миграция на соседние территории происходит в ограниченном масштабе. После попадания в почву нефтепродукты подвергаются физическому, химическому, биологическому воздействию, например, испаряются, растворяются, окисляются, биологически разлагаются.

2. От химического состава почвы сильно зависит состояние других компонентов ОС, обмен с ними веществом происходит постоянно. Находящиеся в почве нефтепродукты становятся постоянным источником загрязнения грунтовых и поверхностных вод, атмосферного воздуха. Изменение метеорологической или гидрологической обстановки может привести к резкому увеличению содержания ЗВ, например, в гидросфере, атмосфере.

3. Почва является универсальным индикатором химического загрязнения ОС, что необходимо учитывать при проведении экологическом мониторинга.

4. Оценка уровня нефтяного загрязнения почвы следует отнести к сложно решаемым задачам. Высокие значения концентраций органических веществ в почве могут определяться генетическими особенностями почвы и не быть связанными с техногенными загрязнениями. В настоящее время остается нерешенной задача установления «действительного» уровня загрязнения почвенной среды нефтью и нефтепродуктами. Это значительно осложняет прогнозирование последствий разливов нефти и нефтепродуктов и планирование действий по их предупреждению, локализации и ликвидации.

5. Система санитарно–гигиенических нормативов, наиболее распространенными из которых являются ПДК, считается наиболее развитой в настоящее время областью нормирования состояния ОС. ПДК раздельно устанавливаются на водные объекты, атмосферный воздух и почвы. Для почвенных систем в РФ установлено 40 норм ПДК, только около 10 из них касаются нефтепродуктов. Основным ограничением использования системы ПДК для почв является их «всеобщность» и «универсальность», что не позволяет учесть территориальные особенности почв.

Таким образом, выбор почвы как объекта исследования обусловлен следующими положениями (Рисунок 2.1).

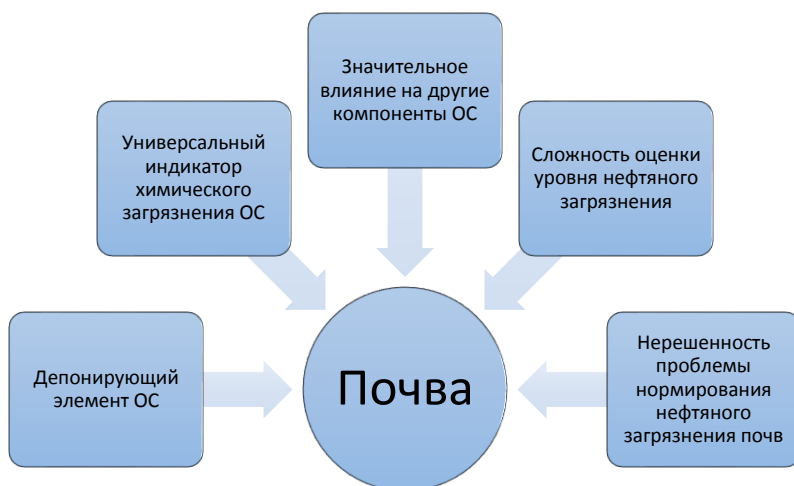


Рисунок 2.1 – Обоснование выбора почвы как объекта исследования

В Главе 1 было обосновано, что задачу оценки загрязнения почвы нефтепродуктами при мониторинге и прогнозировании ЧС следует решать именно на локальном уровне.

Скрининг – отбор, сортировка, просеивание (to screen – просеивать).

Основное требование, предъявляемое к реакциям обнаружения – их селективность (избирательность), а при анализе природных объектов данная проблема приобретает повышенное значение.

Избирательность анализа (селективность) – это возможность метода или методики обнаруживать искомый компонент в присутствии других

сопутствующих компонентов. Селективность зависит от количества и состава мешающих компонентов.

Нефтяное загрязнение почв всегда накладывается на природный фон органических компонентов. Как было отмечено в Главе 1, техногенное загрязнение на природном фоне может быть определено двумя путями (Рисунок 1.15):

1) проведением детального анализа с выделением индивидуальных компонентов и установлением количественных соотношений между ними. Что требует значительных материальных затрат и трудовых ресурсов;

2) реализация массовых анализов с обработкой полученных результатов методами математической статистики, что в условиях аварийных разливов нефти и нефтепродуктов определено как принципиальный путь выделения техногенного загрязнения из общего количества органических веществ, присутствующих в ОС.

Условия проведения массовых анализов: экспрессность определения содержания нефти и нефтепродуктов; упрощенность процедуры отбора и подготовки проб; возможность количественного выражения полученных результатов; минимизация числа определяемых независимых параметров; доступность оборудования, ограниченность по габаритам, возможность функционирования в полевых передвижных лабораториях; минимизация количества используемых при проведении анализов расходных материалов; необходимость использовать 2–3 метода с возможностью корреляции результатов.

2.2. Обоснование используемых методов химико–аналитического обнаружения и изучения нефтяного загрязнения в ОС

Идентификация нефтяного загрязнения в почвенной среде относится к трудно решаемым задачам. Выпуск однотипность продуктов различными производителями, особенности физико–химических свойств, например,

непостоянство и изменчивость состава под влиянием внешних факторов делает нефтепродукты достаточно сложными объектами изучения [96]. В Главе 1 было показано, что для быстрого обследования протяженных территорий при выявлении и прогнозировании ЧС, целесообразно применять экспрессные скрининговые методы анализа. При проведении массовых анализов задачи идентификации, как правило, не ставятся. При этом важно лишь определить принадлежности диагностируемого объекта к определенной группе, классу, типу.

В настоящей работе использованы два скрининговых метода анализа нефтепродуктов в почвах:

- арбитражный метод инфракрасной спектроскопии (ИК–спектроскопический метод) [43];
- метод молекулярной люминесценции [101].

Методики [43, 101] допущены для целей государственного экологического контроля.

Экспресс–метод ИК–спектроскопии для определения количества и идентификации загрязнения почв нефтепродуктами изложен в [102].

2.2.1. Арбитражный ИК–спектроскопический метод определения содержания нефтепродуктов в почвах

Метод заключается в экстракции с помощью ЧХУ нефти и нефтепродуктов из почв и донных отложений, их хроматографическом отделении от органических соединений других классов и количественном определении нефти и нефтепродуктов по интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра. Так как ЧХУ обладает высокой токсичностью, возможна его замена на тетрахлорэтилен.

Для проведения экспериментов использовали ИК–спектрометр «ИНФРАЛЮМ–ФТ–08» (Рисунок 2.2), отличающийся простотой

использования и возможностью реализации всех основных операций со спектрами.



ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Нормируемый спектральный диапазон	7800–400 см ⁻¹
Точность по шкале волновых чисел	± 0,05 см ⁻¹
Диапазон разрешений	16; 8; 4; 2; 1; 0,5 см ⁻¹
Отношение сигнал/шум, не менее	40000 (4 см ⁻¹ , 1 мин, 2150±50 см ⁻¹) (rms)
Отклонение линии стопроцентного пропускания от номинального значения	± 0,2%
Максимальная мощность	65 Вт
Электропитание	220 В, 50 Гц
Масса	32 кг
Габариты (Д×Ш×В)	580×550×340 мм

Рисунок 2.2 – ИК–спектрометр «ИНФРАЛЮМ–ФТ–08»

ИК–спектроскопия позволяет определить в исследуемой пробе функциональные молекулярные группировки. Применение метода основано на увеличении количества молекулярных группировок в экстракте объекта–носителя, не характерных для чистых образцов (образцов сравнения) [43, 99, 103].

Нефть и нефтепродукты – сложные многокомпонентные смеси УВ. Их основные молекулярные группировки имеют полосы поглощения на ИК–спектрах в широком диапазоне (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристические частоты в инфракрасной спектроскопии [104–106]

Соединения и их смеси	Область поглощения, см^{-1}	Характеристика
Предельные УВ	3000–2800	Полосы около 2962 см^{-1} и 2872 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям метильной группы (CH_3-); 2926 см^{-1} и 2853 см^{-1} – метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$). Полосы интенсивны
	около 1400	Интенсивные полосы около 1460 и 1380 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями метильной и метиленовой групп. Полосы интенсивны
Ароматические	3100–3000	Принадлежат валентным колебаниям С–Н связи
	1600–1500	Принадлежит валентным колебаниям С–С связей. Может быть три полосы 1600 ; 1580 ; 1450 см^{-1}
	Ниже 900	Обусловлены деформационными колебаниями связей С–Н. Может быть достаточно интенсивной
Гидроксил-содержащие (спирты)	3600–3000	Обусловлены валентными колебаниями С–Н связей
	1200–1000	Определяется валентными колебаниями полярной связи С–О. Полосы поглощения интенсивные
Карбонильные (альдегиды, кетоны и их производные)	1900–1580	Интенсивная полоса, обусловленная характеристическими валентными колебаниями с участием карбонильной группы находится в диапазоне $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$
	1300–1050	«Эфирная полоса», наблюдается у сложных эфиров наряду с полосой карбонильных групп
Нефтепродукты (светлые и масла)	3000–2800	Полосы около 2960 см^{-1} и 2870 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям метильной группы (CH_3-); 2925 см^{-1} и 2850 см^{-1} – метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$)
	1450–1350	Имеют две характерные полосы в данной области. Обусловлены деформационными колебаниями метильной и метиленовой групп

Соединения и их смеси	Область поглощения, см ⁻¹	Характеристика
Бензины	1600–1500	Дополнительно к полосам, обусловленным колебаниями метильной и метиленовой групп, имеют полосы, обусловленные присутствием значительного количества ароматических соединений
	800–700	

На практике для определения содержания нефтепродуктов в почвах ориентируются на характерные для них интенсивные полосы 2960, 2925, 2870, 2850 см⁻¹, определяемые присутствием метильных и метиленовых групп [95]. В этом случае к «нефтепродуктам» относится практически только УВ часть нефтяных компонентов. Экстрагируемые смолистые компоненты отделяют хроматографированием на Al₂O₃.

Проведено исследование городских почв [107], отобранных в Красносельском районе города Санкт-Петербурга. Места отбора проб показаны на схеме (Рисунок 2.3). Перечень образцов почвы и описание ее внешнего вида приведен в Таблице 2.2.

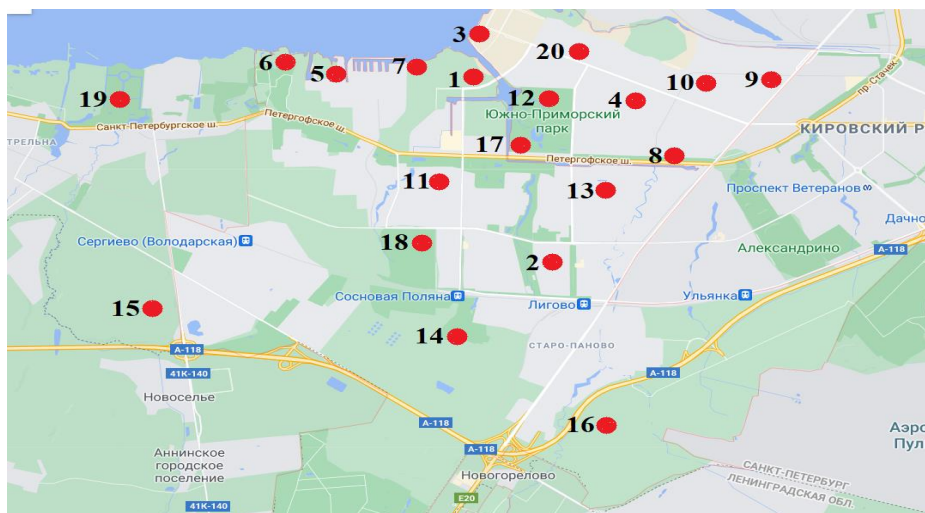


Рисунок 2.3 – Места отбора образцов почв в Красносельском районе города Санкт-Петербурга [107]

Таблица 2.2 – Место отбора и описание внешнего вида образцов почвы

№ образца	Место отбора	Внешний вид
1	Стройка жилого дома	Бурый оттенок почвы с элементами травы
2	Автомобильная парковка	Черно–серый оттенок почвы с примесями песка
3	Берег Финского залива вблизи потушенного костра	Желтый песок
4	Придомовая территория	Светло серый оттенок почвы
5	Берег Финского залива (у воды)	Светло–жёлтый песок
6	Берег Финского залива (у камней)	Смесь песка и мелкими камней
7	Пляж Финского залива	Желтый песок
8	Территория шиномонтажной мастерской	Почва черного цвета
9	Автомобильная стоянка	Светло–серый оттенок почвы
10	Территория автозаправочной станции	Почва черного цвета
11	Территория автосервиса	Почва черно–серого оттенка с вкраплениями песка
12	Лесопарковая зона	Почва коричневого цвета с листьями
13	Стройка жилого дома	Почва бурого оттенка с элементами травы и строительных обломков
14	Лесополоса	Почва черного цвета с примесями листьев и камней
15		Песок с примесями земли и листьев
16		Светло–коричневый оттенок почвы
17	Берег пруда	Песок светло–жёлтого оттенка
18	У деревьев лесопарковой зоны	Почва с примесями хвои
19	Укустарников лесопарковой зоны	Бежевый оттенок почвы
20	Территория около предприятия общественного питания	Коричневый оттенок почвы

Каждый образец отбирался в количестве 100 г и упаковывался в контейнер с плотно закрывающейся крышкой для предотвращения испарения летучих компонентов, содержащихся в почве. Образцы высушивались в лабораторных условиях до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре. Слипшиеся агломераты почвы растирались в фарфоровой ступке, после чего почвы просеивались в просеивающей машине Retsch AS 200, и выделялась гранулометрическая фракция менее 2 мм.

Методика проведения эксперимента подробно описана в [43]. В соответствии с предлагаемой методикой содержание нефтепродуктов фиксируется по полосам поглощения функциональных групп предельных и ароматических углеводородов, наблюдаемым в области волновых чисел 2800–3000 см^{-1} . Основные из них [107]: $-\text{CH}_3$ (концевые) – ассиметричные – 2950 – 2975 см^{-1} , – симметричные – 2865 – 2885 см^{-1} ; $-\text{CH}_2-$ ациклические – ассиметричные 2915 – 2940 см^{-1} , симметричные – 2840 – 2870 см^{-1} ; ароматические – CH_3 2965 – 2985 см^{-1} .

Для сравнительного анализа при обработке результатов был выбран интервал волновых чисел от 2800 см^{-1} до 3050 см^{-1} .

Относительное содержание нефтепродуктов определялось как суммарная величина пропускания в выбранном диапазоне. ИК–спектры экстрактов исследуемых образцов городских почв представлены на Рисунке 2.4.

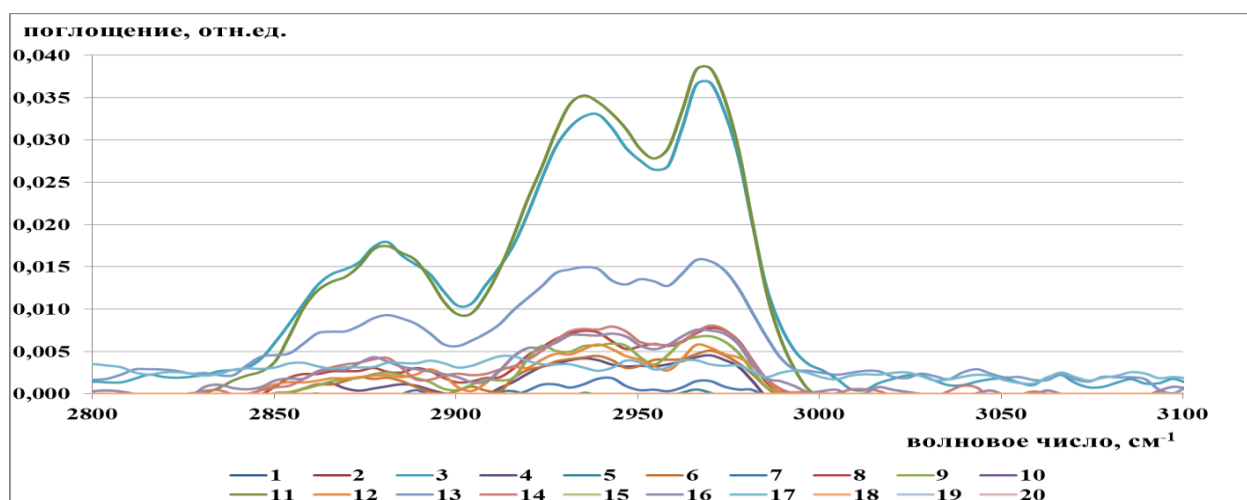


Рисунок 2.4 – ИК–спектры экстрактов образцов почв городской среды

Для дальнейших оценок содержание нефтепродуктов в наиболее загрязненном образце (образец № 11) было принято за единицу. Содержание нефтепродуктов в исследуемых образцах почв были нормированы по этому значению (Рисунок 2.5).

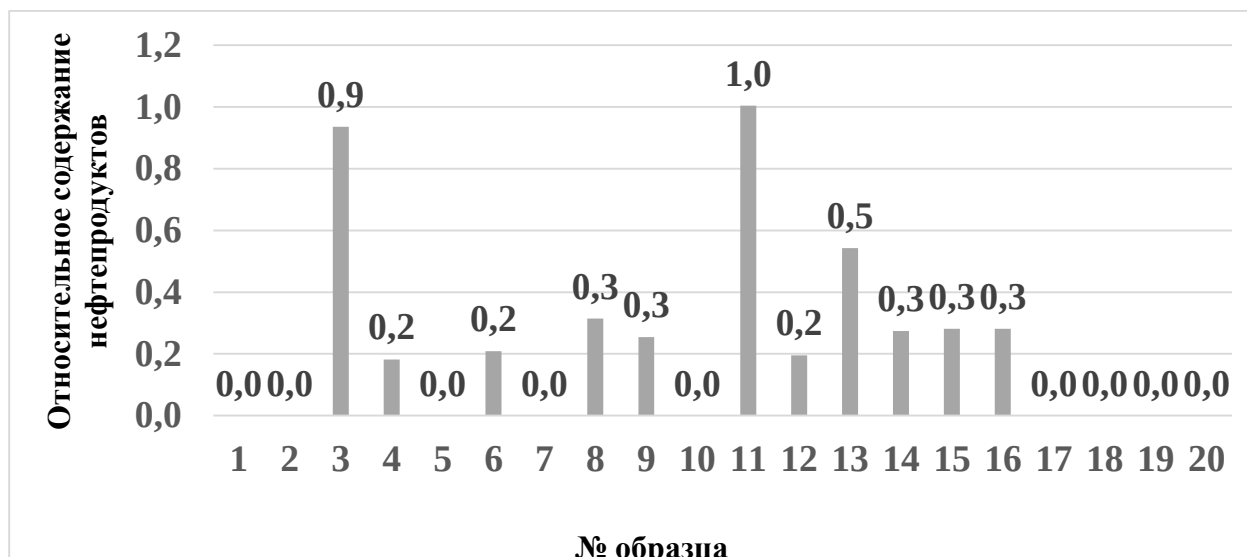


Рисунок 2.5 – Относительное содержание нефтепродуктов в почвах городской среды, нормированное по образцу № 11

Полученные результаты позволили по интенсивности поглощения объединить изученные образцы в группы (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Группировка образцов почв городской среды по результатам ИК–спектроскопии

Номер группы	Характеристика группы	Номер образца
1	Наиболее загрязненные нефтепродуктами образцы	3,11, 13
2	Относительно невысокое содержание нефтепродуктов (0,2 ÷ 0,3 от максимального)	4, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16
3	Практически не загрязненные нефтепродуктами образцы	1, 2, 5, 7, 10, 17, 18, 19, 20

Функция Лоренца использовалась для качественной расшифровки ИК–спектров экстрактов образцов почв, что позволило выделять единичные полосы поглощения в суммарном спектре [108].

Функция Лоренца имеет вид:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(\nu - \nu_c)^2 + \omega^2}, \quad (2.1)$$

где y – максимальное значение полосы поглощения, отн. ед.;

y_0 – смещение.

ν – волновое число, см^{-1} ;

ν_c – волновое число в точке спектрального максимума, см^{-1} ;

ω – полуширина спектрального максимума, см^{-1} ;

A – площадь полосы поглощения, отн. ед.

Волновое число в точке максимума и площадь полосы поглощения являются основными характеристиками единичной полосы поглощения. Можно показать, что при $\nu = \nu_c$:

$$A = H\omega \pi/2, \quad (2.2)$$

где $H = y - y_0$ – интенсивность полосы поглощения, отн. ед.

Качественная расшифровка спектров экстрактов исследуемых образцов почв, полученных при проведении опытов, были определены полосы поглощения: 2875; 2920 – 2940; 2970 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям метильной $-\text{CH}_3$ и метиленовой $-\text{CH}_2$ групп. Полоса поглощения 2970 см^{-1} , возникает, по–видимому, вследствие колебаний метиленовой группы соединений ароматического ряда.

Образцы первой группы. Волновое распределение полос поглощения в спектрах наиболее загрязненных образцов, к которым относятся образцы № 3 и № 11, имеет схожий характер. В ИК–спектрах 2875, 2936, 2970 см^{-1} наблюдаются интенсивные полосы поглощения (Рисунок 2.6а).

В спектре образца № 13 волновое распределение полос поглощения отличается от образцов № 3 и № 11 (Рисунок 2.6б). В диапазоне волновых чисел

2920 – 2960 см^{-1} наблюдается состоящий из полос поглощения 2931, 2953 см^{-1} дуплет.

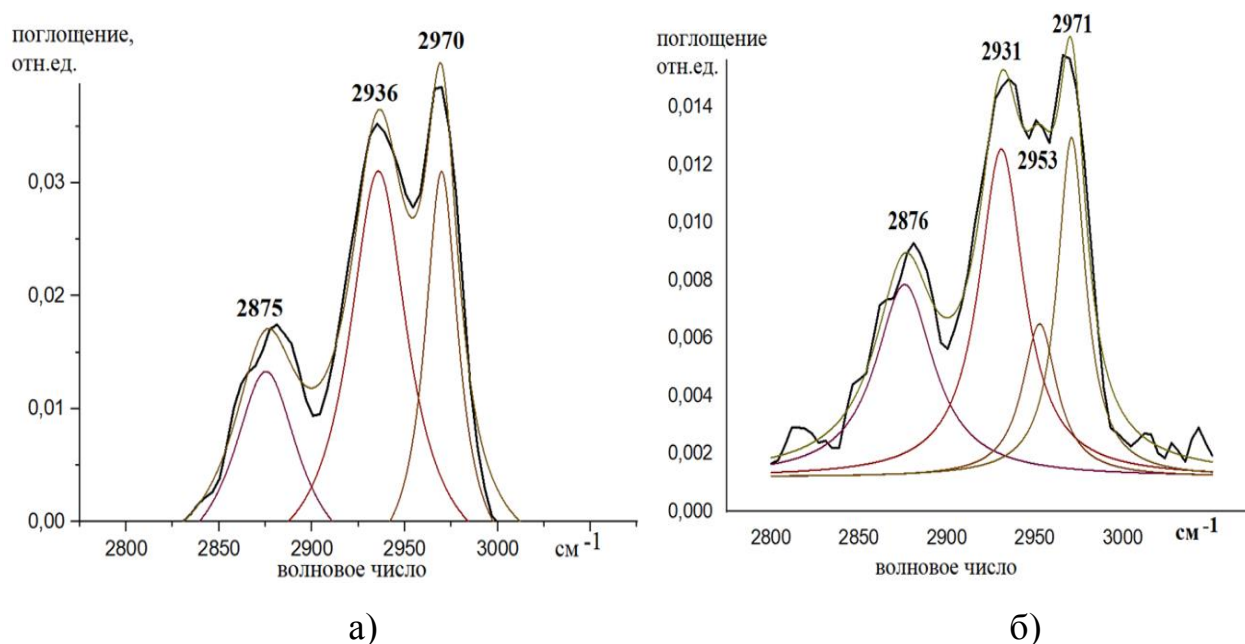


Рисунок 2.6 – ИК–спектр экстрактов образцов почва с разделением на индивидуальные полосы поглощения функцией Лоренца: а) – образец № 3; б) образец № 13

Образцы второй группы. Для большей части проведенных опытов (образцы №№ 6, 9, 12, 14, 15) наблюдается волновое распределение полос поглощения в ИК–спектре, сходное с образцами № 3 и № 11. В то же время в рассматриваемой группе зафиксированы образы (№№ 4, 8, 16) с ИК– спектром, имеющим волновое распределение полос поглощения подобное образцу № 13 (Рисунок 2.7). В этих случаях в интервале волновых чисел 2920 – 2940 см^{-1} наблюдается дуплет, включающий полосы поглощения 2920, 2939 см^{-1} .

Все слабые полосы в спектрах в рамках настоящего исследования полностью идентифицировать не представилось возможным. Для идентификации спектров в области 600 – 1000 см^{-1} целесообразно фингерпринтный анализ [107]. Цифровая кодировка ИК–спектров экстрактов почв с использованием метода распознавания образов выполнена для решения задач идентификации нефтяного загрязнения в почвах [109].

