

А.С. Нерубенко¹, С.В. Шаронов¹, Э.А. Ожегов²
(¹Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,
²Уральский институт ГПС МЧС России; e-mail: tema1596@mail.ru)

МОНИТОРИНГ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКИ ОБЪЕКТА ХРАНЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Предложена методика обработки результатов наблюдений за нефтяным загрязнением на объектах нефтегазового комплекса.

Ключевые слова: мониторинг чрезвычайных ситуаций, нефтяное загрязнение.

A.S. Nerubenko, S.V. Sharapov, E.A. Odjegov

MONITORING OF POLLUTION INDUSTRIAL PLATFORMS OF STORAGE AND DISTRIBUTION OF OIL PRODUCTS BY OIL

The technique of processing results of monitoring oil pollution on objects of oil and gas complex is offered.

Key words: monitoring of emergency situations, oil pollution, normal distribution, logistic regression.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 22 июня 2016 г.

Изучение нефтяного загрязнения природных сред должно вестись с позиций системного подхода, подразумевающего представление совокупности материального объекта носителя и инородного нефтепродукта в качестве целостной системы, включающей и органические вещества нефтяного типа, изначально содержащиеся в природном объекте [1]. При принятии управляющих решений должны применяться как детерминированные, так и стохастические методы [2, 3]. Установление общего уровня нефтяного загрязнения природной среды должно являться лишь стартовым этапом системы мониторинга. Не меньшее значение имеет система обработки аналитических данных, которая должна вестись с использованием методов математической статистики.

Особенное место в системе мониторинга окружающей среды должно занимать изучение почвенного покрова, поскольку почвы, как депонирующий элемент любой экосистемы, накапливают и сохраняют в своем составе загрязнители в течение длительного периода [4]. Химический состав почв способен давать суммарную долговременную характеристику состояния экосистемы.

В качестве арбитражного метода анализа содержания нефтепродуктов в почвах принят метод инфракрасной спектроскопии [5]. В этом методе в качестве экстрагента используется тетрахлорметан, а общее количество *экстрагируемых органических соединений (ЭОС_{тхм})* определяется косвенным путём по сигналу ИК спектра. Затем смолистые компоненты отделяют на колонках с окисью алюминия и определяют содержание *нефтепродуктов (НП)*, примерно соответствующее сумме углеводов.

Вторым скрининговым методом является анализ группового состава экстрагируемых органических соединений природных объектов способом вытеснительной колоночной хроматографии [6, 7], включающим экстракцию **хлороформом** и разделение выделенного экстракта на пять аналитических групп. В методике колоночной хроматографии количество **экстрагируемых органических соединений** ($\text{ЭОС}_{\text{хл}}$) определяется гравиметрическим способом. Содержание алифатических структур оценивается по выходу фракции насыщенных (**метано-нафтеновых**) **углеводородов** (**МНУВ**). Определяется также **общий выход углеводородов** ($\Sigma\text{УВ}$). В задачу проведённого авторами исследования входила оценка сопоставимости результатов анализа нефтяного загрязнения в образцах почвенных отложений с результатами анализов тех же образцов арбитражным ИК-спектроскопическим методом. Результаты сравнения количества и состава нефтяного загрязнения двумя методами приведено в табл. 1.

Таблица 1

Общая характеристика образцов почв ЗАО "ТЭК Шереметьево" по содержанию в них нефтяного загрязнения, определённого методами ИК-спектроскопии и колоночной хроматографии

| | Абсолютное содержание | | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|----------|--------------------------------------|-----------|-------------------------------|
| | $\text{ЭОС}_{\text{ТХМ}}, \text{ppm}$ | НП, ppm | $\text{ЭОС}_{\text{хл}}, \text{ppm}$ | МНУВ, ppm | $\Sigma\text{УВ}, \text{ppm}$ |
| Диапазон концентраций | 20-42400 | 10-36800 | 70-51000 | 5-30600 | 10-39300 |
| Среднее значение | 6110 | 5320 | 7380 | 4560 | 5570 |

Результаты линейной корреляции между параметрами валового содержания и группового состава нефтепродуктов, полученными двумя рассмотренными методами, показывают наличие корреляционной зависимости между валовым содержанием извлекаемых (экстрагируемых) органических соединений, определяемым двумя примененными методиками. Хорошая положительная корреляция имеется между валовыми показателями содержания органических соединений во всех сериях образцов ($r = 0,7-1,0$).