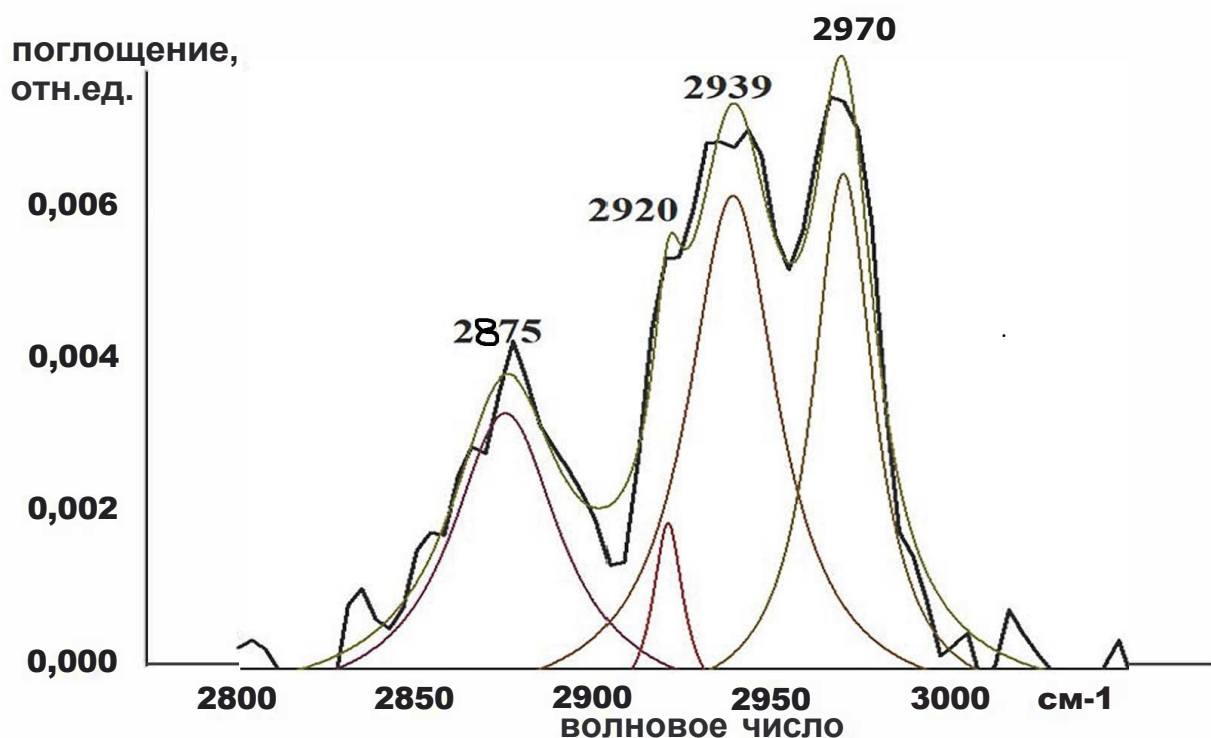
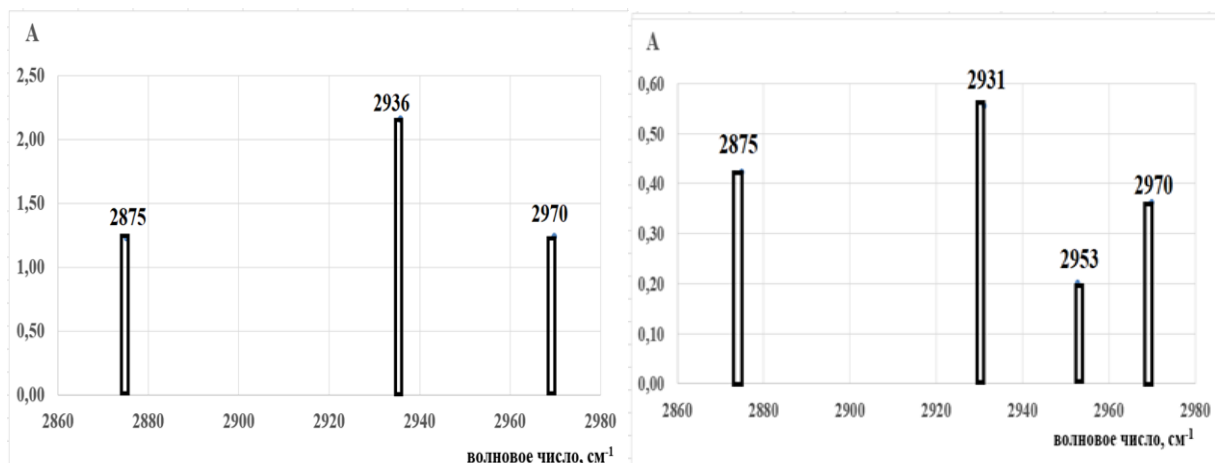


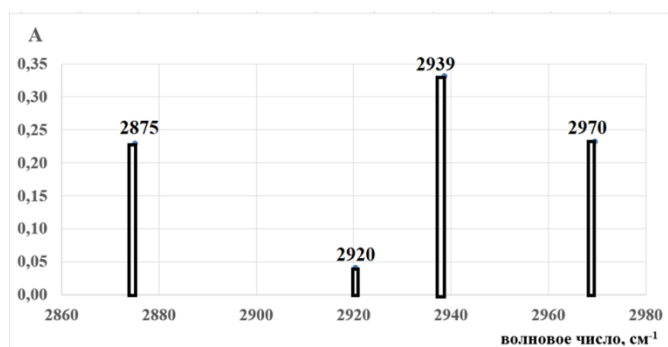
Рисунок 2.7 – ИК–спектр экстракта образца почвы № 16 с разделением на индивидуальные полосы поглощения функцией Лоренца

ИК–спектры формализовали с использованием координат: волновые числа (ось абсцисс) и A (отн. ед.) – площади индивидуальных спектральных полос поглощения (ось ординат). По полученным результатам построили столбчатые диаграммы наиболее распространенных типов полученных в работе ИК–спектров (Рисунок 2.8).



а)

б)



в)

Рисунок 2.8 – Формализованный ИК–спектр образцов почвы: а) № 3;
б) № 13; в) № 16

Таким образом, применение метода ИК–спектрометрии для анализа загрязнений почв нефтепродуктами обосновано. Его использование позволяет дать оценку содержания в почве углеводородной части нефтяных компонентов и легких ароматических соединений.

2.2.2. Метод молекулярной люминесценции

Вторым методом количественного химического анализа почв, примененным в работе, являлся флуориметрический (люминесцентный) метод. Экстракция гексаном из почв органических соединений и изучение полученных экстрактов методом молекулярной люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра лежит в основе данного метода.

Рассматриваемый метод имеет низкий порог обнаружения, который примерно на порядок меньше, чем при использовании ИК–спектроскопического метода. Это является важнейшим преимуществом флуоресцентного (люминесцентного) метода. Его применение позволяет обнаруживать следовые количества нефтепродуктов, которые иначе определить очень сложно [110].

Согласно закономерностям молекулярной люминесценции способность люминесцировать принадлежит ароматическим структурам. Метод не дает возможности определить суммарное содержание нефтепродуктов, так как не является чувствительным к парафино–нафтеновым УВ, в значительном количестве содержащихся в нефти.

Не смотря на то, что рассматриваемый метод арбитражным не является, рекомендовано его применение «в качестве оценочного с проведением периодической калибровки путем параллельного анализа одним из арбитражных методов» [110]. Исследования проводили на спектрофлуориметре «Флюорат–02–Панорама» (Рисунок 2.9).



Технические характеристики

Спектральный диапазон в канале возбуждения, нм	210–730 (840) ⁽¹⁾
Спектральный диапазон в канале пропускания, нм	210–730 (840) ⁽¹⁾
Спектральный диапазон в канале люминесценции, нм	210–690 (840) ⁽¹⁾
Спектральное разрешение монохроматоров, нм, не более	8 (15) ⁽²⁾
Погрешность установки монохроматоров, нм, не более	3
Отношение сигнал/шум ⁽³⁾ , не менее	100:1 (200:1) ⁽⁴⁾
Объем анализируемой пробы в стандартной кювете К10, мл	3
Питание	220 В, 50 Гц
Потребляемая мощность, Вт, не более	40
Габаритные размеры, мм	400×350×160
Масса, кг	13

Рисунок 2.9 – Спектрофлуориметр «Флюорат–02–Панорама»

Среди товарных нефтепродуктов, проявляющих способность к флуоресценции, основная роль принадлежит автомобильным бензинам и дизельным топливам (Таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Способность к флуоресценции товарных нефтепродуктов

Нефтепродукты	Максимум в спектрах возбуждения, длина волны (λ), нм	Примечание
Автомобильные бензины	370–380	Максимум флуоресценции моторных масел в подавляющем большинстве находится в более длинноволновой области, чем у моторных топлив, что позволяет с достаточной точностью диагностировать моторные масла
Высокооктановые бензины	379–380 дополнительные 400–410; 430–440	
Дизельные топлива	Около 380	
Моторное масло «спектрол»	Около 460	
Трансмиссионное масло	Более 480	Максимум флуоресценции смещен в область за пределы выбранного диапазона в сторону более длинных волн

Методика проведения экспериментов представлена в работе [101].

На Рисунке 2.10 приведены сводные спектры люминесценции изученных гексановых экстрактов образцов городских почв. где I – интенсивность люминесценции, мА.

Содержание ароматических органических соединений в изученных почвах определялось как суммарная интенсивность люминесценции в интервале 290 ÷ 430 нм. На Рисунке 2.10 четко видны две зоны максимумов люминесценции, охватывающие интервалы:

1) 290 ÷ 340 нм. Рассматриваемая зона, в соответствии с данными, полученными в работе [111], связана с люминесценцией моноароматических УВ (МАУ);

2) 340 ÷ 430 нм. Зона связана с люминесценцией ПАУ и смолистых компонентов, не относящихся к нефтяному загрязнению и определяющих природный фон органических соединений.

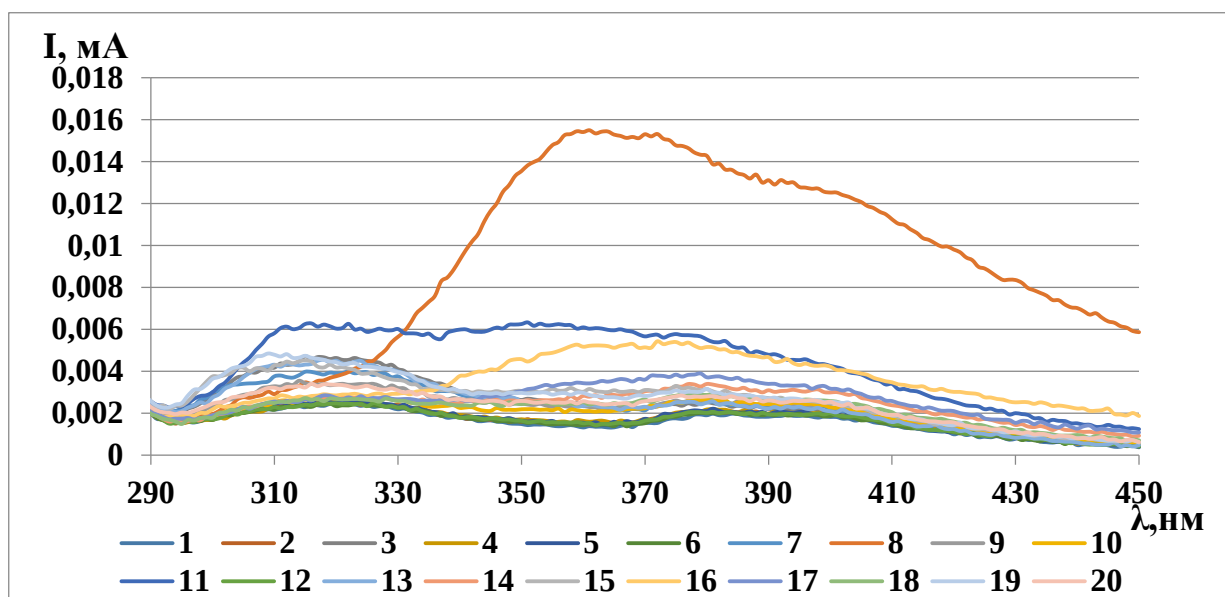


Рисунок 2.10 – Спектры люминесценции экстрактов образцов почв городской среды

Определена суммарная интенсивность люминесценции в рассмотренных интервалах длин волн. По полученным данным построены столбчатые диаграммы. (Рисунки 2.11, 2.12), отражающие количественное содержание люминесцирующих компонентов в изученных образцах почв.

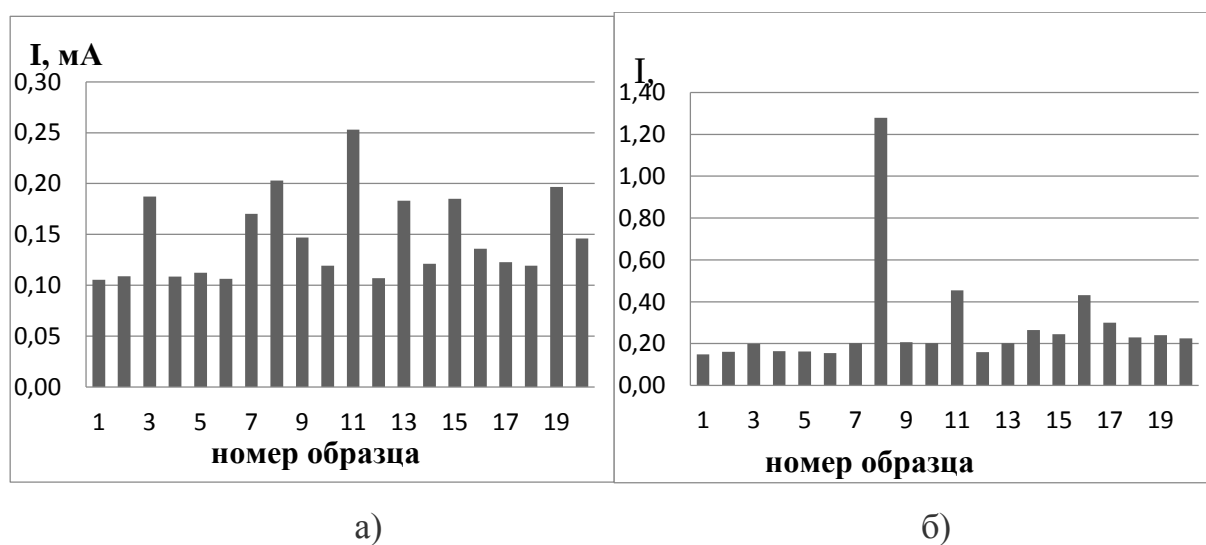


Рисунок 2.11 – Интенсивность люминесценции исследованных образцов городских почв: а) в интервале длин волн от 290 до 340 нм; б) в интервале длин волн от 340 до 430 нм

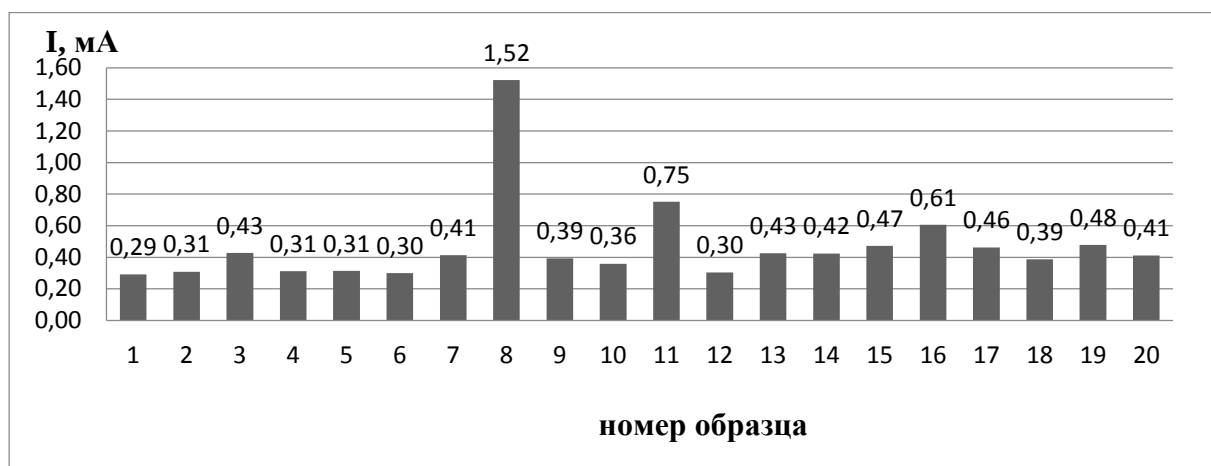


Рисунок 2.12 – Суммарная интенсивность люминесценции
исследованных образцов городских почв

Проведен расчет коэффициента $K_{\text{МАУ/ПАУ}}$ как отношения содержания МАУ и ПАУ в экстрактах органического вещества городских почв. Его изменение в зависимости от образца почвы представлено на Рисунке 2.13.

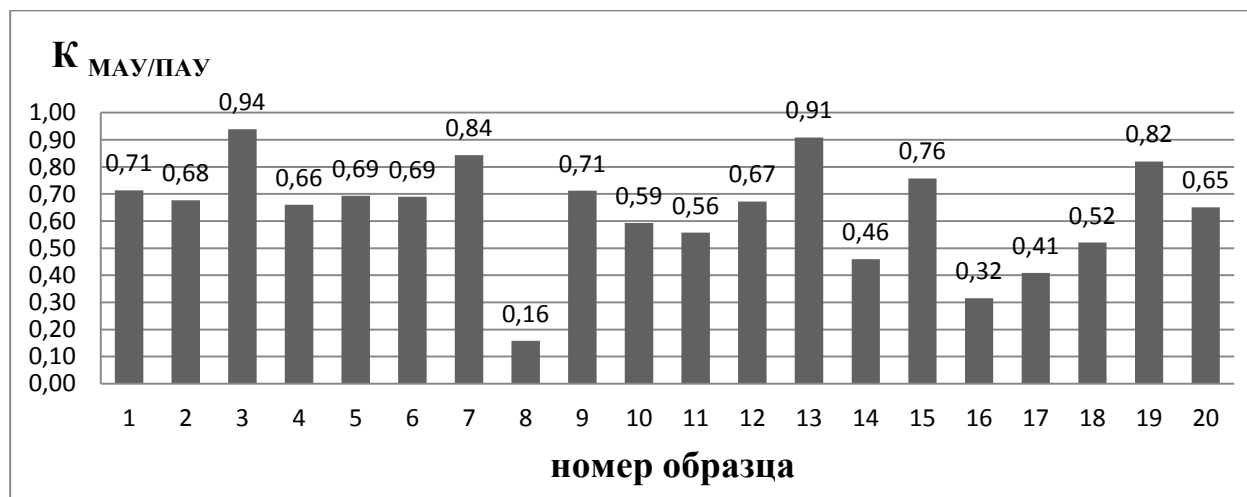


Рисунок 2.13 – Соотношение между МАУ и ПАУ в экстрактах органического
вещества городских почв

Рассматривая качественный характер люминесценции изученных образцов, их можно разделить на три группы (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Группировка образцов почв городской среды по результатам люминесцентной спектроскопии

Номер группы	Характеристика группы	$K_{МАУ/ПАУ}$	Номер образца
1	Значительное преобладание ПАУ над МАУ. Преимущественно природный тип органического вещества почв (Рисунок 2.14).	$< 0,5$	8, 14, 16, 17
2	Преобладание ПАУ над МАУ. Смешанный тип органического вещества почв с относительно высокой долей нефтяного загрязнения (Рисунок 2.15).	$0,5 \div 0,75$	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 18, 20
3	Значительное количество МАУ. Можно отнести к нефтяному загрязнению, доминирующему над природным фоном органических веществ (рисунок 2.16).	$> 0,75$	3, 7, 13, 15, 19

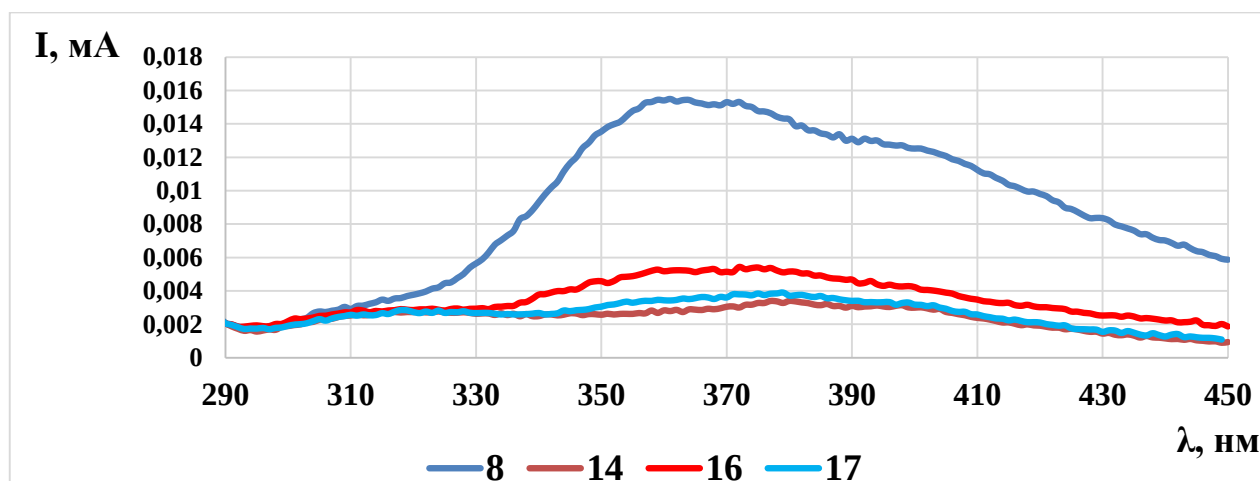


Рисунок 2.14 – Спектры люминесценции экстрактов образцов почв, содержащих природный тип органического вещества

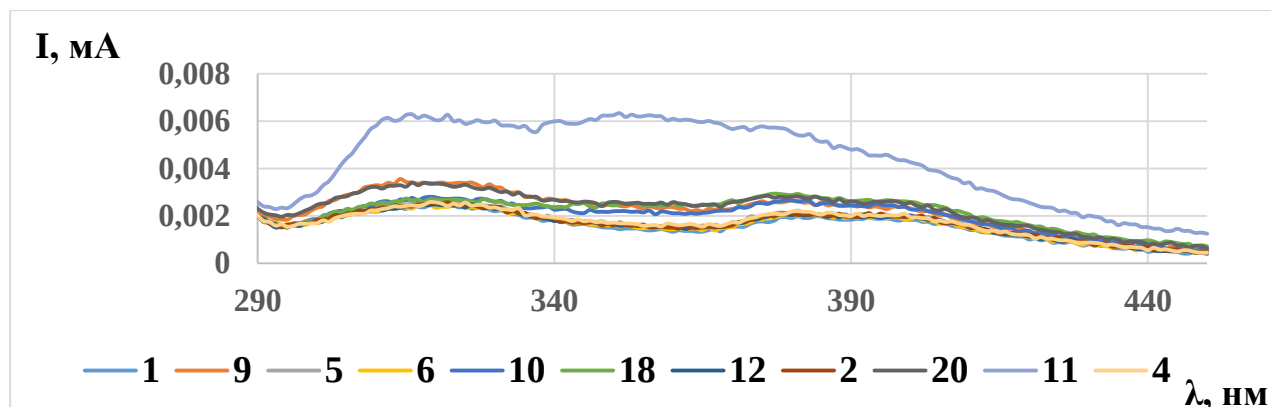


Рисунок 2.15 – Спектры люминесценции экстрактов образцов почв, содержащих смешанный тип органического вещества

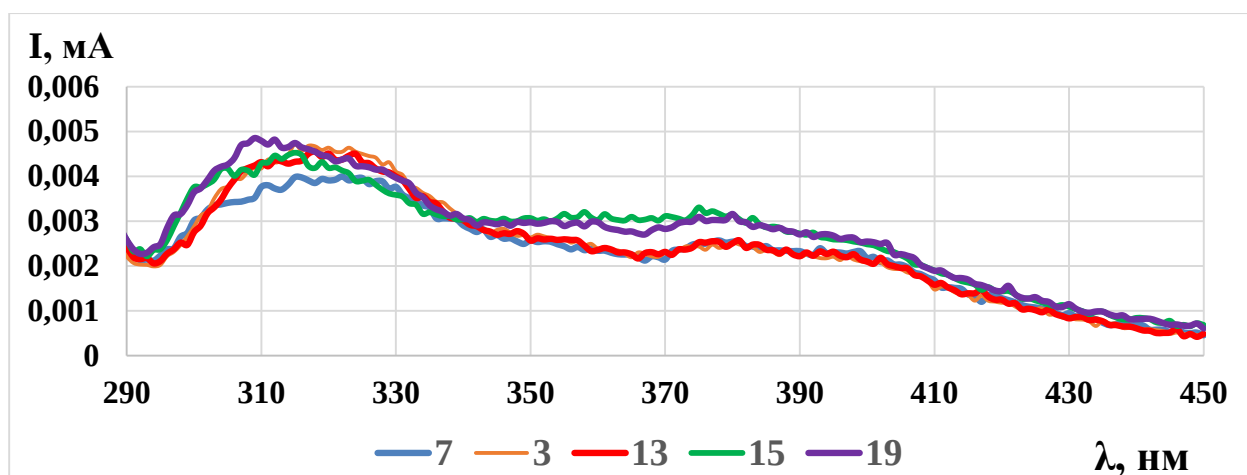


Рисунок 2.16 – Спектры люминесценции экстрактов образцов почв, содержащих нефтяной тип органического вещества

Таким образом, применение метода люминесценции для анализа загрязнений почв нефтепродуктами целесообразно. Его использование позволяет дать оценку содержания в почве всего спектра ароматических соединений.

Таким образом, каждый из представленных методов позволяет по-своему интерпретировать качественный состав органических компонентов, содержащихся в почвах. Например, образец № 11, являющийся наиболее загрязненным алифатическими УВ и легкими ароматическими соединениями, что фиксируется методом ИК-спектроскопии (Таблица 2.3), не попадает в группу, где, согласно результатам, полученным с помощью люминисцентного метода, нефтяное загрязнение доминирует над природным фоном органических веществ (Таблица 2.5).

2.3. Последовательность реализации методики обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что представленные методы взаимно дополняют друг друга, давая независимые результаты, основанные на изучении различных классов нефтяных соединений и могут быть

использованы при проведении мониторинга ЧС. Представленная система аналитических методов количественного определения нефтяного загрязнения в почве является принципиальным путем выделения техногенного загрязнения из общей суммы органических компонентов окружающей среды, альтернативным проведению детального анализа проб. Использование рассмотренных методов анализа положено в основу методики избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС (Рисунок 2.17).

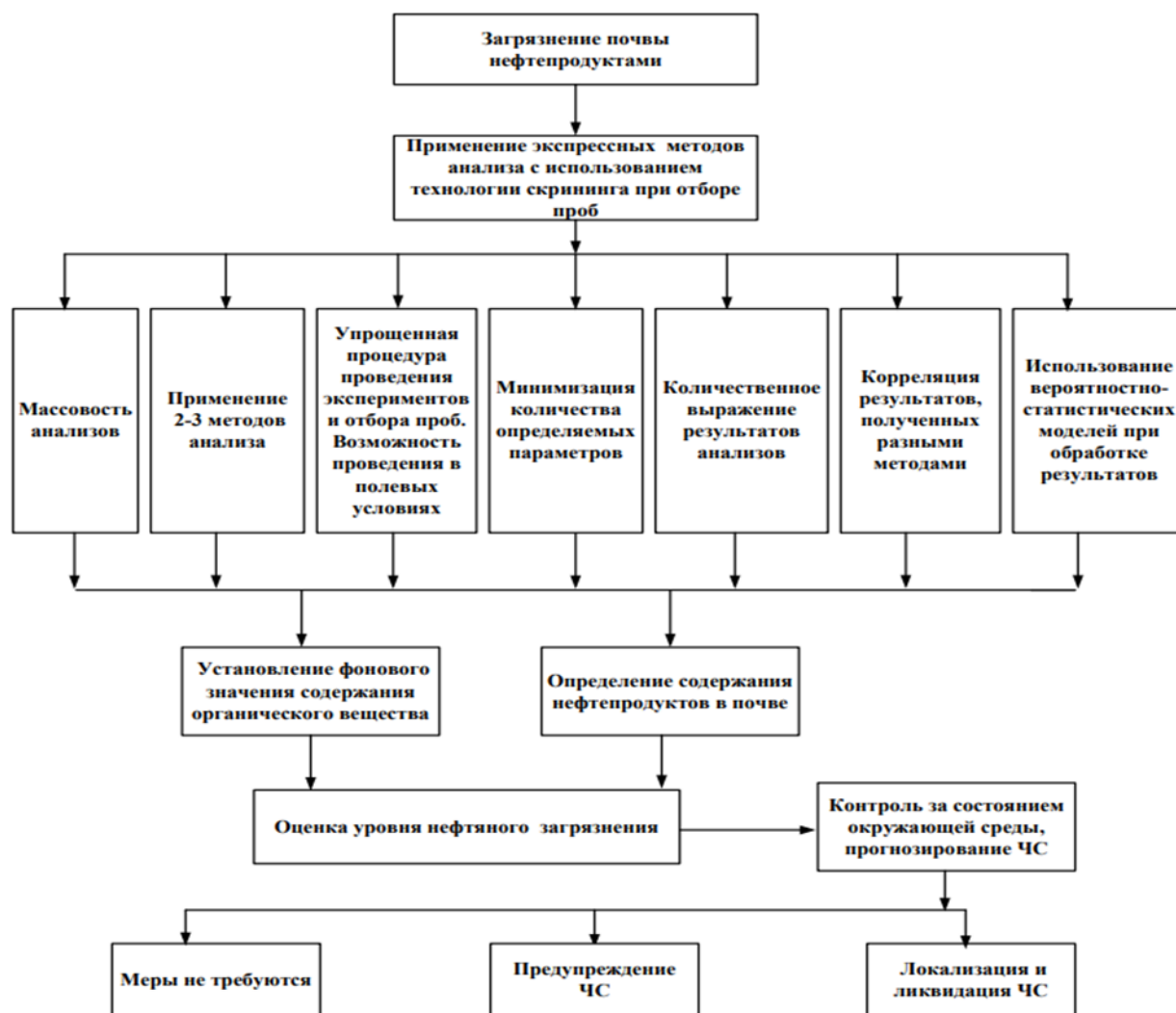


Рисунок 2.17 – Методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС

Системе нормирования состояния ОС принадлежит важнейшая роль при решении вопросов обеспечения безопасности в ЧС. Применение представленной методики позволит осуществлять оценку загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами, учитывая особенности территории и природный фон, определяемый содержащимися в почвах органическими веществами.

Методика предполагает реализацию 2–3 методов анализа почв с упрощенной процедурой проведения экспериментов и отбора проб. Проведение массовых анализов с использованием технологии скрининга и обработка полученных результатов вероятностно–статистическими методами позволит упростить процедуру оценки уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами, повысить ее точность, сократить время, необходимое для принятия решений, направленных на предотвращение, локализацию и ликвидацию ЧС. Повысить достоверность результатов анализов целесообразно путем использования 2–3 независимых экспрессных методов с возможностью корреляции их результатов.

Выводы по главе 2

Способность почвы накапливать загрязнения и оказывать существенное влияние на другие компоненты ОС подтверждает целесообразность ее выбора в качестве объекта исследования. Сложность оценки уровня нефтяного загрязнения почв связана с необходимостью учета особенностей почв, расположенных на различных территориях и содержания в них органических веществ природного происхождения.

Разработана методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС, в которую введен ранее не выделяемый этап установления фоновой уровня содержания органических веществ в почве. Обосновано, что для проведения мониторинга загрязнения почв в условиях ЧС, целесообразно проводить массовые анализы, результаты которых должны быть обработаны методами математической статистики.

Система скрининговых аналитических методов количественного определения содержания в почве нефтепродуктов определена как принципиальный путь выделения техногенного загрязнения из общего количества находящихся в ОС органических соединений. Предлагаемая система включает два независимых метода:

- арбитражный метод инфракрасной спектроскопии (ИК–спектроскопический метод), фиксирующий, в основном, содержание алифатических и легких ароматических УВ бензольного ряда;
- метод молекулярной люминесценции, позволяющий определить содержание в почве всего спектра ароматических соединений с выделением моноароматических структур, относящихся к нефтяному загрязнению почв и полиароматических, являющихся их природным фоном.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что представленные методы взаимно дополняют друг друга, давая независимые результаты, основанные на изучении различных классов нефтяных соединений и позволяют по–своему интерпретировать качественный состав органических компонентов, содержащихся в почвах. Для сопоставления и прогнозирования результатов, получаемых при изучении нефтяного загрязнения почв представленными методами требуется рассмотрение возможности корреляции их результатов.

Представленная система аналитических методов количественного определения нефтяного загрязнения в почве является принципиальным путем выделения техногенного загрязнения из общей суммы органических компонентов окружающей среды, альтернативным проведению детального анализа проб.

Глава 3. Корреляционный анализ связей между результатами, получаемыми при изучении нефтяного загрязнения почв различными методами

Корреляция представляет собой взаимосвязь двух переменных, что проявляется в их совместной вариации: при изменении одного показателя наблюдается изменение другого. Корреляционный анализ является статистическим методом, применяемым для выявления и оценки взаимосвязи между двумя и более случайными величинами [112].

Корреляция позволяет оценить изменение одной переменной на основе значения другой, что положено в основу прогнозирования. Можно констатировать, что корреляция – это взаимосвязанное изменение показателей. Она характеризуется направлением, формой и теснотой.

Если наблюдается при увеличении (уменьшении) одного показателя увеличение (уменьшение) другого показателя, то говорят о положительной корреляции. Обратная или отрицательная корреляция имеет место, когда рост одного показателя связан с уменьшением другого, или уменьшение одного определяет рост другого показателя.

Выбор коэффициента корреляции определяется типом шкалы переменной, формой распределения, объемом выборки и некоторыми другими характеристиками [112–117].

3.1. Исследование силы линейной связи с использованием коэффициента корреляции Пирсона

Линейность корреляции определяется тем, что точки на графике зависимости одного показателя от другого расположены вдоль прямой линии. Положительный или отрицательный наклон такой линии определяется направлением взаимосвязи.

Сила (теснота) связи является важной характеристикой корреляции [112]. Приближение точек на графике к прямой линии свидетельствует об увеличении

тесноты связи. Коэффициент корреляции является мерой корреляции (силы, тесноты), изменяется в интервале $-1 \div +1$. Чем ближе он к границам интервала $(-1; +1)$, тем сильнее связь между исследуемыми случайными величинами. Оценка силы проводится с использованием шкалы Чеддока, основанной на коэффициентах корреляции (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Шкала Чеддока [1112, 113]

Значение коэффициента корреляции	Сила связи
$0 \div 0,3$	Слабая
$0,3 \div 0,5$	Умеренная
$0,5 \div 0,7$	Заметная
$0,7 \div 0,9$	Высокая (сильная)
$0,9 \div 1,0$	Очень высокая (очень сильная)

На рисунке 3.1. приведены основные свойства коэффициента корреляции.

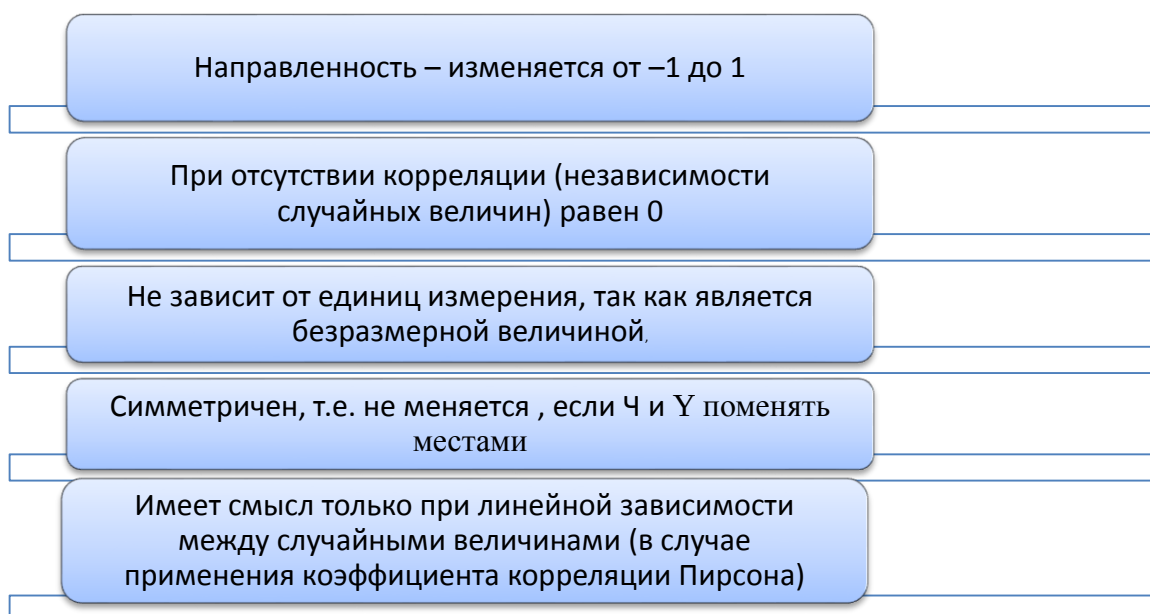


Рисунок 3.1 – Свойства коэффициента корреляции

Для получения стандартизованной величины тесноты линейной взаимосвязи используют r – линейный коэффициент корреляции Пирсона.

Коэффициент корреляции Пирсона определяет тесноту линейной взаимосвязи, он изменяется в диапазоне от -1 до 1 :

$r = -1$ означает полную (функциональную) линейную обратную взаимосвязь:

$r = +1$ свидетельствует о полной (функциональной) линейной положительной взаимосвязи.

$r = 0$ наблюдается при отсутствии именно линейной корреляции. В этом случае взаимосвязь может быть нелинейной.

Так, расчет коэффициента корреляции Пирсона возможен при выполнении следующих условий:

- измеренные переменные относятся к интервальной или номинальной шкале (количественные данные);
- значения обоих признаков распределены нормально;
- связь между признаками является линейной;
- размер выборки достаточен для того, чтобы сделать выводы о выполнении условий нормальности распределения данных и их линейной взаимосвязи [112, 113].

В качестве переменных, взаимосвязь которых устанавливалась в исследовании, были выбраны содержание алифатических и легких ароматических УВ бензольного ряда нефтепродуктов, определяемое методом ИК–спектроскопии и содержание ароматических УВ устанавливаемое, с помощью метода молекулярной люминесценции [90, 115].

Для получения стандартизованной величины силы (тесноты) линейной взаимосвязи применяли линейный коэффициент корреляции Пирсона:

$$r = \frac{\sum(x_i - x_{\text{ср}})(y_i - y_{\text{ср}})}{\sqrt{\sum(x_i - x_{\text{ср}})^2 \sum(y_i - y_{\text{ср}})^2}} \quad (3.1)$$

где x_i и y_i – значения измеряемых показателей,

$x_{\text{ср}}$ и $y_{\text{ср}}$ – средние значения измеряемых показателей.

Исследовали 52 образца почв, отобранных на Мусюршорском нефтяном месторождении в районе скважины № 60. Месторождение, открытое в 1983 году, располагается в центральной части Хорейверской низменности

Архангельской области. В настоящее время находится в промышленной разработке.

Содержание нефтепродуктов в изученных образцах, полученное с использованием ИК–спектроскопического метода ($C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$), изменялось в интервале от 40 до 4950 ppm, среднее значение соответствовало ($x_{\text{ср}} = 991$ ppm). Диапазон значений концентраций нефтепродуктов, определенных методом молекулярной люминесценции ($C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$), составил от 10 до 2610 ppm, при среднем значении $y_{\text{ср}} = 555$ ppm.

Методика расчета коэффициента линейной корреляции Пирсона представлена в работах [86, 110]. По результатам расчета (формула 3.1) $r=0,81$, что соответствует высокой силе связи по шкале Чеддока. Следует, однако, учесть, что рассматриваемая величина r представляет собой оценку корреляции, так как расчет проводился не по всей генеральной совокупности, а по выборке.

Для определения степени близости оценочного значения к истинному определим доверительные интервалы. Определим z – преобразование Фишера для выборочного коэффициента корреляции Пирсона r по формуле:

$$z = 0,5 \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right). \quad (3.2)$$

По результатам расчета $z = 1,11$. Далее, опираясь на свойства нормального распределения, определяем нижнюю $z_{\text{н}}$ и верхнюю $z_{\text{в}}$ границы доверительного интервала для z : $z_{\text{н}}=0,83$; $z_{\text{в}}=1,39$. Применяя обратное преобразование Фишера, определяем границы доверительного интервала для коэффициента корреляции Пирсона: $r = 0,68 \div 0,88$, нижняя находится в области заметной, верхняя – в области высокой силы связи по шкале Чеддока (таблица 3.1). Отметим, что предельное оценочное значение r «поджато» к верхним значениям.

Анализ проведенных расчетов позволяет сделать вывод, что имеется положительная корреляция между двумя массивами данных, полученными независимыми методами исследования.

Наглядное представление о корреляции дает диаграмма рассеяния и построенная по ней регрессионная модель.

Оценку качества регрессионной модели дает коэффициент детерминации (достоверности аппроксимации) $R^2 = r^2$, который показывает долю тех изменений, которые в данном явлении зависят от изучаемого фактора [1112, 1113]. Коэффициент детерминации дает возможность изучать степень тесноты взаимосвязи между признаками. Он является более непосредственным и прямым способом выражения зависимости одной случайной величины от другой, что делает его применение более предпочтительным по сравнению с коэффициентом корреляции. Коэффициент детерминации позволяет определить долю вариабельности одного из изучаемых признаков, которую может объяснить другой признак, насколько изменения зависимой переменной объясняются изменениями независимой. В статистических терминах R^2 «описывает долю дисперсии (разброса) одной переменной, согласованно изменяющейся с дисперсией (разбросом) другой переменной» [112].

На диаграмме рассеяния точек, отображающих зависимость концентраций нефтепродуктов, измеренных двумя методами (Рисунок 3.2), наблюдается значительный разброс значений относительно линейной регрессионной зависимости. Полученная линейная зависимость (Рисунок 3.2) имеет вид:

$$C_{\text{НП}_{\text{люм}}} = 0,44C_{\text{НП}_{\text{икс}}} + 120,0.$$

Значение $R^2 = 0,65$ является не высоким.

Анализ диаграммы рассеяния, приведенной на Рисунке 3.2. показывает, что сила связи между оцениваемыми переменными различается в зависимости от диапазона концентраций нефтепродуктов. Можно предположить, что коэффициент корреляции между анализируемыми массивами данных при малых концентрациях нефтепродуктов приближается к 1.

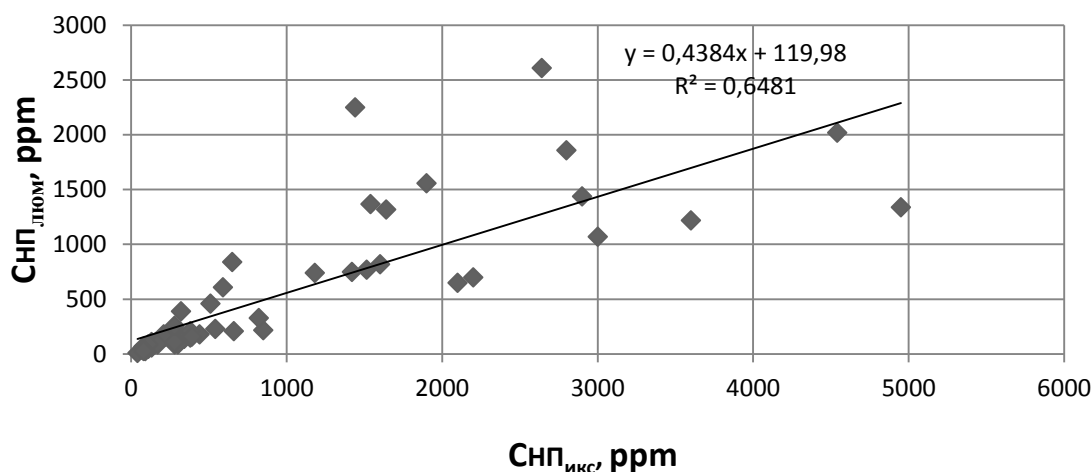


Рисунок 3.2 – Диаграмма рассеяния значений зависимости концентраций нефтепродуктов в почве, измеренных с помощью двух скрининговых методов

Для подтверждения высказанной гипотезы проведем анализ силы связи между массивами данных для двух интервалов значений: 1) концентрация нефтепродуктов не превышает 250 ppm (Рисунок 3.3); 2) содержание нефтепродуктов в почве более 250 ppm (Рисунок 3.4).

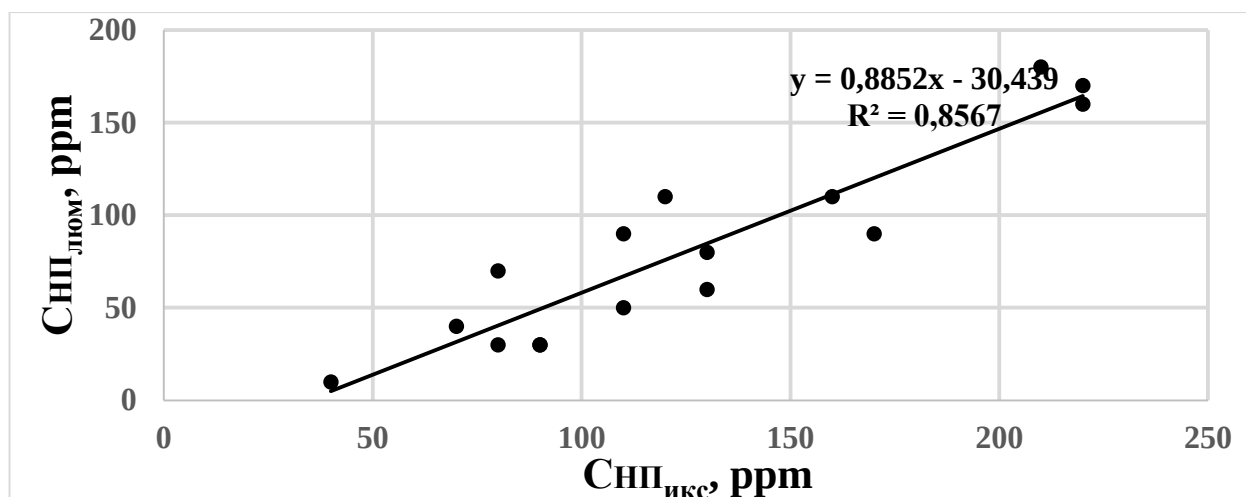


Рисунок 3.3 – Диаграмма рассеяния значений зависимости содержания нефтепродуктов (в диапазоне концентраций, не превышающих 250 ppm), определенных двумя скрининговыми методами

В диапазоне концентраций содержания нефтепродуктов менее 250 ppm $r = 0,93$. Линейная регрессия имеет вид:

$$C_{\text{НП}_{\text{люм}}} = 0,89C_{\text{НП}_{\text{икс}}} - 30,4; R^2 = 0,86.$$

Следует также отметить, что угол наклона регрессионной зависимости близок к 45° и равен $\arctg(0,89) = 41,7^\circ$. Следовательно, значения концентраций нефтепродуктов, определенные двумя независимыми методами, для всех измерений отличаются приблизительно на 30 ppm. Угол наклона регрессионной зависимости для всего массива данных составляет $23,8^\circ$.

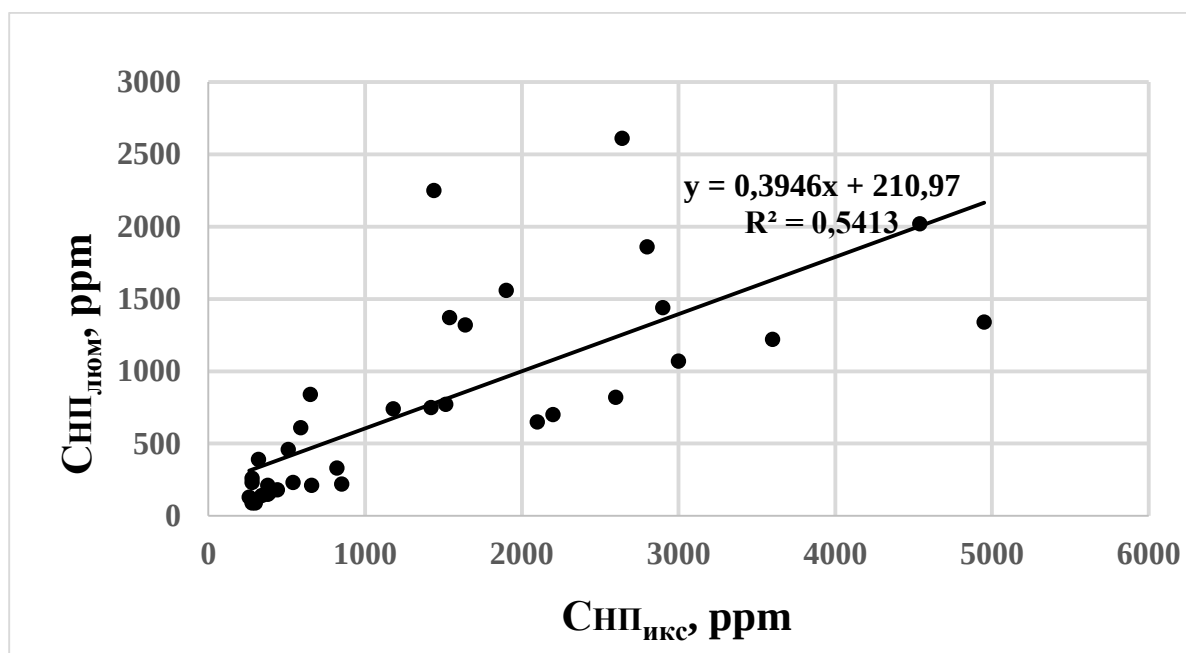


Рисунок 3.4 – Диаграмма рассеяния значений зависимости содержания нефтепродуктов (в диапазоне концентраций, превышающих 250 ppm), определенных двумя методами

В диапазоне значений содержания нефтепродуктов выше 250 ppm коэффициент корреляции равен 0,74. Линейная регрессия имеет вид:

$$C_{\text{НП}_{\text{люм}}} = 0,39C_{\text{НП}_{\text{икс}}} + 211,0$$

при низком значении коэффициента детерминации $R^2 = 0,54$.