В то же время количество $\text{ЭОС}_{\text{хл}}$ всегда больше количества $\text{ЭОС}_{\text{ТХМ}}$. Дело в том, что применяемый для экстракции хлороформ, как полярный растворитель, извлекает гораздо более широкий спектр компонентов, чем при арбитражном определении нефтепродуктов. Количество собственно углеводородов (нефтепродуктов) оказывается при этом определении также несколько выше, чем при суммарных методах анализа, за счёт того, что хлороформ, способный растворять асфальтены, "распечатывает" природные мицеллы и вносит дополнительную порцию углеводородов в пробу (в среднем, на 30 % больше, чем при определении арбитражным методом, использующим экстракцию тетрахлорметаном) [8].

В относительно чистых образцах соотношение между $\text{ЭОС}_{\text{хл}}$ и $\text{ЭОС}_{\text{ТХМ}}$, как правило, невысоко. В сильно загрязнённых образцах количество $\text{ЭОС}_{\text{хл}}$ в несколько раз превышает $\text{ЭОС}_{\text{ТХМ}}$. Ориентировочно можно считать, что в диа-

пазоне концентраций, превышающих 9-10 тыс. ppm преобладание ЭОС_{хл} над ЭОС_{тхм} становится более 5. Поскольку в рассматриваемых примерах валовое содержание нефтепродуктов, определяемое методом ИК-спектроскопии, сравнивается с методом прямых измерений (весовым анализом), можно считать, что метод ИКС дает заниженные результаты при высоких уровнях загрязнения почвенного слоя.

В образцах почв, отобранных на изученном объекте (участок ЦЗС аэропорта "Шереметьево") наблюдаются высокие значения коэффициентов линейной корреляции между содержанием нефтепродуктов и содержанием МНУВ, а также между содержанием нефтепродуктов и суммой углеводов. Определение этих компонентов, может вестись независимо и параллельно обоими рассматриваемыми методами.

В связи с тем, что диапазон значений содержания экстрагируемых соединений в изученных образцах очень велик и составляет от 70 до 51000, дальнейшую статистическую обработку результатов проводили по значениям десятичных логарифмов содержания нефтепродуктов. В этом случае интервал между минимальным и максимальными значениями десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений укладывался в диапазон от 1,85 до 4,71. На рис. 1 приводится диаграмма этих значений по 46 изученным образцам.