Данные по содержанию нефтепродуктов, полученные двумя методами в этом диапазоне концентраций коррелируют слабо.

Следует, однако, отметить, высокую чувствительность коэффициента Пирсона к выбросам [112]. Если принять за выбросы точки, с наибольшими

отклонениями от прямой, представленной на Рисунке 3.4, можно построить зависимость (Рисунок 3.5). Массив данных в этом случае включает 48 точек, значение коэффициента корреляции фиксируется на границе высокой и очень высокой силы связи ($r=0,9$). Уравнение линейной корреляция принимает вид:

$$C_{\text{НП}_{\text{люм}}} = 0,45C_{\text{НП}_{\text{икс}}} + 70,8$$

при достаточно высоком значении коэффициента детерминации $R^2 = 0,81$.

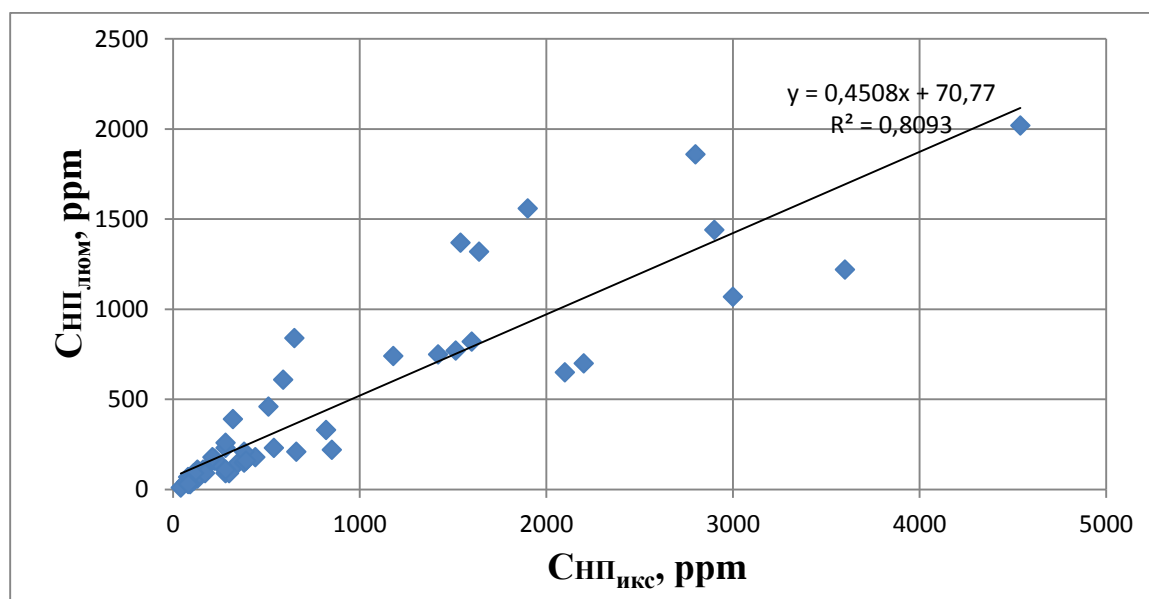


Рисунок 3.5 – Диаграмма рассеяния значений зависимости содержания нефтепродуктов, определенных двумя скрининговыми методами, построенная без учета точек предполагаемого выброса

Однако в данном случае необходимо подтвердить гипотезу о наличии выбросов.

Для проверки полученного вывода о существовании линейной зависимости между концентрациями нефтепродуктов в области их низких значений (до 250 ppm), измеренными двумя скрининговыми методами, характеризующейся очень высокой силой связи, было проведено изучение почв городской среды. Пробы были отобраны в различных локациях Красносельского (Рисунок 2.3) и Петродворцового районов города Санкт-

Петербурга. Перечень образцов почвы с указанием места её отбора и описанием внешнего вида приведен в Таблицах 2.2 и 3.2.

Таблица 3.2 – Местность отбора и описание внешнего вида образцов почвы в Петродворцовом районе города Санкт-Петербурга

№ образца	Место отбора	Внешний вид пробы
21	Берег Ольгиного пруда	Черная почва с вкраплениями камней и листьев
22	Территория мастерской шиномонтажа	Почва черно–серого оттенка с вкраплениями песка и листьев
23	Территория СОШ № 416	Черная почва с вкраплениями камней и листьев
24	Двор дома № 10 по улице Никольская	Почва коричневого цвета с мелкими камнями и песком
25	Пляжная территория Финского залива	Песок желтого цвета
26	Ул. Парковая, 10, жилая застройка	Почва коричневого оттенка
27	Автозаправочная станция	Почва черного цвета
28	Территория парка «Александрия»	Почва коричневого цвета с листьями и мелкими камнями
29	ТРЦ «Ракета»	Почва серого цвета
30	Ул. Озерковая. Д.	Почва светло– серого оттенка

На основании данных, полученных при определении содержания нефтепродуктов в указанных образцах почвы двумя независимыми скрининговыми методами, построена диаграмма рассеяния (Рисунок 3.6).

Рассчитанный по формуле (3.1), $r = 0,91$, что соответствует очень высокой силе связи и подтверждает выводы, полученные при исследовании почв Мусюршорского месторождения. Полученная линейная корреляция имеет вид:

$$C_{\text{НП}_{\text{люм}}} = 0,78C_{\text{НП}_{\text{икс}}} - 0,98$$

при достаточно высоком значении коэффициента детерминации $R^2 = 0,83$.

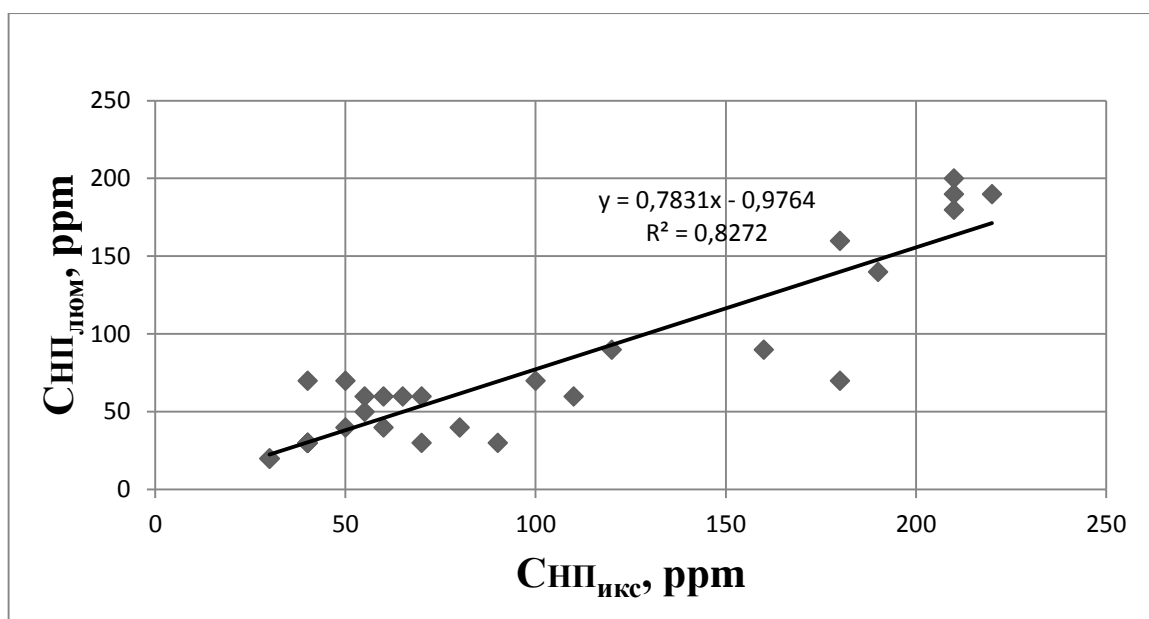


Рисунок 3.6 – Диаграмма рассеяния значений зависимости содержания нефтепродуктов в почвах городской среды, определенных двумя методами, при концентрациях нефтепродуктов, не превышающих 250 ppm

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при относительно низких значениях концентраций нефтепродуктов (не превышающем 250 ppm) в почвах, анализ их количественного содержания двумя независимыми методами имеет высокую силу (тесноту) линейной связи.

В случае относительно высоких значений концентрации нефтепродуктов в почвах (более 250 ppm), для анализа их количественного содержания следует необходимо проводить исследования с использованием двух методов, сопоставляя их результаты логико–вероятностными расчетами.

3.2. Обнаружение выбросов в полученной прогностической регрессионной модели

Наличие выбросов может приводить к значительным ошибкам при построении регрессионной модели [116]. Учитывая, что полученная регрессионная модель предполагается к использованию для предсказания

изменений значений концентраций нефтепродуктов в почве, наличие выброса может привести к грубым ошибкам прогноза.

Для оценки выбран критерий Эктона, достоинством которого является простота понимания и применения [116, 117]. Метод применяется для выборок с количеством переменных $n \geq 30$. Основным ограничением является возможность нахождения только одного выброса в парной линейной модели $y = ax + b$ [116, 117].

Применим следующие обозначения: $e_i = y_i - \hat{y}_i$ – остатки в точке $x = x_i$;
 $\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i$.

Статистикой критерия является величина

$$V = \frac{|e_k - \bar{e}|}{S_k}, \quad (3.3)$$

где e_k – остаток от предполагаемого выброса;

$\bar{e}$ – среднее по всем другим остаткам

$$\bar{e} = \frac{1}{n-1} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n e_i \quad (3.4)$$

S_k – дисперсия отклонения экспериментальных точек линии регрессии при отбрасывании подозрительного (k -го) наблюдения.

Предполагаем, что при каждом значении независимой переменной x_i получено m_i значений зависимой переменной y_i . В этом случае можно записать:

$$S_k^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n m_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n m_i - 2}. \quad (3.5)$$

Остаток e_i с доверительной вероятностью α можно принять за выброс, если $V > V_\alpha$,

где V_α – критическое значение критерия выбросов Эктона, определяемое по [116].

В результате эксперимента были получены значения концентрации нефтепродуктов в почве, представленные в Таблице А1 Приложения А.

Вычисляем параметры регрессионной модели.

$\sum_{i=1}^{52} x_i$	$\left(\sum_{i=1}^{52} x_i\right)^2$	$\sum_{i=1}^{52} x_i^2$	$\sum_{i=1}^{52} \bar{y}_i$	$\sum_{i=1}^{52} x_i \bar{y}_i$
51555	2657918025	123334825	28840	60254050

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{52} x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^{52} x_i \cdot \sum_{i=1}^{52} \bar{y}_i}{52 \cdot \sum_{i=1}^{52} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{52} x_i\right)^2} = 0,44;$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{52} \bar{y}_i - a \cdot \sum_{i=1}^{52} x_i}{52} = 119,98.$$

Вычисляем остатки по формулам: $e_i = \bar{y}_i - \hat{y}_i$; $\hat{y}_i = ax_i + b$.

Проверяем на выброс максимальный по модулю остаток $e_i = 1499$.
Исключаем соответствующую ему точку (образец № 9) и по формуле (3.5) получаем:

$$S_9^2 = 323970,26. (S_9 = 569,8).$$

Среднее по $(n - 1)$ остаткам, не считая потенциального выброса, рассчитанное по формуле (3.4), составит:

$$\bar{e} = \frac{1}{51} \sum_{i=1}^{51} e_i = -29,39.$$

Вычисленная по формуле (3.3) статистика критерия Эктона составила:

$$V = 2,68.$$

Согласно значениям, приведенным [116] для $n = 52$; $\alpha = 0,95$ полученное значение V выбросом не является.

3.3. Исследование силы связи с использованием коэффициента ранговой корреляции Спирмена

Коэффициент ранговой корреляции Спирмена (ρ) используется для выявления и оценки тесноты связи между двумя рядами сопоставляемых количественных показателей. В том случае, если ранги показателей, упорядоченных по степени возрастания или убывания, в большинстве случаев

совпадают (большему значению одного показателя соответствует большее значение другого показателя, например, при сопоставлении роста человека и массы его тела), делается вывод о наличии прямой корреляционной связи. Если ранги показателей имеют противоположную направленность (большему значению одного показателя соответствует меньшее значение другого – например, при сопоставлении возраста и частоты сердечных сокращений), то имеет место обратная связь между величинами.

Коэффициент корреляции Спирмена обладает следующими свойствами (Рисунок 3.7).

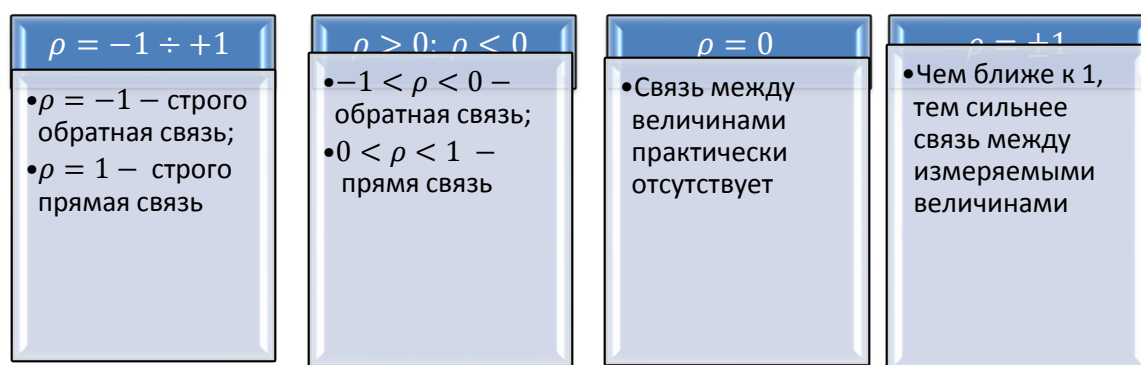


Рисунок 3.7 – Свойства коэффициента Спирмена

Установим тесноту корреляционных связей между результатами, применяя коэффициент ранговой корреляции Спирмена. Отличия условий применения коэффициентов корреляции Пирсона и Спирмена приведены в Таблице 3.3.

Главными отличиями коэффициента ранговой от коэффициента линейной корреляции являются отсутствие требований к нормальности распределения исследуемых величин и возможность уменьшения размеров выборки.

Таблица 3.3 – Условия применения коэффициентов корреляции

Условия применения	Коэффициент Пирсона	Коэффициент Спирмена
Вид критерия	Параметрический статистический	Ранговый
Значения, используемые для проведения расчета	Переменные являются непрерывными количественными данными	Данные одной из выборок могут быть представлены в порядковой шкале, данные второй выборки должны быть количественными.
Исследование на нормальность	Требуется. Данные должны подчиняться нормальному закону распределения.	Не требуется. Может применяться для выборок, не подчиняющихся нормальному закону распределения
Характер связи между исследуемыми параметрами	Линейная	Требования к линейности не предъявляются
Условие гомоскедастичности (свойства данных, которое заключается в постоянстве дисперсии случайных величин вдоль прямой регрессии)	Должно соблюдаться	Может не соблюдаться
Парность наблюдений	Необходимы парные наблюдения	
Объем выборки	Более 25 экспериментов	Более 5 экспериментов
Ограничения метода	Сильная чувствительность к выбросам.	Точность снижается при наличии большого количества одинаковых рангов по одной или обоим сопоставляемым переменным,

Последовательность расчета ρ может быть представлена в виде (Рисунок 3.8).

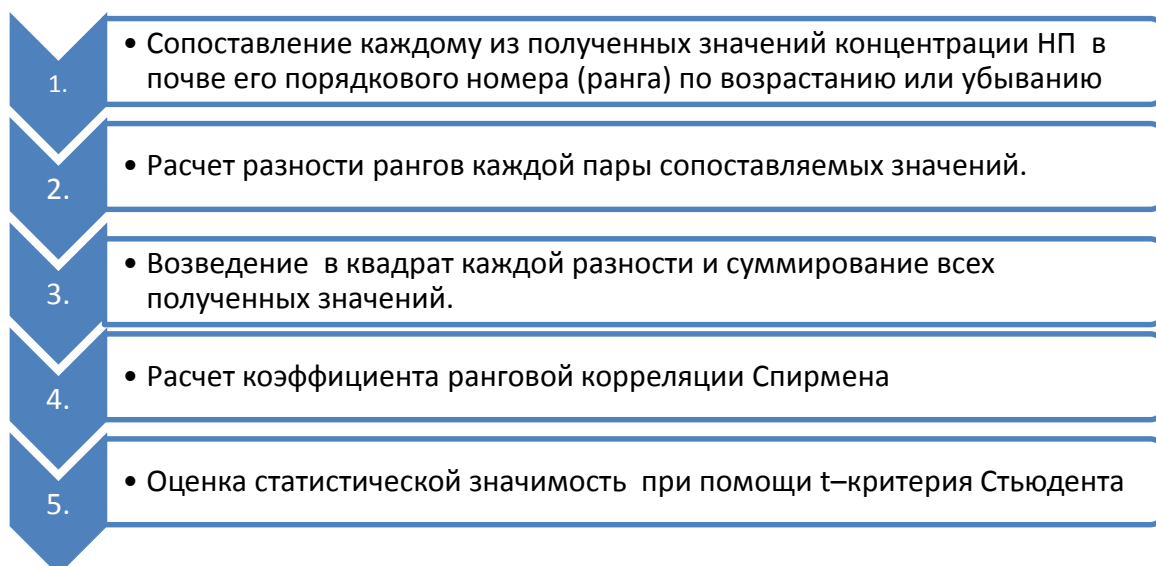


Рисунок 3.8 – Последовательность расчета коэффициента ранговой корреляции Спирмена

Расчет ρ производится по формуле:

$$\rho = 1 - \frac{6 \cdot \sum d^2}{n \cdot (n^2 - 1)}, \quad (3.6)$$

где d – разность рангов каждой пары значений;

n – количество проведенных экспериментов.

Формула для оценки статистической значимости ρ при помощи t-критерия Стьюдента:

$$t = \frac{\rho \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-\rho^2}} \quad (3.7)$$

Для выявления тесноты связи значения содержания составим матрицу рангов для полученных при исследовании почв Мусюршорского месторождения экспериментальных значений концентраций нефтепродуктов (Таблица 3.4), проведем вычисление коэффициента Спирмена по формуле (3.3) и оценим его статистическую значимость с использованием зависимости (3.4).

Результаты расчета представлены в Таблице А2 Приложения А, диаграмма рассеяния приведена на Рисунке 3.9.

Таблица 3.4 – Результаты расчета коэффициента корреляции Спирмена и его статистической значимости

$\sum d^2$	$6 \sum d^2$	$n \cdot (n^2 - 1)$	$\frac{6 \sum d^2}{n \cdot (n^2 - 1)}$	ρ	ρ^2	t
16947	10182	140556	0,0724	0,93	0,86	17,54

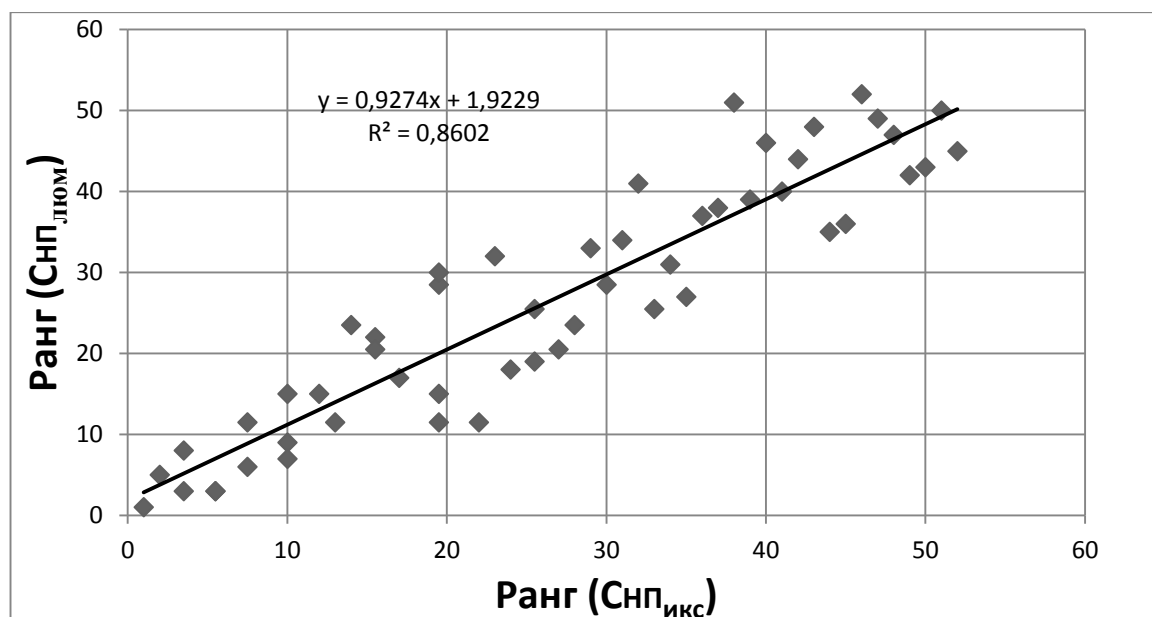


Рисунок 3.9 – Диаграмма рассеяния зависимости ранговых значений содержания нефтепродуктов, определенных двумя скрининговыми методами

Исследования показали, что коэффициент Спирмена является статистически значимым. Его значение $\rho = 0,93$. Регрессионная зависимость имеет вид:

$$\text{Ранг (Снп}_{\text{люм}}) = 0,93 \text{ Ранг (Снп}_{\text{икс}}) + 1,9; R^2 = 0,86$$

Связь между исследуемыми признаками – прямая, теснота (сила) связи по шкале Чеддока (Таблица 3.1) – очень высокая.

При относительно высоких значениях содержания нефтепродуктов в почве и/или значительном разбросе полученных экспериментальных данных целесообразно использовать ранговый коэффициент корреляции Спирмена. Исследования показали, что его значение в 1,15 раза выше, чем значение

коэффициента корреляции Пирсона на том же массиве данных, полученных при изучении почв заявленными скрининговыми методами.

Выводы по главе 3

Проведен корреляционный анализ силы (тесноты) связи между результатами измерений содержания нефтепродуктов в почвах Мусюршорского нефтяного месторождения двумя независимыми скрининговыми методами: ИК–спектроскопическим методом, фиксирующим, в основном, содержание алифатических и легких ароматических УВ бензольного ряда и методом молекулярной люминесценции, позволяющим определить содержание в почве всего спектра ароматических соединений. Установлены регрессионные зависимости, связывающие результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв представленными методами.

Проведена оценка силы линейной связи с использованием коэффициента корреляции Пирсона. Установлено, что сила линейной связи между значениями содержания нефтепродуктов почве, полученными с использованием двух представленных независимых методов, различается в зависимости от диапазона измеряемых концентраций.

Линейная зависимость, характеризующаяся очень высокой силой связи по шкале Чеддока, наблюдается при относительно низких концентрациях нефтепродуктов в почве, не превышающих 250 ppm. Разработанные регрессионные зависимости в рассматриваемом диапазоне концентраций позволяют использовать результаты, полученные одним из методов при экспериментальном изучении содержания нефти и нефтепродуктов в почве, для определения прогнозных значений результатов второго метода.

В случае относительно высоких значений концентрации нефтепродуктов в почвах, для анализа их количественного содержания целесообразно проводить исследования с использованием двух методов, сопоставляя их результаты логико–вероятностными расчетами.

Применение рангового коэффициента корреляции Спирмена дает очень высокую тесноту связи по шкале Чеддока на всем массиве экспериментальных данных. Исследования показали, что его значение в 1,15 раза выше, чем значение коэффициента корреляции Пирсона на одном и том же массиве экспериментальных данных содержания нефтепродуктов в почве.

Разработанные регрессионные зависимости, позволяют сопоставлять и прогнозировать результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв методом ИК–спектроскопии и методом молекулярной люминесценции.

Глава 4. Метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на объектах нефтегазодобывающей промышленности при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов

4.1. Вероятностно–статистические модели обработки результатов аналитических исследований

Вероятностно–статистическая модель – это вероятностная модель, значения отдельных характеристик (параметров) которой оцениваются по результатам наблюдений (исходным статистическим данным), характеризующим функционирование моделируемого конкретного (а не гипотетического) явления (или системы).

Простые экспрессные методы оперативного контроля применяют для аналитических определений содержания нефти и нефтепродуктов в почве, при этом охватывая ими большое количество проб. Как было показано в Главе 3, для объективного использования массовых результатов, полученных в ходе проведения экспериментов, необходимо располагать обоснованной системой обработки опытных данных, опирающейся на использование методов математической статистики с применением детерминированных или стохастических моделей. Реализация такой системы при обработке результатов скрининговых определений содержания нефти и нефтепродуктов в почвах позволит:

- выявлять зоны загрязнения, учитывая фоновое содержание органического вещества;
- давать оценку загрязнённости территорий, прогнозировать и выявлять ЧС;
- определять валовое количество нефтяного загрязнения в ОС;
- оценивать экологический ущерб.