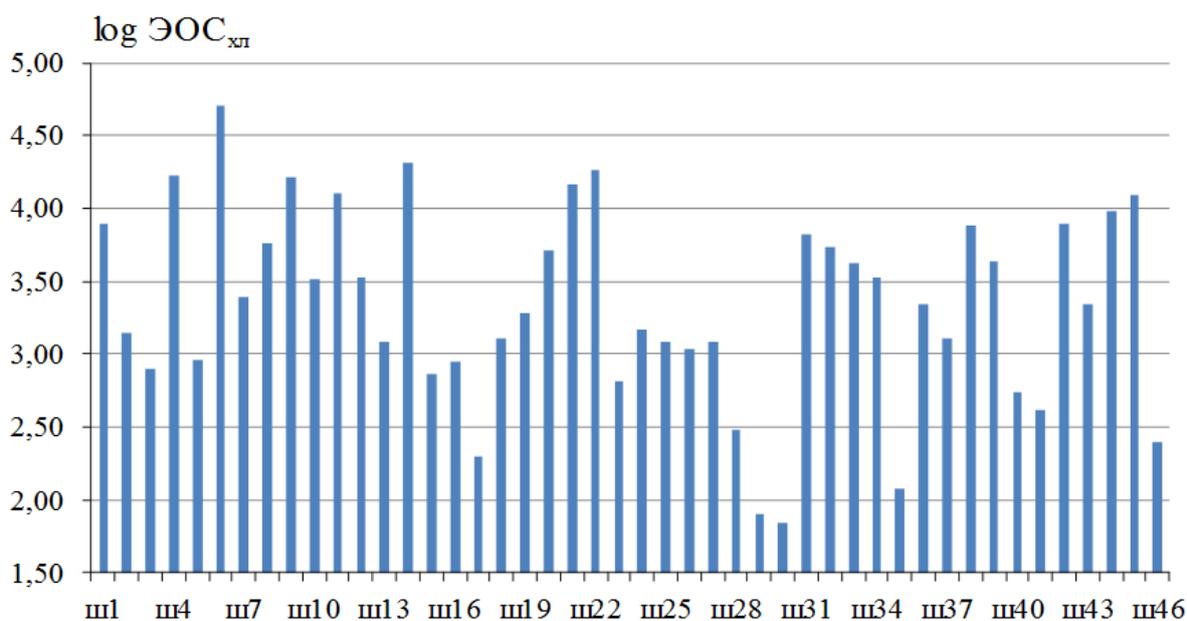


Рис. 1. Значения десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в образцах почв ЗАО "ТЗК Шереметьево"

Затем интервал между минимальным и максимальным значениями десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений был разбит на равные участки шириной 0,5. Всего было выделено семь таких участков. На рис. 2 приводится гистограмма распределения значений десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в изученных образцах почв по участкам значений с шириной 0,5.

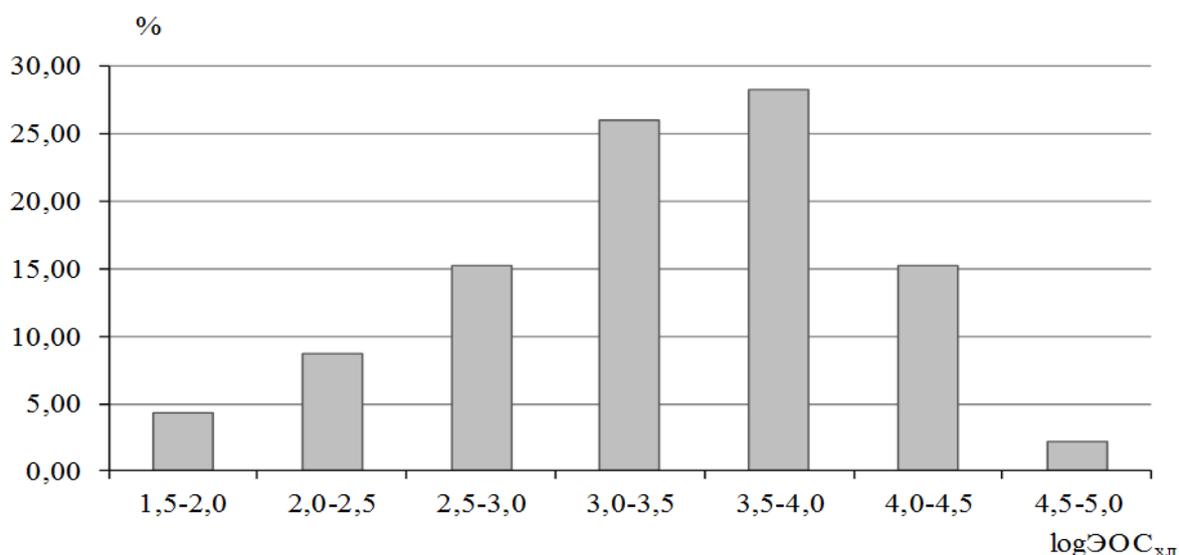


Рис. 2. Гистограмма распределения значений десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в изученных образцах почв по участкам значений десятичных логарифмов с шириной 0,5

Полигон распределения данных значений описывается Гауссовым распределением с достоверностью $R^2 = 0,92$. Функция распределения приведена на рис. 3. Аналитическая зависимость имеет вид, показанный в формуле 1:

$$y = 3,2 + \frac{39,0}{1,2 \cdot \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{x-3,5}{1,2} \right)^2 \right]; \quad (1)$$

$$\sigma = 0,6; \quad H = 26,3.$$

Распределение значений десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в почвах по станциям отбора проб с достоверностью $R^2 = 0,99$ описывается сигмоидальной функцией Больцмана (рис. 4).