Оценку уровня нефтяного загрязнения почв на локальном уровне целесообразно осуществлять на основе вероятностных моделей [47, 118],

основываясь на результатах скринингового анализа содержания нефтепродуктов в почвах. При выборе метода анализа следует руководствоваться следующими требованиями:

- массовость результатов аналитических определений;
- обоснованность информационных признаков и метода свертывания информации;
- независимость полученных результатов от выбора метода проведения экспериментов.

Результаты изучения количества и состава нефтяного загрязнения в районе скважины на нефтяном месторождении в Архангельской области с помощью арбитражного ИК–спектроскопического метода приведены в Таблице А3 Приложения А. Используются следующие обозначения:

$C_{ЭОС-ЧХУ}$ – концентрация экстрагируемых органических соединений (ЭОС), извлекаемых с помощью ЧХУ

$C_{НП}$ – концентрация нефтепродуктов (соединений, выделенных после хроматографирования на оксиде алюминия)

Содержание ЭОС варьирует в очень широких пределах. Нефтепродукты представляют собой углеводородную часть экстрагируемых соединений, их концентрация также сильно изменяется. Наряду с содержанием нефтепродуктов в почве, важным параметром является их доля в общем количестве органических соединений. С ее повышением тип полученного экстракта приближается к нефтяному загрязнению. В пробах с минимальной долей нефтепродуктов, экстракт содержит больше соединений, составляющих природный фон.

Литологический состав почв, их генетические особенности, механический состав, фоновое количество органических компонентов в почвах оказывают существенное влияние на количество и состав нефтяного загрязнения, что еще раз подтверждает необходимость оценки локального уровня нефтяного загрязнения, определяемого отдельно для каждого объекта. Это снижает ценность установления для почв региональных и глобальных нормативов.

На диаграммах (Рисунки 4.1 и 4.2) в графическом виде показано содержание в образцах ЭОС и нефтепродуктов соответственно.

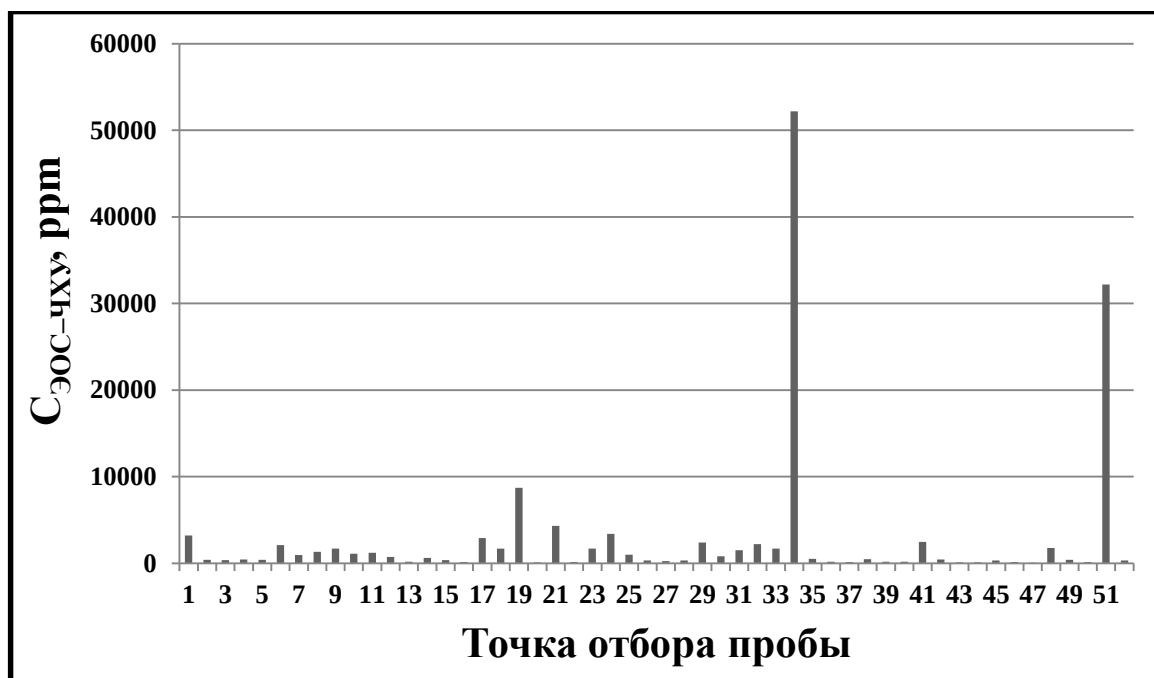


Рисунок 4.1 – Содержание в образцах почв скважины № 60 Мусюршорского месторождения ЭОС, извлекаемых ЧХУ

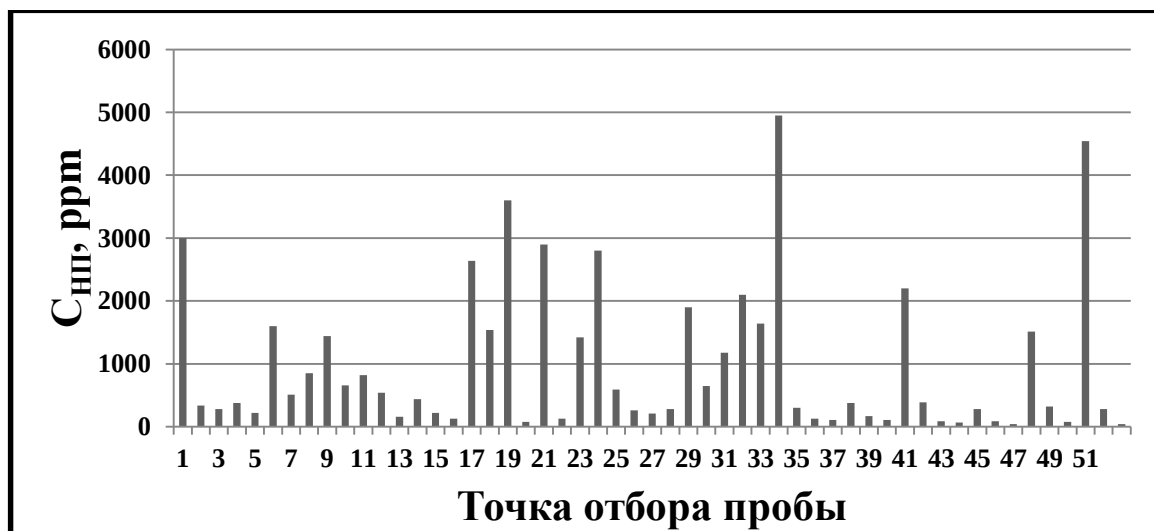


Рисунок 4.2 – Содержание нефтепродуктов в образцах почв Мусюршорского месторождения

На рисунке 4.3 показано, что линейной корреляции между содержанием ЭОС и нефтепродуктами в образцах почв на территории Мусюршорского

месторождения на всем массиве данных не наблюдается. Для описания линии тренда лучше всего подходит логарифмическая зависимость:

$$C_{\text{НП}} = 760,4 \ln C_{\text{ЭОС-ЧХУ}} - 3956,1; R^2 = 0,86$$

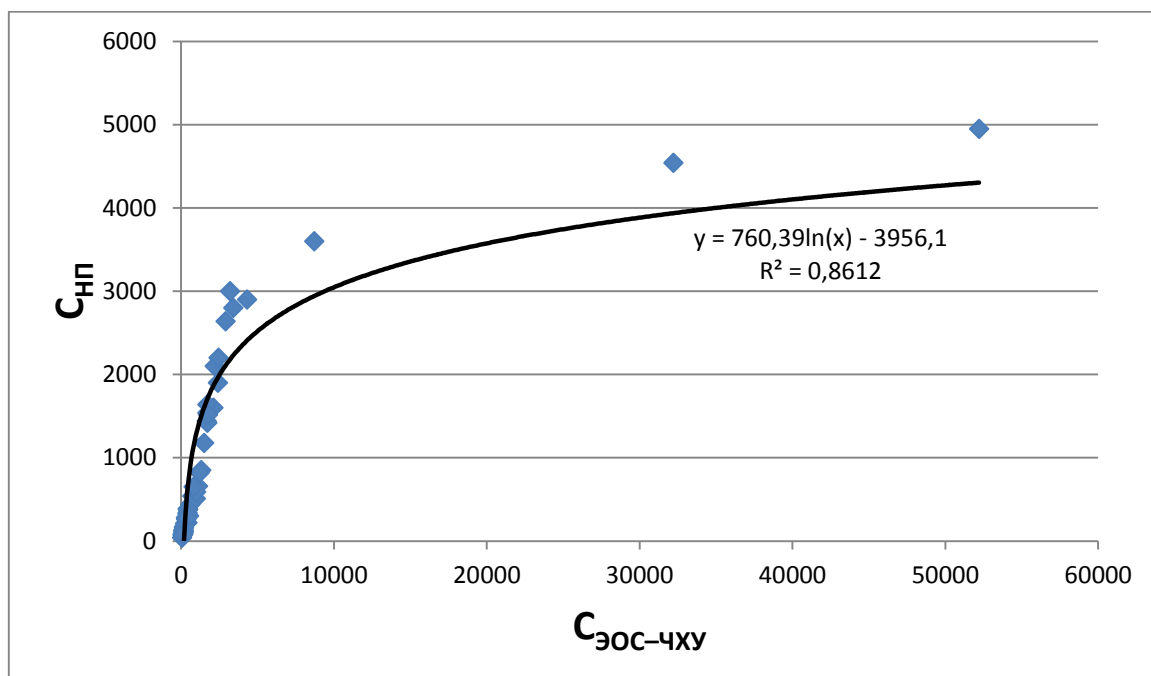


Рисунок 4.3 – Соотношение между содержанием ЭОС и нефтепродуктов в образцах почв Мусюршорского месторождения

На рисунке 4.4 показана корреляция между содержанием экстрагируемых органических соединений и нефтепродуктов образцах почв на территории Мусюршорского месторождения, за исключением трех максимальных точек с концентрациями $C_{\text{ЭОС-ЧХУ}}$, равными: 52200; 32200; 8700 и не удовлетворяющими условию $C_{\text{ЭОС-ЧХУ}} < 4500$ ppm.

$$C_{\text{НП}} = 0,82 C_{\text{ЭОС-ЧХУ}} - 11,9; R^2 = 0,97.$$

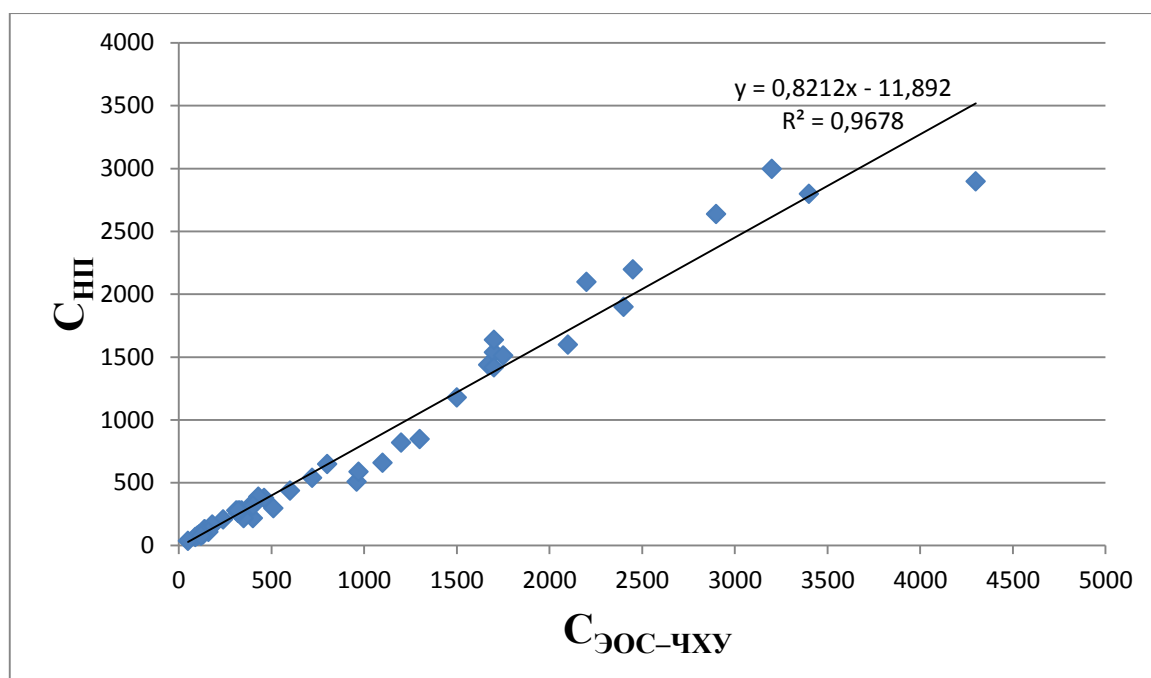


Рисунок 4.4 – Соотношение между содержанием экстрагируемых органических соединений и нефтепродуктов в образцах почв на территории Мусюршорского месторождения при $C_{\text{ЭОС-чху}} < 4500 \text{ ppm}$

Рассмотрено также соотношение между общим содержанием ЭОС и долей в них нефтепродуктов (Рисунок 4.5).

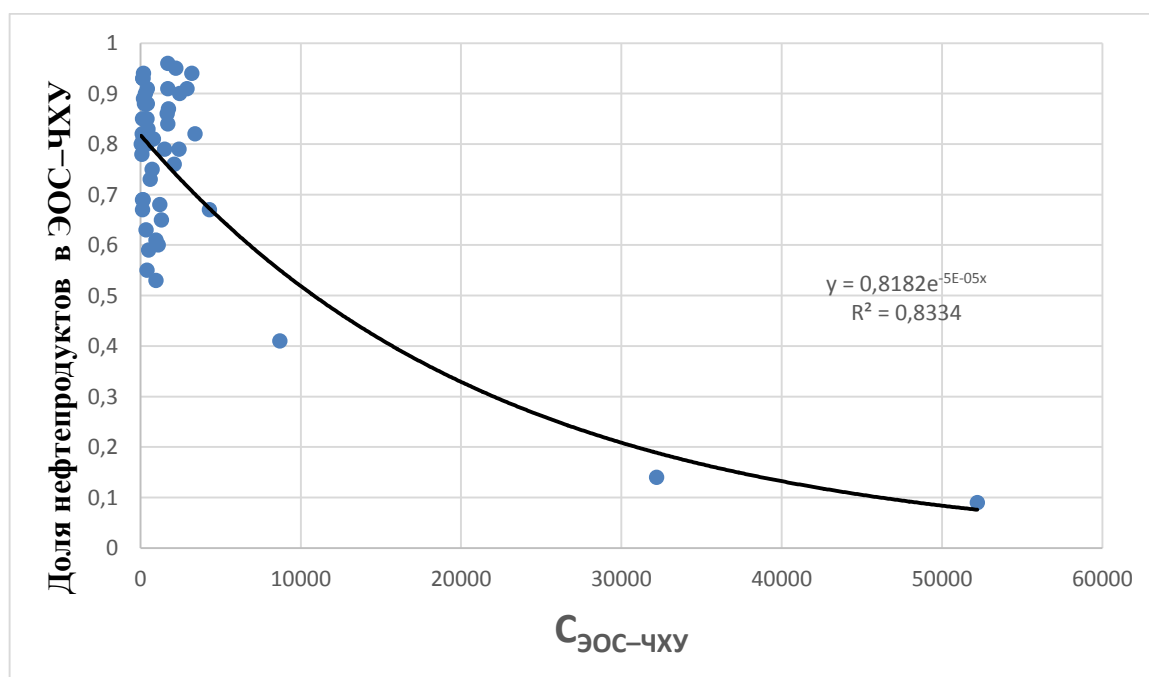


Рисунок 4.5 – Соотношение между общим содержанием ЭОС и долей в них нефтепродуктов в образцах почв Мусюршорского месторождения

Лучше всего для описания данных (Рисунок 4.5) подходит экспоненциальная зависимость.

Исключение точек, соответствующих трем максимальным значениям $C_{\text{ЭОС-ЧХУ}}$ с координатами: (52200; 4950); (32200; 4540); (8700; 3600), не позволяет найти корреляционную зависимость (Рисунок 4.6)

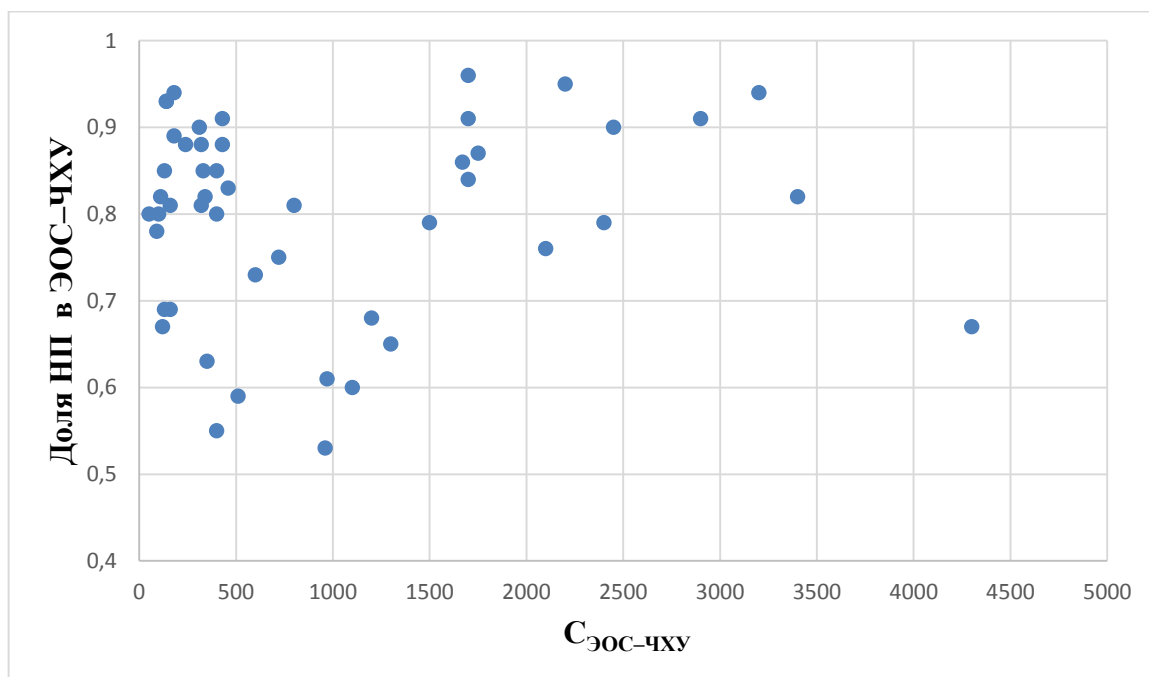


Рисунок 4.6 – Соотношение между общим содержанием ЭОС и долей в них нефтепродуктов при $C_{\text{ЭОС-ЧХУ}} < 4500 \text{ ppm}$

Содержание нефтепродуктов в изученных образцах изменяется в очень широких пределах ($40 \div 4950 \text{ ppm}$), при этом в имеющемся массиве данных отсутствует точная структура. Это позволяет говорить о слабой структурированности рассмотренных массивов данных.

Распространенным методом анализа слабоструктурированных данных является замена количественных переменных качественными классами. Примерами таких классификаций, основанных на содержании нефтепродуктов в почве, могут служить:

- 1) благополучные и неблагоприятные почвы;
- 2) низкие, средние и высокие значения загрязненности;
- 3) допустимые и недопустимые значения концентраций и т.п. [57, 119].

Для выявления связи между содержанием химических загрязнителей и откликами экосистемы могут быть использованы различные модели, в которых анализируются зависимости доза – эффект [120–122]. Е.Л. Воробейчик с соавторами [122] отмечает нелинейность реакции экосистем на загрязнение, зависимость доза – эффект в большинстве случаев имеет вид S-образной кривой, имеющей резко выраженный переход между двумя уровнями. Это имеет важное значение для оценки уровня загрязнений, так как позволяет с достаточной объективностью устанавливать предельно допустимые нагрузки на почвенные системы, и, следовательно, нормативы.

В работе [122] обоснован подход к экологическому нормированию, основывающийся на определении критической точки, принимаемой за максимальную нагрузку, на функциональной зависимости доза – эффект, связывающей входные нагрузки и выходные отклики экосистемы. Расчет предельной нагрузки основывается на значении критической точки функции, аппроксимирующей полученную экспериментальную зависимость.

В работе [122] предлагаются критическая (основанная на качественных изменениях системы при прохождении критической точки) и прагматическая (означает, что после критической точки параметр начинает изменяться значительно быстрее, чем до нее) интерпретации критической точки. Прагматическая интерпретация близка к «математическому определению критической точки функции», ее «можно считать первичной» [122].

Под критическими точками понимаются такие участки, где происходят качественные скачки функции, когда малому приращению аргумента соответствует непропорционально большое приращение функции. Выявить критические точки можно с помощью анализа производных.

В качестве регрессионной зависимости используется логистическая функция [122, 123]. Для поиска критической точки могут быть использованы различные функции [47, 124–127].

Методы установления уровней загрязнения с использованием критических точек функции имеют ряд существенных преимуществ [47, 120–127]:

позволяют формализовать процедуру определения искомых величин;
реализуют обоснованные учеными представления о ступенчатом характере зависимости доза – эффект;
допускают изменение параметра, принимаемое как несущественное;
являются более объективными, чем, например, методы определения предельной нагрузки, соответствующей изменению параметров на определенную величину.

4.2. Обработка результатов аналитических определений с использованием бета распределения

Выявление и исследование закономерностей, которым подчиняются реальные процессы загрязнения почв нефтепродуктами, является сложной задачей. Такие закономерности имеют не только теоретическую ценность, их целесообразно применять на практике для мониторинга и прогнозирования ЧС. Использование методов математической статистики позволяет с заданной точностью проводить оценку нефтяного загрязнения почв.

В качестве значений случайной величины, отражающей нагрузку на почвенную экосистему, использованы концентрации нефтепродуктов на локальном участке Мусюршорского месторождения Архангельской области (Таблица А3 Приложения А).

Полученные экспериментально данные содержания нефтепродуктов в почвах имеют очень широкий диапазон значений ($40 \div 4950$ ppm) и являются слабо структурированными. Их сравнительная статистическая обработка практически невозможна. Для упрощения анализа изменяющихся в широком диапазоне величин и обеспечения возможности их наглядного графического представления, осуществлен перевод полученных опытных данных в логарифмическую шкалу. Такая замена проведена на основании эмпирического закона Вебера – Фехнера, раскрывающего, что интенсивность отклика на какое–

либо воздействие прямо пропорциональна логарифму интенсивности входного воздействия.

Предлагаемый подход состоит в аппроксимации логарифмов полученных экспериментальных значений концентраций нефтепродуктов в почвах непрерывным распределением. Решение основано на использовании функции плотности распределения вероятности для аппроксимации гистограммы распределения относительных частот значений логарифмов концентраций нефтепродуктов в почве [128–130].

В рамках такого подхода возникает задача определения закона распределения и его параметров. Его выбор является достаточно неопределенной, и во многом субъективной процедурой, зависящей от априорных знаний об объекте и его свойствах, носит характер принятия той или иной гипотезы, требующей проверки [130].

Проверка предположения о том, что исследуемая случайная величина, в данном случае наблюдаемое при проведении экспериментов распределение частот логарифмов концентраций нефтепродуктов в почве, подчиняется выбранному закону распределения, осуществляется по статистическому критерию. Статистическим критерием является строгое математическое правило, по которому с известным уровнем значимости принимается или отвергается та или иная статистическая гипотеза. Критерий представляет собой некоторую функцию от значений результатов наблюдений (ряда эмпирически полученных значений признака), которая служит для выявления меры расхождения между эмпирическими и гипотетическими значениями. Критерии проверки гипотезы о законе распределения называются критериями согласия. В настоящее время применяются критерии Пирсона, Колмогорова–Смирнова, Андерсона–Дарлинга, Жака–Бера и Шапиро–Вилка и др. [128, 130, 131].

Бета-распределение часто используется для описания процессов, обладающих естественными нижним и верхним пределами. Например, бета-распределение применяется для оценки продолжительности работ по проекту,

для описания доли минералов, содержащихся в горной породе; доли солнечной радиации, поглощенной материалом и др.

Результаты вычислительного эксперимента (Приложение Б) показали целесообразность использования плотности бета-распределения первого рода в качестве аппроксимирующей функции (Рисунок 4.7) случайной величины $x = \lg C_{\text{НП}}$. Были определены характеристика случайной величины: математическое ожидание M_0 ; дисперсия D ; среднее квадратичное отклонение S ; коэффициент вариации (относительный разброс) K_v ; коэффициент асимметрии (перекошенность) A_s ; коэффициент эксцесса (островершинность) E_x .