Аналитическая зависимость имеет вид, показанный в формуле 2:

$$y = 50,3 - \frac{50,3+0,8}{1 + \exp \frac{x-3,4}{0,5}} \quad (2)$$

На рис. 4 можно выделить участок экспоненциального роста значений десятичного логарифма примерно до 3,0, что соответствует содержаниям экстрагируемых соединений до 1000 ppm. Затем следует участок с практически линейным возрастанием значений десятичного логарифма от 3,0 до 4,0 или с содержанием экстрагируемых соединений от 1000 до 10000 ppm. На этом участке наблюдается перегиб результирующей функции при значениях десятичного логарифма $x = 3,4$. Примерно такие значения анализируемого параметра имеют почвы на станциях отбора 24, 25, 26. Эти значения соответствуют содержанию экстрагируемых соединений 1100-1200 ppm. При самом большом содержании экстрагируемых соединений вновь наблюдается плавный экспоненциальный участок роста десятичного логарифма, начиная примерно от 4,0, или выше 10000 ppm. Аналогичное распределение образцов по содержанию экстрагируемых соединений можно сделать и на полигоне распределения Гаусса. Здесь в интервал значений десятичного логарифма от 3,0 до 4,0 попадает свыше 54 % образцов.

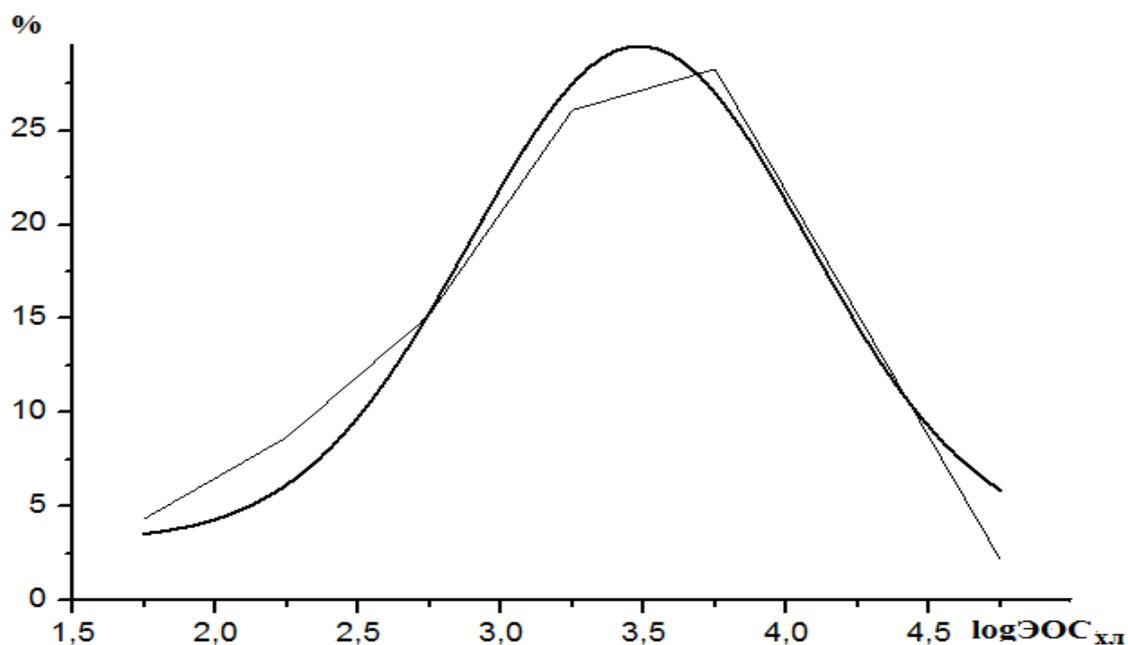


Рис. 3. Полигон распределения значений десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в изученных образцах почв по участкам значений десятичных логарифмов с шириной 0,5

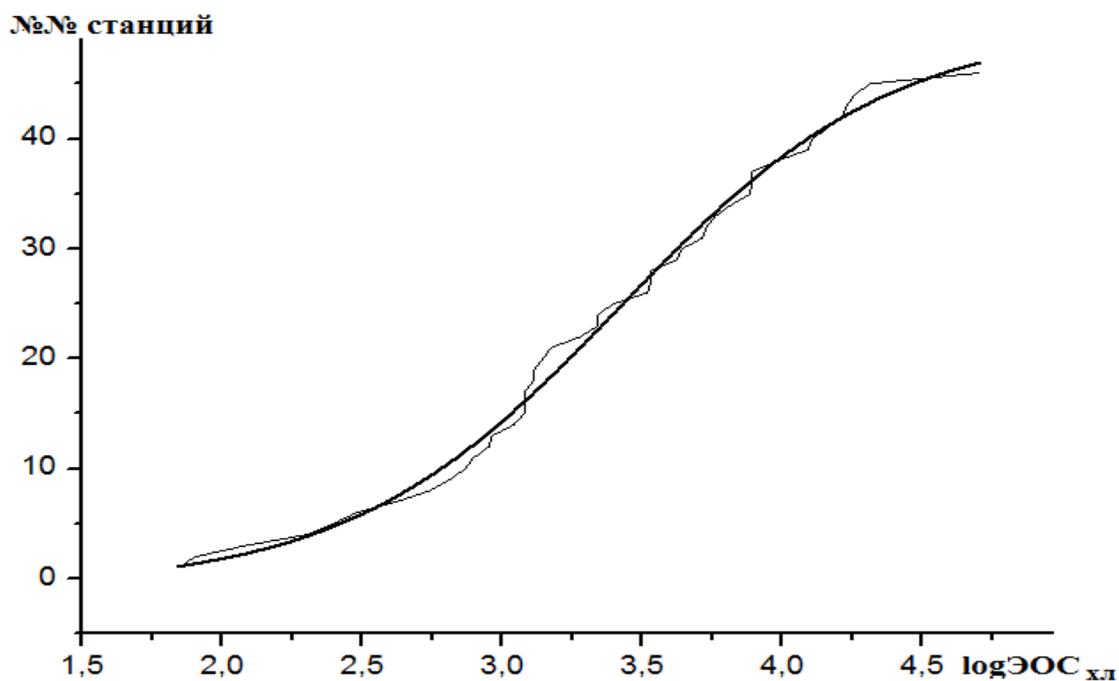


Рис. 4. Распределение значений десятичных логарифмов содержания экстрагируемых соединений в почвах по станциям отбора проб

Таким образом, статистическая обработка результатов анализа содержания нефтепродуктов, проведенная двумя различными способами, даёт схожие результаты. Выделенные интервалы значений содержания экстрагируемых соединений менее 1000 *ppm*, от 1000 до 10000 *ppm* и свыше 10000 *ppm* имеют объективную основу и могут быть использованы для кластеризации образцов.

Литература

1. **Егориков П.Н., Бельшина Ю.Н., Шарапов С.В., Архипов М.И.** Установление индивидуальных характеристик состава нефтепродуктов методами системного анализа // Проблемы управления риском в техносфере. № 1. 2013.
2. **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.
3. **Бардин И.В., Галишев М.А., Моторыгин Ю.Д.** Прогнозирование ситуаций и оптимизация принятия решений по улучшению экологической обстановки в районах с нефтяными загрязнениями на основе конечных цепей Маркова // Проблемы управления рисками в техносфере. 2009. № 1-2 (10).
4. **Фаргиев М.А., Галишев М.А., Щербаков О.В.** Анализ состояния почвенного покрова на объектах нефтегазового комплекса по результатам изучения перераспределения нефтяного загрязнения между сопредельными природными средами // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 3 (27). С. 40-47.
5. **Методика** выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. (Издание 2005 г.).
6. **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. СПб.: ВНИГРИ, 1995. С. 43-44.
7. **Васильева Р.В.** Авторское свидетельство 834503 от 30.05.81.
8. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.