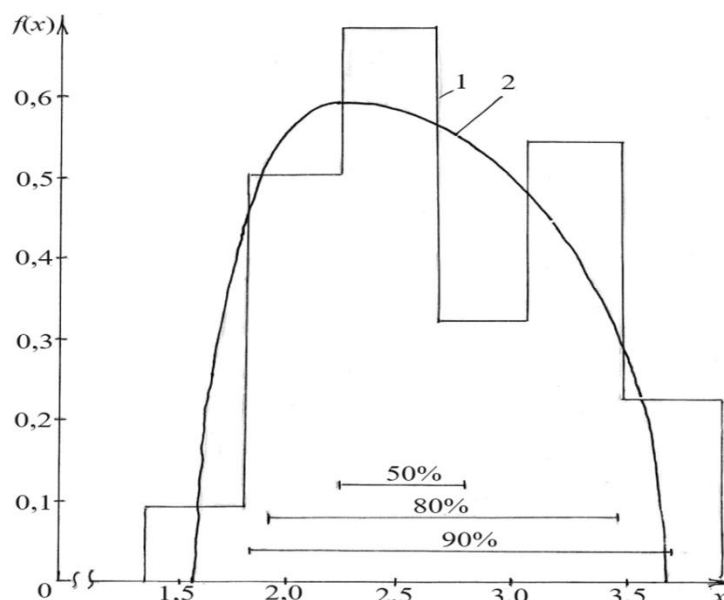


Рисунок 4.7 – Аппроксимация гистограммы (1) плотностью $f(x)$ (2) бета-распределения

Плотность распределения $f(x)$:

$$f(x) = 0,549(x - 1,6)^{0,264}(3,7 - x)^{0,491}, x \in [1,6; 3,7] \quad (4.1)$$

Проведено сопоставление эмпирической кумулятивной функции (1) с интегральной функцией бета-распределения (2) (Рисунок 4.8).

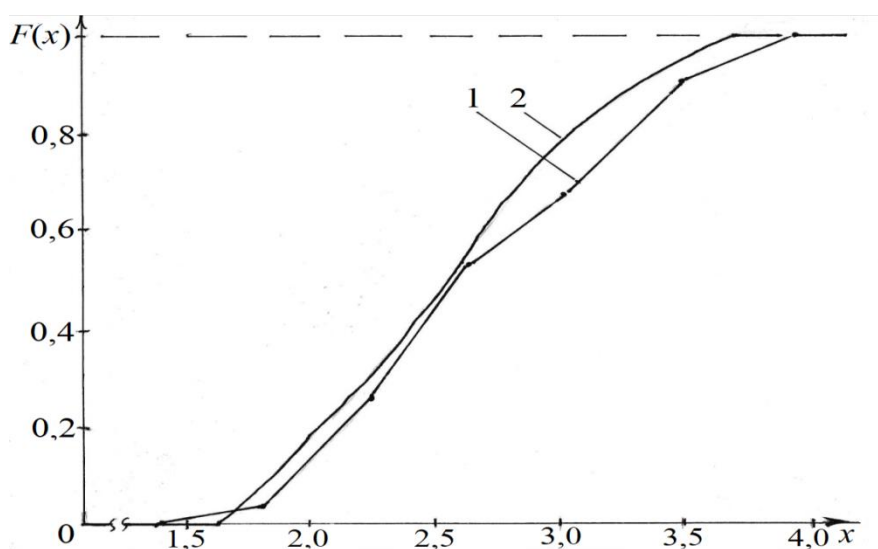


Рисунок 4.8 – Сопоставление эмпирической кумулятивной функции (1) с интегральной функцией бета-распределения (2)

Функция бета распределения имеет вид:

$$F(x) = 0,549 \int_{1,7}^x (x - 1,6)^{0,264} (3,7 - x)^{0,491} dx. \quad (4.2)$$

Если предположить, что исходной будет функция $F(x)$ (2), то 1-й производной от неё будет плотность распределения $f(x)$ (1), а 2-я производная будет иметь вид:

$$f(x)' = \frac{0,9676 - 0,4145x}{(x-1,6)^{0,736}(3,7-x)^{0,509}}. \quad (4.3)$$

Тогда из условия $f(x)' = 0$ может быть найдена точка перегиба x_{π} функции $F(x)$: $x_{\pi} = 2,33$. При этом $f(2,33) = 0,59$, $F(2,33) = 0,38$.

Анализ функции на выпуклость и вогнутость с использованием второй производной показал, что на интервале $[1,6; 2,7]$ функция вогнута; на интервале $[2,7; 3,7]$ – выпукла.

Таким образом, мы получили две критические точки: первая соответствует $\lg C_{\text{НП}} = 2,3$, тогда $C_{\text{НП}} \approx 200$ ppm; вторая определяется $\lg C_{\text{НП}} = 2,7$, в этом случае $C_{\text{НП}} \approx 500$ ppm.

Однако случайная величина при использовании бета распределения определена на интервале $[1,6; 3,7]$. При $\lg C_{\text{НП}} < 1,6$ и $\lg C_{\text{НП}} > 3,7$ использование бета распределения в данном случае невозможно. В условиях мониторинга ЧС

значение логарифма концентрации нефтепродуктов может превысить 3,7 ($C_{\text{нп}} > 4950 \text{ ppm}$), что требует поиска дополнительных путей нормирования уровня загрязнения почв нефтепродуктами.

При значении $\lg C_{\text{нп}} < 1,6$ ($C_{\text{нп}} < 40 \text{ ppm}$), почвы будут относиться к незагрязненным.

4.3. Обработка результатов аналитических определений с использованием логистической регрессии

В качестве аналитической формы изменения параметров загрязнения почвы нефтепродуктами целесообразно использовать логистическую функцию, что можно обосновать следующими положениями (Рисунок 4.9).

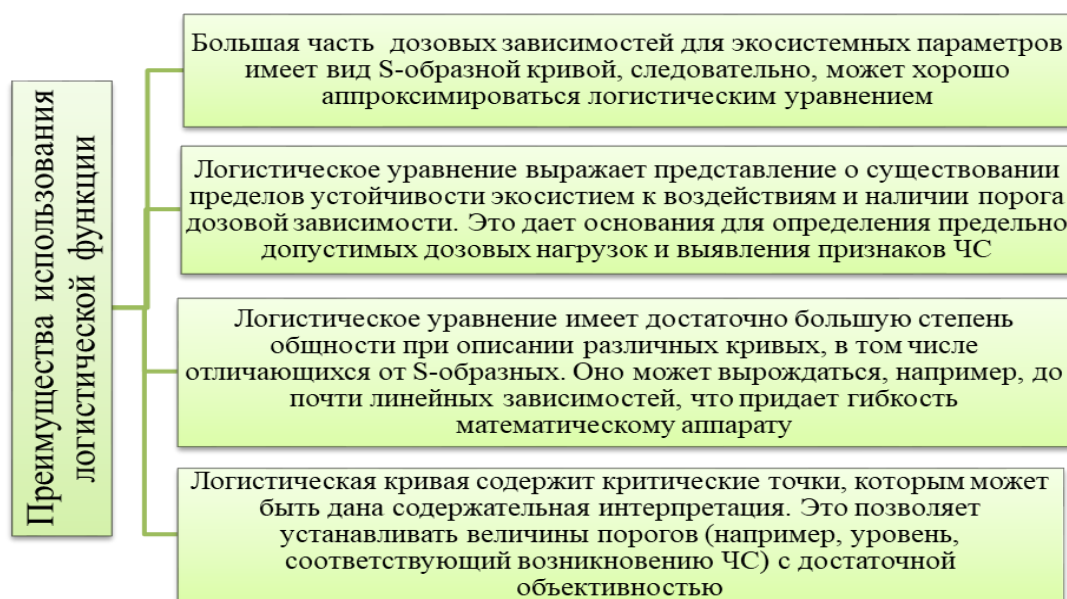


Рисунок 4.9 – Преимущества использования логистической функции

Учитывая перечисленные преимущества и положительный опыт применения логистических кривых в различных областях, включая токсикологические исследования [122, 132], можно заключить, что «логистической кривой нужно отдавать предпочтение даже в тех случаях, когда зависимости могут быть лучше аппроксимированы другими уравнениями» [122].

Для логистической кривой выделяют три критические точки, соответствующие началу, середине и концу быстрых изменений. Участок между крайними критическими точками относится к нестабильной области (области неустойчивости), которой соответствует высокая скорость изменения параметра и быстрый переход из одного состояния в другое. В теории катастроф такой переход соответствует топологической структуре типа «складка» [122]. В точке, расположенной между нижней и верхней точками, значение меры нагрузки соответствует 50% изменению параметра. Участок до нижней точки определяет область стабильных значений параметра, его медленных изменений, соответствует фоновому уровню загрязнения почвы нефтепродуктами. Верхняя критическая точка определяет стабилизацию параметра на высоком уровне, систему с практически «нулевой» жизнеспособностью (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Характеристика областей, выделяемых на логистической функции

Область	Характеристика	Прогноз устойчивости почв к загрязнению, возникновение ЧС
Между крайними критическими точками. Вторая критическая точка расположена внутри области	Нестабильная область. Параметр изменяется с высокой скоростью. Во второй критической точке, значение функции соответствует 50% изменению параметра	Изменение характера устойчивости. Возможен быстрый переход от малозагрязненных к сильнозагрязненным почвам. При концентрации, превышающей концентрацию нефти и нефтепродуктов во второй критической точке, риск возникновения ЧС резко возрастает. Необходимы меры по предупреждению ЧС.
До первой критической точки	Параметр изменяется незначительно. Соответствует фоновому уровню содержания органических веществ в почве	Стабильная область, определяющая условно чистые почвы, фоновый уровень загрязнения. Отсутствует угроза возникновения ЧС. Дополнительные мер не требуется.
После третьей критической точки	Область стабилизации параметра на высоком уровне	Соответствует системе с практически «нулевой жизнеспособностью». Вероятность возникновения ЧС

Область	Характеристика	Прогноз устойчивости почв к загрязнению, возникновение ЧС
		приближается к 1. Требуется меры по локализации и ликвидации ЧС.

Существование нижнего порога в реакции почвенной системы, то есть области нагрузок, при которых не обнаруживаются существенных изменений, есть проявление «феномена устойчивости экосистемы, наличие у нее эффективных механизмов саморегуляции» [122].

Переход от фонового состояния к быстрым изменениям можно считать необратимым. При прекращении поступления нефтепродуктов в почву система не сможет восстановиться сама до фонового уровня, без вмешательства извне. В этом случае необходимо внесение энергии, например, в виде проведения рекультивационных мероприятий.

Предельные нагрузки рассмотрены нами как критические точки функции, аппроксимирующей зависимость «концентрация нефтепродуктов в почве – вероятность». Анализ критических точек и способов их определения позволил выделить критерии оценки уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Критерии оценки уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами

Критерий		Классификация почв по уровню нефтяного загрязнения почв
Значение аргумента функции $F(x)$ в точке	$F'(x) = \max;$ $F''(x) = 0$	Верхняя граница малозагрязненных почв, переход к среднезагрязненным почвам
	$\max F''(x)$	Верхняя граница условно чистых почв, фоновый уровень загрязнения
	$\min F''(x)$	Верхняя граница среднезагрязненных почв, переход к сильнозагрязненным почвам
Концентрация нефтепродуктов, измеренная в месте разлива, в 10–20 раз превышает концентрацию нефтепродуктов, вычисленную при $F''(x) = 0$		Возникновение ЧС

Таким образом, в зависимости от концентрации нефти и нефтепродуктов в почве, она может находиться в трех качественных состояниях: двух относительно стабильных, соответствующих фоновому (до первой критической точки) и «нежизнеспособному» (после третьей критической точки) уровням и неустойчивом (критическом) состоянии, которое соответствует резкому переходу между двумя стабильными областями. Вторая критическая точка, расположенная в нестабильной области, рассматривается как точка невозврата, когда незначительное увеличение концентрации нефти и нефтепродуктов способно привести к быстрому возникновению ЧС.

Согласно [133] критерием отнесения аварий с разливом (выбросом) нефти (нефтепродуктов) на объектах геологического изучения, разведки и добычи, переработки, производства, транспортировки, хранения, реализации углеводородного сырья и произведенной из него продукции является разлив (выброс) нефти (нефтепродуктов) на сухопутной части территории в объеме 5 т и более. Следует, однако, отметить, что рассматриваемый критерий не учитывает возможность накопления нефтепродуктов в почвах при регулярных авариях, когда выбросы не превышают установленного значения в 5 т.

В качестве критерия экологической оценки состояния почв и обоснования вывода о возникновении чрезвычайной экологической ситуации при загрязнении территорий нефтью и нефтепродуктами используется значение $10 \div 20$ ПДК [134]. Учитывая, что значение суммарного ПДК для нефти и нефтепродуктов в почве не установлено, воспользуемся методикой, представленной в работе [135], согласно которой за ПДК принимается значение аргумента в точке перегиба сигмоидальной функции Больцмана. Применительно к изучаемой территории это значение составляет $\lg C_{\text{НП}} = 2,3$, что соответствует $C_{\text{НП}} = 200 \text{ ppm}$. При $C_{\text{НП}} \geq 15 \cdot 200 = 3000 \text{ ppm}$ на территории Мусюршорского месторождения складывается чрезвычайная экологическая ситуация.

Для расчета критерия возникновения ЧС ($K_{ЧС}$), связанной с загрязнением почвы нефтью и нефтепродуктами предлагается использовать следующее выражение:

$$K_{ЧС} = \frac{C_{НПр}}{C_{НПМЗ}}, \quad (4.4)$$

где $C_{НПр}$ – концентрация нефтепродуктов в месте предполагаемого разлива;

$C_{НПМЗ}$ – верхняя граница малозагрязненных почв, установленная для исследуемой территории. При $K_{ЧС} = 10 \div 20$ – возникновение ЧС.

Последовательность расчета представлена ниже.

Полученные аналитические данные по содержанию нефтепродуктов в почвах представлялись в виде десятичных логарифмов $lgC_{НП}$ (Таблица А3 Приложения А), что значительно упрощает анализ массива информации. Значения логарифмов полученных экспериментально концентраций нефтепродуктов в почве изменяются в диапазоне $1,6 \div 3,7$. Среднее значение $lgC_{НП}$ составляет 3,0.

Диапазон значений десятичных логарифмов содержания нефтепродуктов был разбит на 6 интервалов шириной по 0,35.

Рассматривались интервалы от 1,6 до 1,95; от 1,95 до 2,3; от 2,3 до 2,65; от 2,65 до 3,0; от 3,0 до 3,35; от 3,35 до 3,7. Значения $lgC_{НП}$, равные границам интервалов включались в меньший по значениям интервал. На Рисунке 4.7 показана гистограмма плотности распределения значений случайной величины $x = lgC_{НП}$ по представленным интервалам. Максимум частотного распределения $lgC_{НП}$ лежит в третьем интервале $2,3 \div 2,65$.

Гистограмма аппроксимирована плотностью распределения. Плотность распределения случайной величины x представлена на Рисунке 4.10 в виде непрерывной функции (графика), отображающей зависимость $y = f(x)$.

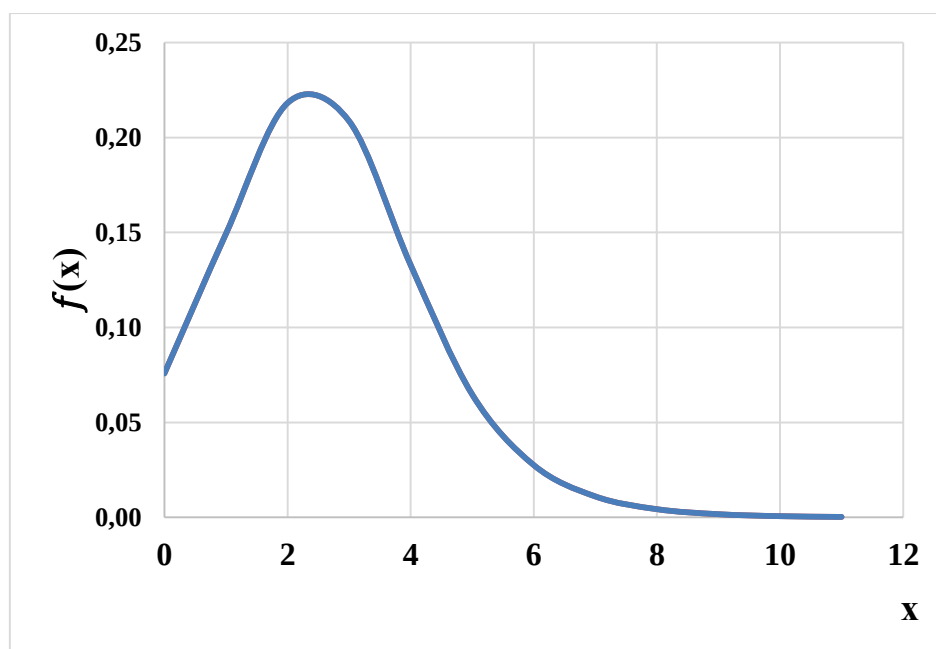


Рисунок 4.10 – Плотность распределения вероятностей случайной величины $x = \lg C_{\text{НП}}$ в образцах почв Мусюршорского месторождения

В зависимости от природы протекающего процесса используют различные виды сигмоидальных функций, например, логистическая функция, функция Ферми (экспоненциальная сигмоида), рациональная сигмоида, гиперболический тангенс и др.). На Рисунке 2.11 представлена функция распределения $F(x)$ случайной величины $x = \lg C_{\text{НП}}$. В работах [47, 122, 131, 132] обосновано, что она достоверно описывается сигмоидальной функцией Больцмана:

$$P(\lg C_{\text{НП}}) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp^{(x - x_0)/\tau}} \quad (4.5)$$

где A_1 ; A_2 – начальный и конечный уровни функции (начальное и конечное значения $F(x)$);

x_0 – значение $\lg C_{\text{НП}}$ в точке перегиба сигмоидальной функции Больцмана, в которой функция наполовину перешла с уровня на уровень;

x – значения $\lg C_{\text{НП}}$;

τ – параметр, определяющий ширину области перехода с уровня на уровень.

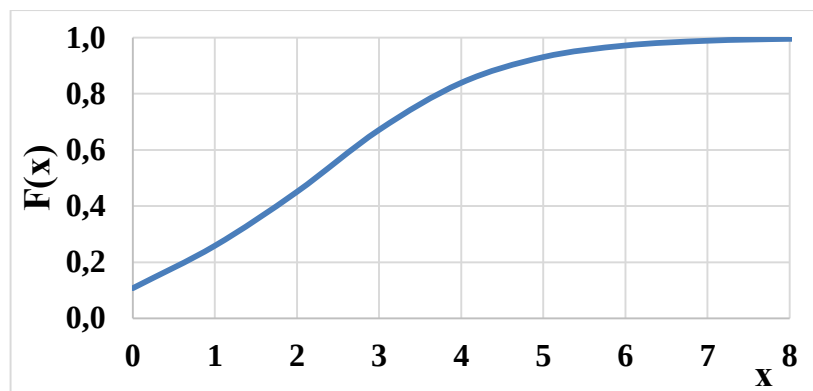


Рисунок 4.11 – Функция распределения случайной величины $x = \lg C_{\text{НПВ}}$ образцах почв Мусюршорского месторождения

Подставляя значения, найденные по методике, представленной в [122, 131] формула (4.3) принимает вид:

$$F(x) = 1 - \frac{0,95}{1 + e^{\frac{x-2,33}{1,05}}} \quad (4.6)$$

В точке $x = 2,33$ определяется перегиб функции, что соответствует значению $F(x)$ равному 0,53. Критическое значение при аргументе 2,33 можно считать пороговым значением, которое позволяет определить верхнюю границу малозагрязненных почв. Преобразуя логарифмическую шкалу в абсолютные значения концентраций нефтепродуктов в почве, получим пороговое значение $C_{\text{НП}}$ на локальной территории скважины № 60 Мусюршорского нефтяного месторождения равное 200 ppm.

Для более детальной классификации уровня нефтяного загрязнения почв необходимо каждый из выделенных интервалов разделить на дополнительные участки. Поставленную задачу целесообразно решить путем дифференциации второй производной функции распределения значений случайной величины $\lg C_{\text{НП}}$ (Рисунок 4.12).

Границы выделенных областей определяются как точки максимальной выпуклости функции вниз и вверх. При этом вторая производная принимает соответственно минимальное и максимальное значения. Значение $\lg C_{\text{НП}}$ равное 1,9 разбивает область относительно низких значений нефтяного загрязнения на

два участка. При $lgC_{нп} < 1,9$ ppm почвы классифицируем как условно чистые, имеющие фоновый уровень нефтяного загрязнения, не превышающий 80 ppm.

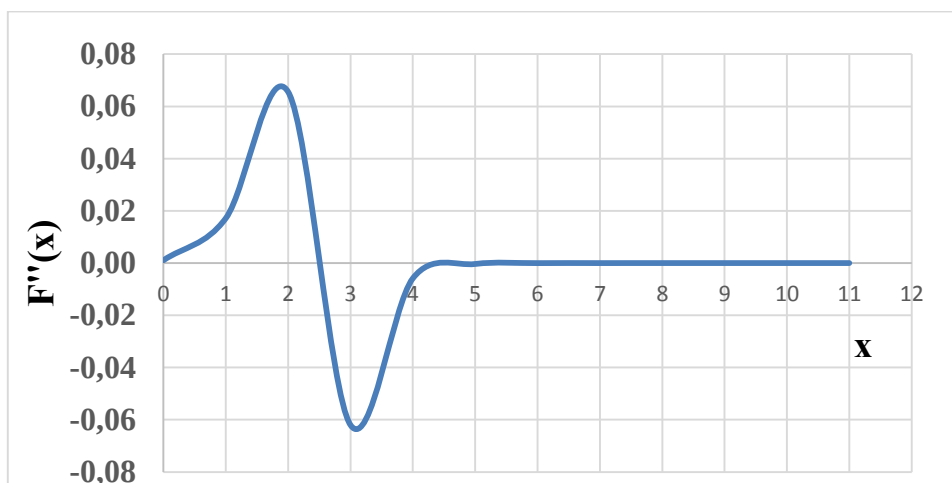


Рисунок 4.12 – График второй производной функции распределения вероятностей случайной величины $x=lgC_{нп}$ в образцах почв Мусюршорского месторождения

При значении $lgC_{нп} = 3,0$ наблюдается минимальное значение второй производной. Концентрация нефтепродуктов в данной точке составляет 1000 ppm. На рассматриваемом локальном участке территории скважины № 60 Мусюршорского месторождения при $C_{нп} \geq 3000$ ppm складывается ЧС.

Таким образом, значения содержания нефтепродуктов на локальной территории скважины № 60 Мусюршорского нефтяного месторождения, полученные методом ИК–спектроскопии, можно разделить на 4 группы:

- 1) $C_{нп} < 80$ ppm – условно чистые почвы, имеющие фоновый уровень загрязнения. В эту группу попадает 2 образца;
- 2) $80 \leq C_{нп} < 200$ ppm – малозагрязненные почвы, группа состоит из 11 образцов.
- 3) 200 ppm $\leq C_{нп} < 1000$ ppm – средзагрязненные почвы, самая многочисленная группа, 21 образец;

4) $C_{\text{НП}} \geq 1000 \text{ ppm}$ – сильнозагрязненные почвы. Содержит 18 образцов. Из них 4 образца имеют концентрацию нефтепродуктов выше 3000 ppm.

Характерно, что наиболее загрязненный нефтепродуктами образец содержит 52200 ppm ЭОС. Концентрация нефтепродуктов составляет 4950 ppm и всего 9% от общего количества ЭОС. Процентное содержание нефтепродуктов в рассматриваемом образце является самым низким значением рассматриваемого показателя среди всех изученных образцов. Выше было рассмотрено, что низкая доля нефтепродуктов в общем балансе ЭОС косвенно свидетельствует о природном типе органического вещества. Для подтверждения данного предположения необходимо проводить анализы на молекулярном уровне. Однако нет необходимости в их проведении для всех отобранных проб, достаточно 2–3 образца из каждой выделенной группы. Основываясь на полученных значениях аргумента в критических точках, можно выделить параметры оценки уровня нефтяного загрязнения почв на изученной локальной территории (Рисунок 4.13).

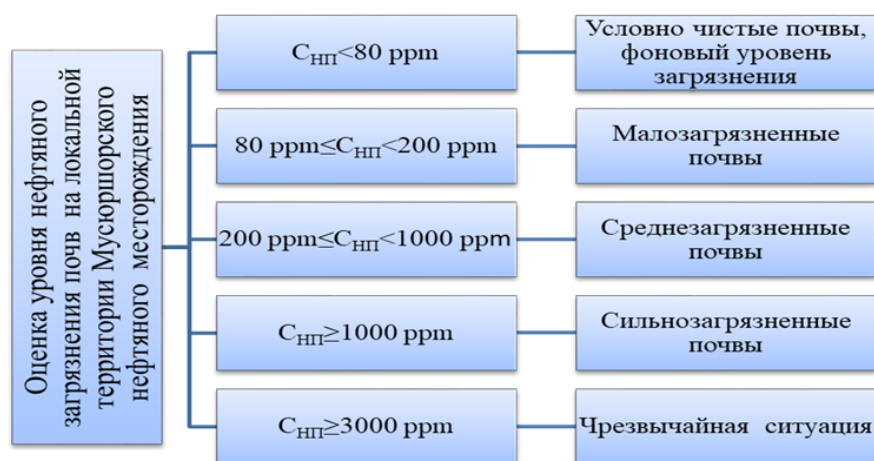


Рисунок 4.13 – Параметры оценки уровня нефтяного загрязнения почв и выявления ЧС на территории Мусюршорского месторождения

Полученная в настоящей работе классификация почв близка по порядку значений к унифицированным показателям уровней загрязнения территорий нефтепродуктами, используемых для определения размера ущерба от

загрязнения при принятии административных решений [58]. Обоснование полученных оценочных значений продолжает исследования, представленные в работах [48, 56, 52, 59, 60–66, 122] и отличается от них обоснованной возможностью учета особенностей территории и фоновое содержание органических веществ в почве.

4.4. Последовательность реализации метода оценки уровня нефтяного загрязнения на локальном участке территории объектов НГДП

Последовательность реализации метода оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП может быть представлена следующим образом (Рисунок 4.14).

Метод реализован на территории Мусюршорского месторождения. Его применение на других объектах НГДП позволит учесть особенности почв и установить параметры для оценки уровня нефтяного загрязнения.

Предложенный метод может быть применен для обработки массива экспериментальных данных содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, полученных различными методами с использованием технологии скрининга при отборе проб, при мониторинге и прогнозировании ЧС. Представленный метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на объектах НГДП, основывается на использовании разработанных критериев, позволяет учитывать фоновое содержание органических веществ в почве, классифицировать территории по степени нефтяного загрязнения, выявлять ЧС, обусловленные аварийными разливами нефти и нефтепродуктов.



Рисунок 4.14 – Последовательность реализации метода оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП

Выводы по главе 4

Разработан метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв на территории объектов НГДП при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Метод основан на результатах массовых анализов содержания нефтепродуктов в почве, полученных одним из скрининговых методов. Обработка массива аналитических данных проведена вероятностно–статистическим методом с использованием логистической регрессии.

Установлены критерии классификации почв по степени нефтяного загрязнения и выявления ЧС, обусловленных аварийными разливами нефти и нефтепродуктов. Представленные критерии позволяют классифицировать почвы по степени нефтяного загрязнения, выделять признаки возникновения ЧС.

Метод реализован на территории Мусюршорского месторождения, для которой определены параметры оценки уровня нефтяного загрязнения почв. Установлено, что на территории Мусюршорского месторождения почвы с концентрацией нефтепродуктов менее 80 ppm относятся к условно чистым, имеющим фоновый уровень загрязнения. При содержании нефтепродуктов 1000 ppm и выше почвы следует относить к сильнозагрязненным. Увеличение рассматриваемого показателя до значения 3000 ppm является признаком возникновения ЧС на изучаемой территории. Представленные параметры позволяют учитывать фоновое содержание органических веществ в почвах, они могут быть приняты за основу перспективной системы локального нормирования.

Метод позволяет проводить сравнение участков территорий на загрязнение углеводородными поллютантами и выявлять новые разливы.

Заключение

В работе решена актуальная научная задача – разработана система оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС, позволяющая проводить наблюдения, обработку данных и анализ возникающих ситуаций, связанных с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов. Система включает: методику избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв; метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП, разработанный с учетом установленных регрессионных зависимостей между результатами, получаемыми при изучении нефтяного загрязнения почв методами ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции. Цель исследования достигнута, что подтверждается решением следующих задач:

1. Проведенный анализ официальных статистических данных показал, что количество аварий на объектах НГК остается стабильно высоким и составляет в среднем 30 аварий/год, значительное количество которых сопровождается попаданием нефтесодержащей жидкости в почву. Обосновано, что на объектах НГДП оценку загрязненности почв нефтью и нефтепродуктами и выявление ЧС следует проводить с учетом содержания в них органических веществ природного происхождения.

Разработана методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС. Обосновано, что для проведения мониторинга загрязнения почв и установления признаков ЧС, целесообразно использовать систему, включающую 2–3 аналитических метода, с обработкой их результатов с помощью вероятностно–статистических методов.

2. Представлены экспериментальные данные, полученные при определении содержания нефти и нефтепродуктов в почве методом ИК–спектроскопии, фиксирующим, в основном, содержание алифатических и легких ароматических углеводородов бензольного ряда, и методом

молекулярной люминесценции, позволяющим определить содержание в почве всего спектра ароматических соединений. Установлены регрессионные зависимости, связывающие результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв методом ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции. Определено, что коэффициент корреляции и сила линейной связи, определяющие корреляционные зависимости, зависят от значений измеряемых концентраций нефтепродуктов. Линейная зависимость, характеризующаяся очень высокой силой связи, наблюдается при относительно низких значениях концентраций нефтепродуктов в почве, не превышающих 250 ppm. Применение установленных регрессионных зависимостей позволяет на основании экспериментальных данных, полученных одним из представленных методов, определять прогнозные значения результатов второго метода. Это дает возможность значительно уменьшить временные и материальные затраты на обследование протяженных территорий, ускорить принятие решений, направленных на предотвращение и ликвидацию ЧС.

3. Разработан метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов НГДП при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Метод основан на полученных с использованием технологии скрининга результатах массовых анализов содержания углеводородов нефти и нефтепродуктов в исследуемых образцах почв. Обработка полученного массива аналитических данных проведена с использованием логистической функции. Метод позволяет учитывать фоновое содержание органических веществ в почвах при мониторинге и прогнозировании ЧС. Обоснованы критерии оценки уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами, которые целесообразно принять за основу перспективной системы мониторинга и прогнозирования ЧС, связанных с аварийными разливами нефтесодержащей жидкости.

Реализация метода на примере Мусюршорского месторождения Архангельской области позволила установить параметры оценки уровня нефтяного загрязнения почв на рассматриваемой территории и выявления ЧС.

Фоновый уровень содержания органических веществ в исследуемой почве составляет менее 80 ppm, достижение концентрацией нефтяного загрязнения значения 3000 ppm свидетельствует о возникновении ЧС.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при разработке перспективной системы мониторинга и прогнозирования ЧС.

Список сокращений и условных обозначений

ДОСНП – допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в почве

ЗВ – загрязняющее вещество

ИКС; ИК – спектроскопический метод – арбитражный метод инфракрасной спектроскопии

МАУ – моноароматические углеводороды

НГДП – нефтегазодобывающая промышленность

НГК – нефтегазовый комплекс

ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

ОПО – опасный производственный объект

ОС – окружающая среда

ПАУ – полиароматические углеводороды

ПДК – предельно допустимая концентрация

РФ – Российская Федерация

СОЗ – стойкий органический загрязнитель

УВ – углеводороды

ЧС – чрезвычайная ситуация

ЧХУ – четыреххлористый углерод

ЭОС – экстрагируемые органические соединения

$C_{\text{НП}}$ – концентрация нефтепродуктов

$C_{\text{НП}_{\text{люм}}}$ – концентрация нефтепродуктов, определенная методом молекулярной люминесценции

$C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$ – концентрация нефтепродуктов, определенная ИК–спектроскопическим методом

$C_{\text{ЭОС-ЧХУ}}$ – концентрация экстрагируемых органических соединений, извлекаемых с помощью четыреххлористого углерода

$P(\lg C_{\text{НП}})$ – вероятность реализаций значений $\lg C_{\text{НП}}$

$P(\Sigma \lg C_{\text{НП}})$ – суммы вероятностей всех возможных значений $\lg C_{\text{НП}}$

r – коэффициент корреляции Пирсона

R^2 —коэффициент детерминации

ρ —коэффициент ранговой корреляции Спирмена

Список литературы

1. Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации: постановление Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 2451 (с изменениями и дополнениями). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/> (дата обращения 01.03.2024).
2. Бенза Е.В. Некоторые способы ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на почве // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2006. №4. С. 119–123.
3. Behera I.D., Nayak, M., Mishra A., Meikap B.C., Sen R., Strategic implementation of integrated bioaugmentation and biostimulation for efficient mitigation of petroleum hydrocarbon pollutants from terrestrial and aquatic environment // Marine Pollution Bulletin. 2022. Vol. 177. P.113492. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113492> (дата обращения 09.08.2023).
4. Крупные разливы нефти и нефтепродуктов в России в 1994–2021 годах. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ria.ru/> (дата обращения 01.02.2024).
5. О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2022 году: государственный доклад – М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2023. – 364 с.
6. О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2021 году: государственный доклад – М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2022. – 250 с.

7. О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2020 году: государственный доклад. – М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2021. – 264 с.

8. О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2018 году: государственный доклад. – М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2019. – 344 с.

9. Ежегодные отчеты о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2009–2022 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gosnadzor.ru/> (дата обращения: 09.10.2023).

10. Кузнецова Т.О. Оценка воздействия ЧС на магистральных нефтепроводах. Методы ликвидации последствий // Архивариус. 2017. №3 (18). С. 54–60.

11. Васильченко А.В., Воеводина Т.С. Проблема экологической оценки загрязнения почв нефтепродуктами // Вестник ОГУ. 2015. №10 (185). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/problema-ekologicheskoy-otsenki-zagryazneniya-rochv-nefteproduktami> (дата обращения: 09.04.2024).

12. Об утверждении Основ государственной политики Российской Федерации в области защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций на период до 2030 года: указ Президента РФ от 11 января 2018 г. №12. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/> (дата обращения 30.03.2023).

13. ГОСТ Р 22.1.01–2023 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Мониторинг и прогнозирование. Основные положения. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 6 с.

14. Исакова Е. А. Особенности воздействия нефти и нефтепродуктов на почвенную биоту // Colloquium–journal. 2019. №12 (36). [Электронный ресурс]. –

Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti–vozdeystviya–nefti–i–nefteproduktov–na–pochvennuyu–biotu> (дата обращения: 13.04.2024).

15. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. – М.: Наука, 1980. – 250 с.
16. Фазылова Т.Х., Хайбуллина Э.Г. Проблема нефтяных загрязнений почвы // VI Международная студенческая научная конференция. Студенческий научный форум – 2014: материалы конференции 15 –31 марта 2014 г. Москва. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://scienceforum.ru/2014/> (дата обращения: 13.04.2024).
17. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
18. Ковда В.А. Роль и функции почвенного покрова в биосфере Земли. – Пушино: НЦ БИ АН СССР, 1985. – 10 с.
19. Хазиев Ф.Х. Почва и биоразнообразие // Экология. 2011. № 3. С. 184–190.
20. Голованов А. И. Зимин Ф.М., Сметана В.И. Рекультивация нарушенных земель – М.: КолосС, 2009. – 325 с.
21. Тесля А. В., Галактионова Л.В., Васильченко А.С., Елисеева М.В. Оценка степени загрязнения типичных и южных черноземов Предуралья нефтепродуктами // Вестник ОГУ. 2013. №6 (155). С. 92–95
22. Бузмаков С. А., Кулакова С.А. Оценка состояния почвенного покрова на территории нефтяных месторождений // Географический вестник. 2010. № 4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka–sostoyaniya–pochvennogo–pokrova–na–territorii–neftyanyh–mestorozhdeniy> (дата обращения: 10.04.2020).
23. Даль Л.И. Эколого–геохимическая оценка почвенного покрова нефтегазовых районов // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 11 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://web.snauka.ru/issues/2015/11/58841> (дата обращения: 08.04.2021).
24. Черных Н. А., Батовская Е. К., Баева Ю. И., Головин В. Г. Оценка состояния почвенного микробиоценоза при загрязнении сырой нефтью //

Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2005. № 1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-sostoyaniya-pochvennogo-mikrobotsenoza-pri-zagryaznenii-syrooy-neftyu> (дата обращения: 11.04.2020).

25. Национальный атлас России, Способность почв к самоочищению. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nationalatlas.ru/tom2/319.html> (дата обращения 28.02.2022).

26. Байчоров Р.А. Действие нефти и нефтепродуктов на свойства почв и продуктивность растений // E-Scio. 2020. №2 (41). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/deystvie-nefti-i-nefteproduktov-na-svoystva-pochv-i-produktivnost-rasteniy> (дата обращения: 11.04.2024).

27. Яковлев А. Л., Савенок О. В. Нарушения экологической безопасности при интенсификации добычи нефти на месторождениях Краснодарского края // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2017. № 1. С. 50 – 54.

28. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.

29. Герасимова Н.Н., Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Огородников В.Д. Состав смолисто–асфальтовых и масляных компонентов тяжелых нефтей // Известия ТПУ. 2022. №9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sostav-smolisto-asfaltenovyh-i-maslyanyh-komponentov-tyazhelyh-neftey> (дата обращения: 11.04.2023).

30. Ишкова С. В., Троц Н. М., Горшкова О. В. Влияние нефтяных установок на загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами и нефтепродуктами // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. №5–1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-neftyanyh-ustanovok-na-zagryaznenie-pochvennogo-pokrova-tyazhelyimi-metallami-i-nefteproduktami> (дата обращения: 13.04.2022).

31. Брянская А. В., Уварова Ю. Е., Слынько Н. М., Демидов Е. А., Розанов А. С., Пельтек С. Е. Теоретические и практические аспекты проблемы биологического окисления углеводов микроорганизмами // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2014. Т. 18, №4/2. С. 999 – 1012.
32. Булуктаев А. А. Изменение солевого состава почв Черных земель при нефтяном загрязнении // Юг России: экология, развитие. 2018. №2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/izmenenie-solevogo-sostava-pochv-chernyh-zemel-pri-neftyanom-zagryaznenii> (дата обращения: 03.04.2020).
33. Прикладная экобиотехнология. Учебное пособие: в 2 т. Т.2 / А. Е. Кузнецов [и др.]. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 485 с.
34. Pu C., Xiong J., Zhao R. and others Levels, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of karst trough zone, Central China // Journal of Hydrology. 2022. Vol. 614, Part B. P. 128568
35. Быкова М.В. Проблема нормирования при оценке уровня загрязнения почв нефтепродуктами // Вестник евразийской науки. 2019. №6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/problema-normirovaniya-pri-otsenke-urovnya-zagryazneniya-pochv-nefteproduktami> (дата обращения: 02.02.2023)
36. Шарафутдинов Р.А., Митев А.Р., Романов А.А., Борисова И.В. Содержание нефтепродуктов в почвенном покрове г. Красноярска // Вестник КрасГАУ. 2018. №6 (141). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/soderzhanie-nefteproduktov-v-pochvennom-pokrove-g-krasnoyarska> (дата обращения: 12.02.2022).
37. Пашкевич М.А., Быкова М.В. Исследование возможности повышения точности измерений при установлении уровня загрязнения почв нефтепродуктами // ГИАБ. 2022. №4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vozmozhnosti-povysheniya-tochnosti-izmereniy-pri-ustanovlenii-urovnya-zagryazneniya-pochv-nefteproduktami> (дата обращения: 13.04.2024).

38. Рекомендации по разработке Планов КЧС и ОПБ по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов для органов местного самоуправления. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://72.mchs.gov.ru/deyatelnost/napravleniya-deyatelnosti/grazhdanskaya-zashchita/5-preduprezhdenie-chrezvychno>. (дата обращения 01.05.2024).

39. Об охране окружающей среды: Федер. закон Рос. Федерации от 10.01.2002 №7-ФЗ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/> (дата обращения 01.02.2024).

40. Околелова А. А., Безуглова О.С., Кастерина Н.Г. Нефтепродукты в почве. Терминология и проблемы учета // Живые и биокосные системы. – 2013. № 4. С. 16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/>

41. ГОСТ 1510 – 2022. Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. – М.: Российский институт стандартизации, 2022 – 65 с.

42. ГОСТ 26098–84 Нефтепродукты. Термины и определения. М.: Стандартиформ, 2010. – 94 с.

43. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК–спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 (Издание 2005 г.)). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ohranatruda.ru/> (дата обращения: 03.03.2023).

44. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса. М: Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова, 1991. — 280 с.

45. Околелова А.А., Капля В.Н., Лапченков А.Г. Оценка содержания нефтепродуктов в почвах // Региональные геосистемы. 2019. №1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-soderzhaniya-nefteproduktov-v-pochvah> (дата обращения: 14.04.2021).

46. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: санитарные правила и нормы СанПиН 1.2. 3685–21, утв. Постановлением

Главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 г. № 2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/> (дата обращения 07.01.24).

47. Нормирование допустимого содержания нефтяного загрязнения в почвенной среде / М. А. Галишев, Ю. Н. Бельшина, Ф. А. Дементьев, Зайкин Р.Г. [и др.] // Нефтяное хозяйство. 2021. № 12. С. 144–147.

48. Шагидуллин Р. Р., Латыпова В.З., Иванов Д.В., Шагидуллина Р.А., Тарасов О. Ю., Петров А.М. Нормирование допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах // Георесурсы. 2011. № 5 (41). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/normirovanie-dopustimogo-ostatochnogo-soderzhaniya-nefti-i-produktov-ee-transformatsii-v-pochvah> (дата обращения: 02.02.2019).

49. Zhang X., Li Z. Harmonizing pesticides environmental quality standards: A fate–pathway perspective // Chemosphere. 2024. Vol. 350, P. 141063.

50. State of Maryland Department of the Environment Cleanup Standards for Soil and Groundwater 2018. USA: Department of the Environment. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mde.maryland.gov/> (дата обращения 08.11.2020).

51. Adebisi F. M., Olalekan E.O., Ore O.T., Adegunw A.O. Speciation, source identification, and risk assessments of potentially toxic metals in oil–impacted soils around petroleum products retailing stations // Petroleum Research. 2022. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/journal/petroleum-research> (дата обращения 06.10.2023).

52. Khaustov A.P., Redina M.M. Environmental standards and norms M.: Publishing company «World of science», 2020. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://izdmn.com/PDF/47MNNPU20.pdf> (дата обращения 12.12.2021).

53. 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.

54. 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.

55. Зайкин Р. Г. Совершенствование нормирования уровня загрязнения почв нефтепродуктами железнодорожным транспортом / Р. Г. Зайкин, Л. А. Королева, Е. А. Захарова // Современные проблемы охраны труда и окружающей среды: Сборник трудов XXXIV Международной научно–практической конференции, Химки, 01 марта 2024 года. – Химки: Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал–лейтенанта Д.И. Михайлика, 2024. – С. 73–77.

56. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 270 с.

57. Левич А.П., Булгаков Н.Г., Рисник Д.В., Максимов В.Н. Биоиндикация, экологическая диагностика и нормирование в методах мониторинга пресноводных экосистем. 2011. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ecograde.bio.msu.ru/library/articles/levich%20s-p.pdf> (дата обращения 05.04.2021).

58. О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами: письмо Мин–ва охраны окр. Среды и прир. Ресурсов РФ от 27 декабря 1993 г. № 04–25, Комитета РФ по земельным ресурсам и землеустройству от 27 декабря 1993 года N 61–5678. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/> (дата обращения 01.02.2024)

59. Околелова А.А. Принципы нормирования нефтепродуктов в почве // ЕГИ. 2017. №3 (17). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/printsipy-normirovaniya-nefteproduktov-v-pochve> (дата обращения: 02.02.2024).

60. Яковлев А.С. Евдокимова М.В. Экологическое нормирование почв и управление их качества // Почвоведение. 2011. № 5. С. 582–596.

61. Глазовская М.А. Методологические основы эколого–геохимической устойчивости почв к техногенному воздействию. – М.: Изд. МГУ. 1997. – 102 с.
62. Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. 2003. № 9. С.1132–1140.
63. Маганов Р.У. Маркарова М.Ю., Муляк В.И., Загвоздкин В.К., Заикин И.А. Природоохранные работы на предприятиях нефтегазодобывающего комплекса. Ч. 1. Рекультивация загрязненных нефтью земель в Усинском районе республики Коми. – Сыктывкар. 2006. – 208 с.
64. William I.N. An overview of the USERA national oil and hazardous substances pollution contingency plan Subpart I Product Schedule (41 CFR 300/900) Spill Science Technology Bulletin. 2003. V. 8. Iss 5–6. P. 521–527.
65. Галишев М.А., Бельшина Ю.Н., Фаргиев М.А. Регрессионная модель перераспределения нефтяного загрязнения между гранулометрическими фракциями почвы // Научно–аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». 2015. №2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/regressionnaya-model-pereraspredeleniya-neftyanogo-zagryazneniya-mezhdu-granulometricheskimi-fraktsiyami-pochvy> (дата обращения: 14.04.2024).
66. Яковлев А.С., Никулина Ю.Г. Экологическое нормирование допустимого остаточного содержания нефти в почвах земель разного хозяйственного значения. // Почвоведение. 2013. № 2. С. 234–239.
67. Майстренко В.Н., Ключев Н.А.. Эколого–аналитический мониторинг стойких органических загрязнений: учебное пособие – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
68. Временные рекомендации по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ: приказ Мин–ва прир. ресурсов РФ от 2 сентября 2002

года №574. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/> (дата обращения 11.02.2024).

69. Трофимов С.Я., Ковалева Е.И. К проблемам нормирования содержания нефтепродуктов в почвах // Экология производства. 2021. № 8 . С. 78–81.

70. ГОСТ 17.4.3.06–2020 Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/> (дата обращения 29.09.22).

71. Кистанова О.А., Анпилогов В.Н. Рекультивация почв загрязненных нефтепродуктами // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. Технические науки. 2011. Вып. № 7. Т.1. С. 234–235.

72. Нейтрализация загрязненных почв: монография / Под. общ. ред. Мажайского Ю.А. – Рязань: Мещерский ф–л ВНИИГиМ РСХА, 2008. – 528 с.

73. Гигиеническое обоснование нормативов ПДК нефтепродуктов в почвах Республики Беларусь / В. М. Рубин, И. И. Ильюкова, Л. М. Кремко [и др.] // Гигиена и санитария. 2013. Т. 92, № 2. С. 99–101.

74. Хомич В.С., Какарека С.В., Кухарчик Т.И. Экогеохимия городских ландшафтов Беларуси. – Минск: РУП «Минсктиппроект, 2004. – 259 с.

75. Рубин В.М., Ильюкова И. И., Кремко Л. М., Присмотров Ю. А., Самсонова А. С., Володько И. К., Лукашев О. В. Гигиеническое обоснование нормативов ПДК нефтепродуктов в почвах Республики Беларусь // Гигиена и санитария. 2013. Т.93, № 2. С. 99–101.

76. Бабаев М.П., Исмаилов Н.М., Наджафова С.И., Кейсерухская Ф.Ш., Оруджева Н.И. К вопросу о разработке ПДК нефти и нефтепродуктов в различных типах почв на основе их ассимиляционного потенциала (на примере почв Азербайджана) // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1393–1400.

77. Быкова М.В., Пашкевич М.А. Оценка нефтезагрязненности почв производственных объектов различных почвенно–климатических зон Российской Федерации // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2020. № 1.

[Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-neftezagryaznennosti-pochv-proizvodstvennyh-obektov-razlichnyh-pochvenno-klimaticheskikh-zon-rossiyskoy-federatsii> (дата обращения: 15.04.2024).

78. Агрофизические и агрохимические методы исследования почв. учебно–методическое пособие / сост. В.И. Терпелец, В.Н. Слюсарев – Краснодар: КубГАУ, 2016. – 65 с.

79. Кадычагов П.Б., Овсянникова В.С. Исследование состава органических соединений и микрофлоры в почвах вокруг Томского нефтехимического комбината // Башкирский химический журнал. 2023. № 1. С. 27–33.

80. Рассадина Е.В., Климентова Е.Г. Биодиагностика и индикация почв: учебно–методическое пособие / Е.В. Рассадина, Е.Г. Климентова. – Ульяновск: УлГУ, 2016. – 186 с.

81. Штыков С.Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. В кн.: «Проблемы аналитической химии» / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН. – М.: Наука, 2015. Т.19: «Люминесцентный анализ» / Под ред. Романовской Г.И. С.121–155.

82. Маркова Е.С., Пирогов А.В., Садовникова А.А., Попик М.В., Шпигун О.А. Сорбция нефтяных веществ на поверхности углеродного монолита и последующее их определение методом ГХ/ГХ/МС // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2022. Т. 63, №2. С. 125–131.

83. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. Монография, 4–е издание, стереотипное. – СПб: Лань, 2023. – 364 с.

84. Болотник Т.А., Тимченко Ю.В., Плющенко И.В., Левкина В.В., Пирогов А.В., Смоленков А.Д., Попик М.В., Шпигун О.А. Применение хемометрических методов анализа данных для идентификации и типизации нефтей и нефтепродуктов // Масс–спектрометрия. 2018. Т.15, № 3. С. 203–208.

85. Егоров П.Н., Бельшина Ю.Н., Шарапов С.В., Архипов М.И. Установление индивидуальных характеристик состава нефтепродуктов

методами системного анализа // Проблемы управления риском в техносфере. 2013. №1 (25). С. 23–31.

86. Федоров Д.В., Ельчанинова Е.А., Серебренникова О.В., Русских И.В., Кадычагов П.Б., Немцев М.Н. Особенности распределения органического вещества в нефтезагрязненных и фоновых почвах месторождений ХМАО–Югра // Баш. хим. ж. 2023. №1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-raspredeleniya-organicheskogo-veschestva-v-neftezagryaznennyh-i-fonovyh-pochvah-mestorozhdeniy-hmao-yugra> (дата обращения: 10.05.2024).

87. Павлова А.Н. Метод термического люминесцентного анализа для групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы при авариях на объектах нефтегазовой отрасли. дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 // Павлова Алла Сергеевна. – СПб: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2018. 128 с.

88. Зайкин Р.Г. Корреляционный анализ результатов количественного определения нефтяного загрязнения почв различными методами / Р. Г. Зайкин, М. А. Галишев // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: Сборник материалов Всероссийской научно–практической конференции, Железногорск, 23 апреля 2021 года. – Железногорск: ФГБОУ «Сибирская пожарно–спасательная академия МЧС России», 2021. – С. 293–296.

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

90. Зайкин Р. Г., Королева Л.А., Петров Ю.С. Корреляционный анализ силы связи между результатами мониторинга аварийного нефтяного загрязнения почв скрининговыми методами // Проблемы управления рисками в техносфере. 2024. № 2(70). С. 84–94.

91. Терехова В.А., Кулачкова С.А., Морачевская Е.В., Кирюшина А.П. Методология биодиагностики почв и особенности некоторых методов биоиндикации и биотестирования (обзор) // Вестник Московского университета.

Серия 17. Почвоведение. 2023. № 2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/metodologiya-biodiagnostiki-pochv-i-osobennosti-nekotoryh-metodov-bioindikatsii-i-biotestirovaniya-obzor> (дата обращения: 15.04.2024).

92. Современные методы исследования нефтей. Справочно–методическое пособие. / Н.Н. Абрютина, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев и др. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. – 431 с.

93. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. – 448 с.

94. Галишева М.Б., Астафьев В.П., Галишев М.А. Экспрессный автоматизированный метод хроматографического определения нефтепродуктов в природных объектах и диагностика на его основе техногенного загрязнения // Поиски нефти, нефтяная индустрия и охрана окружающей среды. Сборник статей. – СПб.: ВНИГРИ, 1995. С. 43–44.

95. Галишев М.А., Кондратьев С.А., Моторыгин Ю.Д., Шарапов С.В., Бельшина Ю.Н., Воронова В.Б., Букин Д.В., Парина Ю.Г., Пак О.А. Расследование пожаров. Лабораторный практикум. – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2009. – 136 с.

96. Бардин И.В., Моторыгин Ю.Д., Галишев М.А. Прогнозирование ситуаций и оптимизация принятия решений по улучшению экологической обстановки в районах с нефтяным загрязнением на основе конечных цепей Маркова // Проблемы управления рисками в техносфере. 2009. №1. С.17–23.

97. Галишев М.А., Моторыгин Ю.Д. Стохастические методы принятия решений для уменьшения вероятности возникновения чрезвычайных ситуаций / Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 4 (28). С. 59–64.

98. Краснов Ю.К., Надвикова В.В., Шкатулла В.И. Юридическая техника: учебник. – М: Юстицинфор, 2014. – 536 с.

99. Елкина О.С. О системной терминологии // Вестник ОмГУ. Серия: Экономика. 2010. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-sistemnoy-terminologii> (дата обращения: 11.02.2024).

100. Егорилов П.Н., Решетов А.А., Галишев М.А. Методическая система криминалистического исследования нефтепродуктов в судебной экспертизе / Научно–аналитический журнал Вестник Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России. 2012. № 4. С. 140–146.

101. 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 г.). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ohranatruda.ru/> (дата обращения 01.01.2024).

102. ГОСТ Р 54039–2010 Качество почв. Экспресс–метод ИК–спектроскопии для определения количества и идентификации загрязнения почв нефтепродуктами. – М. : Стандартинформ, 2011. 6 с.

103. Галишев М.А., Шарапов С.В., Попов А.В., Дементьев Ф.А., Бельшина Ю.Н., Белобратова В.П., Крымский В.В. Экспертиза пожаров: учебник. – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России. 2013. – 192 с.

104. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

105. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 438 с.

106. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 318 с.

107. Зайкин Р.Г. Способ диагностики качественного состава нефтяного загрязнения почв по результатам инфракрасной спектроскопии и молекулярной люминесценции / Р. Г. Зайкин, В. А. Ловчиков // Проблемы управления рисками в техносфере. 2021. № 3 (59). С. 100–109.

108. 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 // Научный электронный журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России». 2013. № 4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vestnik.igps.ru> (дата обращения 01.12.2020).

109. Галишев М.А., Султыгов М.М., Бельшина Ю.Н., Ловчиков В.Н. Закономерности перераспределения нефтяного загрязнения в почвах различных типов и механических фракций / // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2018. № 6. С. 13–17.

110. Бельшина Ю. Н., Телегин М. А., Шарапов С. В. Количественная оценка содержания нефтяных углеводородов в почвенных отложениях методом молекулярной люминесценции // Научно–аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». 2009. №1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/kolichestvennaya-otsenka-soderzhaniya-neftyanyh-uglevodorodov-v-pochvennyh-otlozheniyah-metodom-molekulyarnoy-lyuminestsentsii> (дата обращения: 24.04.2019).

111. Дементьев Ф.А., Галишев М.А. Количественное перераспределение полиароматических углеводородов в почвах различного механического состава как критерий динамики нефтяных загрязнений, / Проблемы управления риском в техносфере. 2011. № 4. С. 11–16.

112. Баврина А.П., Борисов И.Б. Современные правила применения корреляционного анализа // Медицинский альманах. 2021. № 3 (68). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-pravila-primeneniya-korrelyatsionnogo-analiza> (дата обращения: 08.03.2024).

113. Орлов А.И. вероятностно–статистические модели корреляции и регрессии // Научный журнал КубГАУ. 2020. №160. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/veroyatnostno-statisticheskie-modeli-korrelyatsii-i-regressii> (дата обращения: 26.04.2024).

114. Биометрия: пособие. В 3 ч. Ч. 3. Корреляция и регрессия / А. А. Жукова, М. Л. Минец. – Минск : БГУ, 2021. – 103 с.
115. Зайкин Р. Г. Методика избирательного обнаружения нефтепродуктов в почве при расследовании аварий на нефтегазовых объектах / Р. Г. Зайкин, М. А. Галишев, Ф. В. Демехин // Проблемы управления рисками в техносфере. 2020. № 4(56). С. 152–160.
116. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
117. Рычкова О.В. Совершенствование методов выявления и корректировки аномальных измерений для повышения качества линейных регрессионных моделей. Дисс. ... к.т.н. Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2021. – 163 с.
118. Poisson S.D. Recherches sur la probabilité des jugements en matière criminelle et en matière civile. — Berlin: NG Verlag (Viatcheslav Demidov Inhaber), 2013. — 330 p.
119. Роб П., Коронел К. Системы база данных: проектирование, реализация и управление. 5-е изд., перераб. и доп.: Перев. с англ. / СПб.: БХВ Петербург, 2004. –1040 с.
120. Hoek G., Groot B., Schwartz J.D., Eilers P. Effects of ambient particulate matter and ozone on daily mortality in Rotterdam, the Netherlands// Arch. Environ. Health. 1997. № 6 (52). P.455–463.
121. Simpson R.W., Williams G., Petroeschovsky A., Morgan G., Rutherford S. Associations between outdoor air pollution and daily mortality in Brisbane, Australia // Arch. Environ. Health. 1997. № 6 (52). P.442–454.
122. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф, Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений земных экосистем (локальный уровень). – Екатеринбург: Наука, 1994. – 282 с.
123. Роб П., Коронел К. Системы база данных: проектирование, реализация и управление. 5-ое изд., перераб. и доп.: Перев. с англ. / СПб.: БХВ Петербург, 2004. – 1040 с.

124. Beckett P.H., Davis R.D. Upper critical level of toxic elements in plants // New Phytologist. 1977. 79. P.95–106.
125. Cate R.B. Jr., Nelson L.A. A simple statistical procedure for partitioning soil test correlation data into two classes // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1971. Vol. 35. P. 658–660.
126. Singh A.K., Rattan R.K. A new approach for estimating the phytotoxicity limits // Environ. Monit. and Assess. 1987. Vol. 9, №3. P.269–283.
127. Нерубенко А.С., Бельшина Ю.Н. Методика нормирования нефтяного загрязнения почвенного покрова на объектах нефтегазового комплекса // Безопасность жизнедеятельности: проблемы и решения – 2017. Курган: Курганская государственная сельскохозяйственная академия имени Т.С. Мальцева, 2017. С. 79–81.
128. Вентцель Е.С., Овчаров Л.А., Теория вероятностей и её инженерные приложения, Учебное пособие. – М.: Высшая школа. 2000. – 480 с.
129. Солонин С.И. Метод гистограмм: учебное пособие. – Екатеринбург, 2014. – 98 с.
130. Кривенцов А.С., Ульянов М.В. Интервальная оценка параметров бета-распределения при определении доверительной трудоемкости алгоритмов // Известия ЮФУ. Технические науки. 2012. № 7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/intervalnaya-otsenka-parametrov-beta-raspredeleniya-pri-opredelenii-doveritelnoy-trudoemkosti-algoritmov> (дата обращения: 03.07.2024).
131. Справочник по прикладной статистике. В 2-х т. Т.1: Пер. с англ./ Под ред. Э.Ллойда, У.Ледермана, Ю.Н.Тюрина. – М.: Финансы и статистика, 1989. – 510 с.
132. Анохина И.В., Шапошникова И.В. Чугунова Е.В. Использование мультисигмоидальных функций для описания экономических процессов развития предприятия // Студенческий научный форум – 2018, Москва, 1520 февраля 2018 года. – Москва: ООО Научно-издательский центр «Академия Естествознания», 2018.

133. Об установлении критериев информации о чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера: Приказ МЧС России от 5 июля 2021 г. № 429. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/> (дата обращения (12.12.2024)).

134. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия.: Утв. Минприроды РФ 30 ноября 1992 года – М., 1992.

135. Левич А.П., Булгаков Н.Г., Рисник Д.В., Максимов В.Н. Биоиндикация, экологическая диагностика и нормирование в методах мониторинга пресноводных экосистем // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем: материалы II Международной конференции, 10–14 октября 2011. Санкт-Петербург. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ecograde.bio.msu.ru/library/articles/levich%20s-p.pdf>

Таблицы полученных экспериментальных значений

Таблица А1 – Содержание нефтепродуктов в почве, определенное методами ИК–спектроскопии и молекулярной люминесценции на локальной территории скважины № 60 Мусюршорского нефтяного месторождения

Образец	Содержание нефтепродуктов, определенное с помощью метода	
	ИК– спектроскопии, $C_{НП_{ИКС}}$, ppm x_i	молекулярной люминесценции, $C_{НП_{ЛЮМ}}$, ppm $\bar{y}_i$
1.	3000	1070
2.	340	140
3.	280	90
4.	380	150
5.	220	170
6.	1600	820
7.	510	460
8.	850	220
9.	1440	2250
10.	660	210
11.	820	330
12.	540	230
13.	160	110
14.	440	180
15.	220	160
16.	130	80
17.	2640	2610
18.	1540	1370
19.	3600	1220
20.	80	70
21.	2900	1440
22.	130	110
23.	1420	750
24.	2800	1860
25.	590	610
26.	260	130
27.	210	180
28.	280	230
29.	1900	1560

Образец	Содержание нефтепродуктов, определенное с помощью метода	
	ИК– спектроскопии, $C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$, ppm x_i	молекулярной люминесценции, $C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$, ppm $\bar{y}_1$
30.	650	840
31.	1180	740
32.	2100	650
33.	1640	1320
34.	4950	1340
35.	300	90
36.	130	60
37.	110	50
38.	380	210
39.	170	90
40.	110	90
41.	2200	700
42.	390	160
43.	90	30
44.	70	40
45.	280	110
46.	90	30
47.	40	10
48.	1515	770
49.	320	390
50.	80	30
51.	4540	2020
52.	280	260

Таблица А2 – Матрица рангов для полученных экспериментальных значений содержания НП в образцах почв на локальной территории скважины № 60 Мусюршорского нефтяного месторождения

Номер образца	$C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	$C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	d (разность рангов)	d ²
1	3000	49	1070	42	7	49
2	340	24	140	18	6	36
3	280	19.5	90	11.5	8	64
4	380	25.5	150	19	6.5	42.25
5	220	15.5	170	22	–6.5	42.25

Номер образца	$C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	$C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	d (разность рангов)	d^2
6	1600	41	820	40	1	1
7	510	29	460	33	-4	16
8	850	35	220	27	8	64
9	1440	38	2250	51	-13	169
10	660	33	210	25.5	7.5	56.25
11	820	34	330	31	3	9
12	540	30	230	28.5	1.5	2.25
13	160	12	110	15	-3	9
14	440	28	180	23.5	4.5	20.25
15	220	15.5	160	20.5	-5	25
16	130	10	80	9	1	1
17	2640	46	2610	52	-6	36
18	1540	40	1370	46	-6	36
19	3600	50	1220	43	7	49
20	80	3.5	70	8	-4.5	20.25
21	2900	48	1440	47	1	1
22	130	10	110	15	-5	25
23	1420	37	750	38	-1	1
24	2800	47	1860	49	-2	4
25	590	31	610	34	-3	9
26	260	17	130	17	0	0
27	210	14	180	23.5	-9.5	90.25
28	280	19.5	230	28.5	-9	81
29	1900	43	1560	48	-5	25
30	650	32	840	41	-9	81
31	1180	36	740	37	-1	1
32	2100	44	650	35	9	81
33	1640	42	1320	44	-2	4
34	4950	52	1340	45	7	49
35	300	22	90	11.5	10.5	110.25
36	130	10	60	7	3	9
37	110	7.5	50	6	1.5	2.25
38	380	25.5	210	25.5	0	0
39	170	13	90	11.5	1.5	2.25
40	110	7.5	90	11.5	-4	16
41	2200	45	700	36	9	81
42	390	27	160	20.5	6.5	42.25
43	90	5.5	30	3	2.5	6.25
44	70	2	40	5	-3	9
45	280	19.5	110	15	4.5	20.25
46	90	5.5	30	3	2.5	6.25

Номер образца	$C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ИКС}}}$	$C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	Ранг $C_{\text{НП}_{\text{ЛЮМ}}}$	d (разность рангов)	d^2
47	40	1	10	1	0	0
48	1515	39	770	39	0	0
49	320	23	390	32	-9	81
50	80	3.5	30	3	0.5	0.25
51	4540	51	2020	50	1	1
52	280	19.5	260	30	-10.5	110.25
Сумма		1378		1378	0	1697

Таблица А3 – Содержание нефтяного загрязнения в образцах почв на локальной территории скважины № 60 территории Мусюршорского месторождения, установленное методом ИК–спектроскопии с экстракцией ЧХУ

Образец	$C_{\text{ЭОС-ЧХУ}}, \text{ppm}$	$C_{\text{НП}}, \text{ppm}$	Доля нефтепродуктов в экстракте	$\lg C_{\text{НП}}$
1.	3200	3000	0,94	3,5
2.	400	340	0,85	2,5
3.	340	280	0,82	2,4
4.	430	380	0,88	2,6
5.	400	220	0,55	2,3
6.	2100	1600	0,76	3,2
7.	960	510	0,53	2,7
8.	1300	850	0,65	2,9
9.	1670	1440	0,86	3,2
10.	1100	660	0,60	2,8
11.	1200	820	0,68	2,9
12.	720	540	0,75	2,7
13.	180	160	0,89	2,2
14.	600	440	0,73	2,6
15.	350	220	0,63	2,3
16.	140	130	0,93	2,1
17.	2900	2640	0,91	3,4
18.	1700	1540	0,91	3,2
19.	8700	3600	0,41	3,6
20.	100	80	0,80	1,9
21.	4300	2900	0,67	3,5
22.	140	130	0,93	2,1
23.	1700	1420	0,84	3,2
24.	3400	2800	0,82	3,4

Образец	$C_{\text{ЭОС-ЧХУ}}$, ppm	$C_{\text{НП}}$, ppm	Доля нефтепродуктов в экстракте	$\lg C_{\text{НП}}$
25.	970	590	0,61	2,8
26.	320	260	0,81	2,4
27.	240	210	0,88	2,3
28.	310	280	0,90	2,4
29.	2400	1900	0,79	3,3
30.	800	650	0,81	2,8
31.	1500	1180	0,79	3,1
32.	2200	2100	0,95	3,3
33.	1700	1640	0,96	3,2
34.	52200	4950	0,09	3,7
35.	510	300	0,59	2,5
36.	160	130	0,81	2,1
37.	130	110	0,85	2,0
38.	460	380	0,83	2,6
39.	180	170	0,94	2,2
40.	160	110	0,69	2,0
41.	2450	2200	0,90	3,3
42.	430	390	0,91	2,6
43.	110	90	0,82	2,0
44.	90	70	0,78	1,8
45.	330	280	0,85	2,4
46.	130	90	0,69	2,0
47.	50	40	0,80	1,6
48.	1750	1515	0,87	3,2
49.	400	320	0,80	2,5
50.	120	80	0,67	1,9
51.	32200	4540	0,14	3,7
52.	320	280	0,88	2,4
Минимальное	50	40	0,09	1,6
Максимальное	52200	4950	0,96	3,7
Среднее значение	2705	991	0,76	3,0

Приложение Б. Протокол вычислительного эксперимента обоснования целесообразности использования плотности бета–распределение первого рода в качестве аппроксимирующей функции

i	w(i)	x(i)	i	w(i)	x(i)	i	w(i)	x(i)	i	w(i)	x(i)	i	w(i)	x(i)
1	1.00	.3500E+01	2	1.00	.2500E+01	3	1.00	.2400E+01	4	1.00	.2600E+01	5	1.00	.2300E+01
6	1.00	.3200E+01	7	1.00	.2700E+01	8	1.00	.2900E+01	9	1.00	.3200E+01	10	1.00	.2800E+01
11	1.00	.2900E+01	12	1.00	.2700E+01	13	1.00	.2200E+01	14	1.00	.2600E+01	15	1.00	.2300E+01
16	1.00	.2100E+01	17	1.00	.3400E+01	18	1.00	.3200E+01	19	1.00	.3600E+01	20	1.00	.1900E+01
21	1.00	.3500E+01	22	1.00	.2100E+01	23	1.00	.3200E+01	24	1.00	.3400E+01	25	1.00	.2800E+01
26	1.00	.2400E+01	27	1.00	.2300E+01	28	1.00	.2400E+01	29	1.00	.3300E+01	30	1.00	.2800E+01
31	1.00	.3100E+01	32	1.00	.3300E+01	33	1.00	.3200E+01	34	1.00	.3700E+01	35	1.00	.2500E+01
36	1.00	.2100E+01	37	1.00	.2000E+01	38	1.00	.2600E+01	39	1.00	.2200E+01	40	1.00	.2000E+01
41	1.00	.3300E+01	42	1.00	.2600E+01	43	1.00	.2000E+01	44	1.00	.1800E+01	45	1.00	.2400E+01
46	1.00	.2000E+01	47	1.00	.1600E+01	48	1.00	.3200E+01	49	1.00	.2500E+01	50	1.00	.1900E+01
51	1.00	.3700E+01	52	1.00	.2400E+01									

xmin= .1600E+01; xmax=.3700E+01

M.o.= .26788E+01; D=.3103E+00; S=.5571E+00; Kv= .20795E+00; As= .13515E+00; Ex=-.10188E+01

Van= .1722; Asn= .0633; Exn=-.1452

Г И С Т О Г Р А М М А

p(x)	.385E-01	.212E+00	.288E+00	.135E+00	.231E+00	.962E-01
x	.139E+01	.181E+01	.223E+01	.265E+01	.307E+01	.349E+01 .391E+01
g(x)	.916E-01	.504E+00	.687E+00	.321E+00	.549E+00	.229E+00
L	_____		50%	_____		R
	.223E+01			.279E+01		
L	_____		60%	_____		R
	.213E+01			.288E+01		
L	_____		70%	_____		R
	.203E+01			.339E+01		
L	_____		80%	_____		R
	.193E+01			.348E+01		
L	_____		90%	_____		R
	.183E+01			.369E+		

Акты внедрения результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «КОНКОРД»

 Романенко А.Г.
«10» февраля 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Зайкина Руслана Григорьевича на тему: «Оценка уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге чрезвычайных ситуаций» по специальности 3.2.6. – «Безопасность в чрезвычайных ситуациях» в практическую деятельность коммерческой организации ООО «Конкорд».

Комиссия в составе:

Главного инженера, Еничева Дениса Вадимовича

Членов комиссии:

Инженера, Невзорова Эдуарда Германовича

Инженера, Очнева Кирилла Юрьевича

Составила настоящий акт о том, что научный результат диссертационного исследования Зайкина Р.Г., а именно разработанная система избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв внедрена в практическую деятельность коммерческой организации ООО «Конкорд».

Разработанная система избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения почв, отличается от известных возможностью учета фоновое уровня содержания органических веществ в почвах. Обосновано, что для проведения мониторинга загрязнения почв и установления признаков ЧС, целесообразно использовать систему аналитических методов, с обработкой их результатов с помощью вероятностно-статистических методов.

Комиссия подтверждает, что полученный Зайкиным Р.Г. результат диссертационного исследования - метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов нефтегазодобывающей промышленности при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов используются ООО «Конкорд» при планировании и проведении работ по бурению вблизи нефтехранилищ различного типа.

Использование разработанного Зайкиным Р.Г. метода позволяет классифицировать почвы по степени нефтяного загрязнения, принимать своевременные меры по предотвращению загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами, выявлять ЧС, обусловленные их аварийными разливами.

Применение представленной системы оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге ЧС, включающей метод оценки уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге и прогнозировании ЧС, возникающих на территории объектов нефтегазодобывающей промышленности при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов, дает возможность совершенствования методов наблюдений, обработки данных, анализа ситуаций и прогнозирования ЧС.

Председатель Комиссии

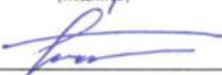

(подпись)

Еничев Д.В.
(ФИО)

Члены Комиссии

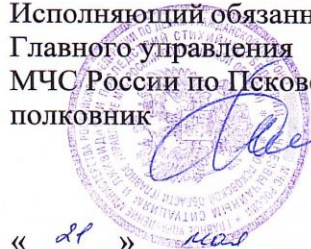

(подпись)

Невзоров Э.Г.
(ФИО)


(подпись)

Очнев К.Ю.
(ФИО)

УТВЕРЖДАЮ
Исполняющий обязанности начальника
Главного управления
МЧС России по Псковской области
полковник



Е.С.Сычев

« 28 » _____ 2025 г.

АКТ

**о внедрении результатов диссертационного исследования Зайкина Руслана Григорьевича на тему: «Оценка уровня нефтяного загрязнения почв при мониторинге чрезвычайных ситуаций»
в практическую деятельность**

Главного управления Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий по Псковской области»

Комиссия в составе:

председателя комиссии – заместителя начальника Главного управления МЧС России по Псковской области (по ГПС) – начальника управления организации пожаротушения и проведения аварийно-спасательных работ, полковника внутренней службы Никулина Андрея Михайловича;

членов комиссии – заместителя начальника Главного управления МЧС России по Псковской области (по защите, мониторингу и предупреждению ЧС) – начальника управления гражданской защиты, полковника Кириллова Андрея Валентиновича, заместителя начальника Главного управления МЧС России по Псковской области (по антикризисному управлению), полковника внутренней службы Бугаева Артура Станиславовича, начальника центра управления в кризисных ситуациях Главного управления МЧС России по Псковской области, подполковника внутренней службы Ласточкина Андрея Александровича, начальника службы пожаротушения федеральной противопожарной службы государственной противопожарной службы Главного управления МЧС России по Псковской области, подполковника Гараничева Михаила Вадимовича,

настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Зайкина Руслана Григорьевича внедрены в практическую деятельность Главного управления МЧС России по Псковской области,

а именно:

методика избирательного обнаружения техногенного нефтяного загрязнения на фоне органических веществ, содержащихся в почвах, при мониторинге ЧС;

регрессионные зависимости, связывающие результаты, получаемые при изучении нефтяного загрязнения почв методами ИК-спектроскопии и молекулярной люминесценции,

применяются в практической деятельности, направленной на предотвращение чрезвычайных ситуаций (ЧС), связанных с разливами нефти и нефтепродуктов, расследование причин и условий их возникновения, разработку мер обеспечения безопасности.

Использование указанных результатов позволяет сократить время на обследование территорий, упростить оценку уровня загрязнения почв при разливах нефти и нефтепродуктов. Возможность установления фоновых уровней содержания органических веществ повышает точность при определении концентраций нефтепродуктов в почве.

Результаты научных исследований, полученные Зайкиным Русланом Григорьевичем, позволят принимать своевременные решения, направленные на предотвращение, локализацию и ликвидацию ЧС, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов.

Председатель комиссии:

Заместитель начальника Главного управления
МЧС России по Псковской области (по ГПС) –
начальник УОПТ и ПАСР
полковник внутренней службы

Никулин Андрей Михайлович

Члены комиссии:

Заместитель начальника Главного управления
МЧС России по Псковской области
(по защите, мониторингу и предупреждению ЧС) –
начальник управления гражданской защиты
полковник

Кириллов Андрей Валентинович

Заместитель начальника Главного управления
МЧС России по Псковской области
(по антикризисному управлению)
полковник внутренней службы

Бугаев Артур Станиславович

Начальник ЦУКС Главного управления
МЧС России по Псковской области
подполковник внутренней службы

Ласточкин Андрей Александрович

Начальник СПТ ФПС ГПС
Главного управления
МЧС России по Псковской области
подполковник внутренней службы

Гараничев Михаил Вадимович